



Diana Costa Silva

ELECTRORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS

Mestrado em Química
Departamento de Química
FCTUC

Junho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Diana Costa Silva

**ELECTORREMEDIAÇÃO DE SOLOS
CONTAMINADOS COM METAIS
PESADOS**

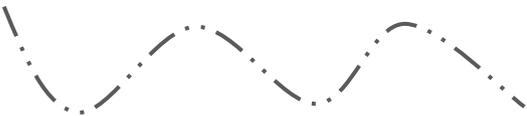
**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de
especialização em Controle de Qualidade e Ambiente**

Dra. Ana Cristina Ribeiro

Dra. Cecília Santos

Junho 2015

Universidade de Coimbra



*“Mondego poço de saudade,
Que marcas para toda a vida,
Desde o caloiro assustado,
Ao doutor que é rasgado em
Despedida”*

Quantunna



Agradecimentos

Desejo agradecer a todos os que contribuíram e me acompanharam durante esta etapa.

À Doutora Ana Cristina Ribeiro por toda a amizade, paciência, apoio, disponibilidade e encorajamento durante este percurso.

À Doutora Cecília Santos por toda amizade, disponibilidade, por acreditar em mim, pelo encorajamento e nunca me deixar desistir, mas principal paciência e sabedoria transmitida, obrigada.

Ao Professor Miguel Estes e à Professora Carmen Teijeiro por me terem recebido no seu laboratório, por me terem apoiado, ensinado e ajudado em tudo o que necessitei.

Ao Professor Victor Lobo por todo o apoio, disponibilidade, por toda a paciência que teve comigo durante este percurso.

Ao Professor José Paixão e ao Doutor Pedro Silva por toda a ajuda na realização deste projeto.

Ao Dr. Luís Veríssimo que sempre me acompanhou, encorajou e apoiou durante toda esta etapa, por toda a amizade, disponibilidade, apoio e ensinamentos.

Um agradecimento especial a todos os meus amigos, à La Família, mas principalmente aos meus companheiros de casa que me apoiaram nesta caminhada, às Fófocas (Daniela, Lara, Laura e Mónica), aos Los Guapos (Daniela, David, Filipe, João e Mónica), aos meus amigos de ERASMUS em Alcalá de Henares, à Quantunna por me ajudar a continuar superar barreiras, ao Tiago e ao Aftaminas por me apoiarem sempre que foi preciso, a toda a minha família de Praxe e todos os colegas e amigos de curso, obrigada a todos vós pelo companheirismo, amizade, paciência e constante encorajamento.

Mas o meu principal agradecimento vai para a minha família, Mãe, Pai e Irmã, por estarem presentes sempre que foi preciso, por acreditarem em mim, por me encorajarem, pela paciência e por nunca me deixarem ficar mal, por compreenderem sempre que não

podia estar tão presente. Obrigada por me fazerem acreditar que tudo é possível, desde que tenhamos coragem e força tudo pode-se realizar. Obrigada!

Aos meus avós, tios e primos por me encorajarem a continuar a perseguir os meus sonhos.

O meu último agradecimento vai para a minha Madrinha Ana e a minha Afilhada Matilde, por me receberem sempre de braços abertos, com todo o carinho e amor, e por me encorajarem a continuar a lutar pelo que quero, obrigada.

A todos, bem hajam.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Sinopsis.....	vii
Capítulo 1	
Introdução.....	1
1.1 Metais tóxicos e as consequências na saúde humana.....	3
1.1.1 Metais pesados.....	4
1.1.2 Cádmio.....	5
1.1.3 Cobre.....	6
1.2 Solo.....	7
1.3 Remediação de áreas contaminadas.....	8
1.4 Fenômenos de transporte de contaminantes.....	9
1.4.1 Eletro-osmose.....	11
1.4.2 Eletromigração.....	13
1.4.3 Difusão.....	15
1.5 Técnicas de Remediação.....	16
1.6 Electrorremediação.....	18
1.7 Electrorremediação de metais pesados.....	20
1.8 Objetivo.....	21
Capítulo 2	
Experimental.....	23
2.1 Procedimento experimental.....	23
2.1.1 Reagentes.....	23
2.1.2 Preparação de soluções.....	24
2.1.3 Equipamento experimental.....	25

Resumo

O crescimento da atividade industrial, juntamente com a eliminação inadequada dos resíduos produzidos pela nossa sociedade e/ou aumento descontrolado destes, está associado ao aparecimento de contaminações por metais pesados (Cd, Cu, Pb e Ni), e por contaminantes orgânicos (especialmente compostos clorados) entre outros, nos solos circundantes.

Os metais pesados, como não são biodegradáveis podem passar para os cursos de água e mais tarde podem vir a causar várias doenças aos seres vivos, na pele, nos pulmões, no sistema digestivo, cancro, entre outras.

Este trabalho apresenta a utilização do método de electrorremediação para solos contaminados por depósitos, como método para eliminar os tais metais pesados. Neste caso, a remoção foi direccionada para a eliminação de cádmio e de cobre, que estão presentes em vários utensílios do dia-a-dia.

No passado, muitos investigadores utilizaram a electrorremediação para a remoção de diferentes substâncias poluentes. No entanto, na maioria dos casos, o objetivo era a viabilidade do método remoção em si, mas não a compreensão dos mecanismos físico-químicos da técnica.

Este trabalho teve como objetivo a construção/instalação/otimização de uma célula eletroquímica, como também a otimização dos diferentes parâmetros experimentais (pH, tensão aplicada entre elétrodos, tipo de eléctrodo, características do solo) utilizados como base para modelar este processo eletroquímico.

Abstract

The growing of the industrial activity, together with the inadequate elimination of the wastes generated by our society and/or the uncontrolled deposits of them, brings contamination, by both heavy metals (mainly Cr, Cu, Pb and Ni) and/or organic pollutants (specially chlorinated compounds) among others, in the neighboring soils.

Heavy metals, which are not biodegradable, can pass to the water-bearing and later to the living beings causing several diseases (skin, lung, digestive, cancer, etc)

This work presents the use of the electrokinetic remediation method for soils affected by contaminated deposits, as a method to eliminate such heavy metals. In particular, it is focused on the cadmium removing which is frequently present in utilities.

In the past, many researchers have been devoted to the use of electrokinetic remediation to remove different pollutant substances. Nevertheless, in most of the cases the objective was the feasibility of the remediation method itself but not the understanding of the physicochemical fundamentals of the technique.

This work goes towards the establishment and optimization of an electrokinetic cell and optimization of the different experimental parameters (pH, electrical field applied, soil characteristics, electrode type) used as base for modeling this electrochemical process.

Sinopsis

La creciente actividad industrial, junto a la inadecuada eliminación de los residuos generados por nuestra sociedad y/o el vertido incontrolado de éstos, lleva asociada la aparición de contaminación, por metales pesados (Cr, Cu, Pb y Ni, principalmente) y/o por contaminantes orgánicos (pesticidas y otros compuestos clorados) entre otros, en los suelos circundantes.

La contaminación por metales pesados, que no son biodegradables, puede extenderse a los cursos de agua y, más tarde, llegar a causar diversas enfermedades a los seres vivos, en la piel, en los pulmones, en el sistema digestivo, entre otros.

Este trabajo hace uso de la electrorremediación de suelos contaminados por depósitos como método para eliminar tales metales pesados. En particular, va dirigido a la eliminación de cadmio y cobre, que están presentes en varios utensilios día a día.

En el pasado, muchas fueron las investigaciones realizadas haciendo uso de la electrorremediación para eliminar diferentes sustancias contaminantes. Sin embargo, en la mayoría de los casos su objetivo estuvo encaminado hacia la viabilidad del propio método electrocinético y no hacia la comprensión de los fundamentos fisicoquímicos de esta técnica.

Este estudio tuvo como objetivo la construcción / instalación / optimización de una celda electroquímica, así como la optimización de los diferentes parámetros experimentales (pH, del campo eléctrico aplicado y tiempo de electrólisis, características del suelo) que sirven de base para la modelización de este proceso electroquímico.

Capítulo 1

Introdução

A população mundial tem vindo a duplicar-se em intervalos cada vez mais curtos, tendo aumentado de 1000 para 6000 milhões de indivíduos nos últimos 200 anos. Como consequência direta, o impacto do ser humano no meio ambiente cresceu numa escala ainda maior [1].

O solo urbano encontra-se sujeito a agressões que resultam das atividades específicas que caracterizam as cidades. O tráfego intenso, as atividades comerciais e a indústria produzem emissões para a atmosfera e descargas de efluentes líquidos que, em última análise, são responsáveis pelo aparecimento no solo de diversos contaminantes [2].

O aumento da atividade industrial, juntamente com a eliminação inadequada dos resíduos produzidos pela nossa sociedade e com o aumento descontrolado destes, tem associado o aparecimento de contaminações por metais pesados (cádmio, crómio, cobre, chumbo e níquel, principalmente) ou por contaminantes orgânicos (pesticidas e outros compostos clorados) entre outros, nos solos circundantes. A contaminação dos aquíferos por metais pesados (que não são biodegradáveis) é uma questão de grande importância para a saúde pública. Os Governos dos países industrializados investem elevadas quantidades de dinheiro para tentar solucionar, ou pelo menos reduzir estes problemas de contaminação, cuja principal dificuldade reside tanto na sua caracterização (devido à complexidade da composição química dos solos), como à avaliação dos riscos que a descontaminação implica. Na última década, um grande número de investigações foi dedicado ao estudo da electroremediação¹ como uma técnica viável, sensível e económica, que pode ser aplicada com êxito na eliminação de diferentes metais pesados em diferentes tipos de solos. Além do mais, sendo uma tecnologia que abrange processos físico-químicos naturais, respeita aspetos tais como, a sustentabilidade e a ética ambiental.

Como já foi referido, uma das formas frequentes de contaminação de solos provém de contaminantes industriais, como consequência do indevido tratamento que muitas vezes

¹ Remediação electrocinética, electrocinese, electrorestauração, descontaminação electroquímica

as empresas dão aos seus resíduos. Dependendo da atividade da indústria em questão, é possível encontrar quantidades importantes de metais pesados e/ou de contaminantes orgânicos nos resíduos industriais [3].

Sabe-se que desde a pré-história que o Homem explora os recursos mineiros com vista à obtenção de matérias-primas que possam satisfazer as suas necessidades. A abertura e fecho de instalações industriais destinadas à produção e tratamento de minérios tem sido ditada maioritariamente por fatores económicos e tecnológicos. O abandono das áreas afetadas pela exploração de recursos minerais foi, frequentemente, efetuada sem os devidos cuidados e constitui uma importante fonte de contaminação antropogénica, suscetível de criar alterações no meio ambiente, desde as mais impercetíveis até às que causam severos impactos sob o meio circundante onde se instalaram.

As zonas de acumulação de desperdícios (escombreiras) das minas abandonadas encontram-se, na maioria dos casos, a céu aberto, estando deste modo expostas a intempéries, o que possibilita a contaminação de águas, sedimentos, solos e vegetação provocada pela dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, nomeadamente metais pesados. O impacto ambiental é especialmente intenso quando o minério é essencialmente constituído por sulfuretos. Estes minerais são particularmente instáveis nas condições prevalentes na superfície-terrestre dando origem a águas ácidas e ricas em metais pesados poluentes integrantes do minério. Como resultado direto, as zonas de escombreira e os solos circundantes permanecem estéreis já que de um modo geral as plantas não conseguem prosperar em solos de elevada acidez e com concentrações anormalmente elevadas de metais. Os sistemas aquáticos são extremamente suscetíveis de ser contaminados pela atividade mineira, uma vez que permitem a solubilização dos metais e atuam como dispersante natural dos contaminantes, incorporando-os nos solos e lixiviando-os total ou parcialmente nas águas subterrâneas, estendendo deste modo o problema. As áreas mineiras inativas ou em situação de abandono podem então conduzir a danos irreparáveis nos ecossistemas, sendo os estudos de impacto ambiental extremamente importantes, na medida em que permitem identificar os riscos inerentes. Segundo os investigadores do Departamento de Química da Universidade de Évora, em Portugal existem mais de 100 áreas mineiras abandonadas e o problema é particularmente importante no Alentejo devido principalmente à Faixa Piritosa Ibérica (FPI), pois os minérios explorados, essencialmente sulfuretos, são instáveis originando águas muito ácidas e libertando metais

potencialmente tóxicos como o chumbo, arsénio, mercúrio, cádmio, antimónio, selénio, etc [4].

Tal como outras atividades industriais e minérios, alguns processos eletroquímicos também provocaram um impacto ambiental em grande escala, especialmente relacionados à emissão de contaminantes para o ar e/ou para cursos de água.

Compensando este panorama negativo, a eletroquímica fornece igualmente ferramentas para estudar, controlar, minimizar e até mesmo tratar resíduos industriais. O estudo e o controlo estão relacionados com as possibilidades oferecidas pela eletroanálise. É ainda possível utilizar técnicas eletroquímicas para reduzir, transformar ou mesmo eliminar resíduos tóxicos [5].

1.1 Metais tóxicos e as consequências na saúde humana

Todas as formas de vida são afetadas pelos metais dependendo quer da dose quer da sua forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento dos organismos, desde as bactérias até ao ser humano, no entanto, por norma são requeridos em baixas concentrações pois podem danificar os sistemas biológicos [6-8]. De entre o total dos 80 metais conhecidos pelo Homem apenas aproximadamente 30 apresentam toxicidade [6,9,10].

O desenvolvimento tecnológico do Homem moderno tem causado além de benefícios e de bem-estar, efeitos adversos de intensidade variável no meio ambiente, comprometendo a qualidade de vida dos organismos que com ele coabitam. Os metais são substâncias que integram naturalmente os ciclos biológicos e geológicos [11]. Na natureza, o fenómeno da erosão provoca a dissolução dos vários componentes do ambiente, por meio da ação física dos vários elementos, como por exemplo o ar ou a água, e estes acabam por fazer chegar os sedimentos (que podem estar constituídos ou contaminados em maior ou menor percentagem por sais metálicos) até aos solos, ar e água, podendo, em resultado da interação com o ecossistema onde estão envolvidos, serem incorporados na cadeia alimentar [11,12].

Os metais pesados, onde se incluem o cádmio, o chumbo e o mercúrio, normalmente, apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos e, quando lançados no meio ambiente, podem ser absorvidos pelos

tecidos animais e vegetais contaminando os ecossistemas terrestres e aquáticos, entrando dessa forma na cadeia alimentar [12-15].

O desconhecimento dos efeitos tóxicos dos metais fez com que durante muito tempo estes fossem considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes. Podem considerar-se exemplos a anúria² e diarreia sanguinolenta, causadas por ingestão de mercúrio. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelos e membranas celulares [8,16,17]. Atualmente, já é possível detetar consequências a médio e a longo prazo ainda que por vezes as relações causa-efeito sejam pouco evidentes. Geralmente, esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos [8,16,18].

1.1.1 Metais pesados

Os metais pesados são quimicamente definidos como um grupo de elementos situados entre o cobre (Cu) e o chumbo (Pb) na tabela periódica. Estes metais são quimicamente muito reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de os eliminar de forma rápida e eficaz [16].

Este tipo de metais tende a formar óxidos metálicos quando ligados ao oxigénio e sulfatos quando ligados ao enxofre. Ao nível do nosso corpo humano existem abundantemente este tipo de compostos para os quais os metais pesados apresentam afinidade. No nosso organismo, o enxofre desempenha um papel importante ao nível da estrutura das moléculas garantindo, entre outras funções, a estrutura tridimensional das proteínas. Em contacto com um metal pesado ocorre um outro tipo de conjugação, levando assim à alteração da estrutura da proteína, o que no caso específico de uma enzima poderá conduzir à redução parcial ou total da sua atividade [16,18].

No entanto, nem todos os metais são prejudiciais ao organismo. Existem determinadas proporções que são essenciais para os sistemas biológicos. Estas doses são tão pequenas que se designam por micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do

² Débito urinário inferior a 50 mL em 24h

cobalto e do ferro. Assim os metais podem ser classificados em: (i) elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio; (ii) micro-contaminantes ambientais: arsénio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungsténio; (iii) elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: crómio, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel [19].

O chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração. Estes são os metais pesados que através dos alimentos, incluindo a água de consumo, mais têm contribuído para os casos de intoxicação prolongada ou crónica. A ingestão de proteínas animais, essencialmente peixe, significa um risco acrescido de contaminação, visto que a probabilidade destes terem acumulado produtos nocivos ao longo da sua vida é bem maior do que a de encontrar produtos vegetais nas mesmas condições. O consumo habitual de água e de alimentos - como peixes de água doce ou do mar - contaminados com metais pesados coloca em risco a saúde. As populações que moram nas imediações de fábricas de baterias, indústrias navais, siderúrgicas e metalúrgicas, são aquelas que correm maior risco de contaminação [6-11,18,20].

1.1.2 Cádmio

O cádmio foi descoberto em 1817 [21] e rapidamente passou a ser um metal importantíssimo ao nível industrial, sendo atualmente muito usado na produção de baterias, tintas e plásticos. O cádmio aparece na natureza quase sempre associado ao zinco, cobre e chumbo em proporções que variam de 1:100 a 1:1000. É um metal que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amónio. Quando queimado ou aquecido, produz o óxido de cádmio sob a forma de pó branco e amorfo ou então forma cristais de cor vermelha. No entanto, o cádmio e o óxido de cádmio são insolúveis em água [6,8,10,20,22].

O cádmio é usado no fabrico de ligas. A electromoldagem é um dos processos industriais que mais utiliza o cádmio portanto a exposição ocupacional do homem a este metal, mesmo cumprindo todas as regras de segurança, no fabrico de ligas, varetas para soldagens, baterias, produção de tubos para televisões, pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, fotografia, etc, acarreta riscos [8-10,22].

A contaminação dos solos pode ocorrer pela precipitação e deposição do cádmio presente na atmosfera. Outras formas de contaminação do solo ocorrem através dos resíduos do fabrico de cimento, da queima de combustíveis fósseis e lixo urbano e de sedimentos de esgotos [11,13,23].

Na agricultura, a utilização de fertilizantes fosfatados são uma fonte direta de contaminação com cádmio. Sabe-se que a captação de cádmio pelas plantas é maior quanto menor o pH do solo. A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada, não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na produção de bebidas e na preparação de alimentos. A água potável possui baixos teores de cádmio (cerca de 1 mg/L) [9,13,15,23].

O cádmio entra no organismo essencialmente por duas vias: a inalatória e a digestiva. A via inalatória ocorre essencialmente em ambiente industrial, a quantidade de cádmio absorvido por essa via depende de alguns fatores: (i) do tamanho, da forma química e da solubilidade das partículas retidas; (ii) da quantidade do metal depositada e (iii) do mecanismo de depuração. Também associado à via respiratória surge o cádmio proveniente dos cigarros. Existem estudos que indicam que um indivíduo que fume 20 cigarros por dia faz uma inalação diária de 4 µg de cádmio. Cada cigarro contém 0.8 a 2 µg de cádmio sendo aproximadamente 25 % a 45% absorvido por inalação aquando do seu consumo [8,9,24].

A exposição ao cádmio por via digestiva está naturalmente associada a ingestão de alimentos, em particular ostras, mariscos e plantas cuja contaminação pode atingir valores entre os 100 e os 1000 µg/kg. A carne, o peixe e os frutos podem conter entre 1 a 50 µg/kg, enquanto as sementes entre 10 a 150 µg/kg de cádmio [9,25,26].

1.1.3 Cobre

O cobre, elemento químico de símbolo Cu, de número atómico 29 e com peso molecular de 63.5 g.mol⁻¹, é um metal de transição que pertence ao grupo 11 da Tabela Periódica. Este elemento é um dos metais industrialmente mais importantes, apresenta coloração avermelhada, é maneável e bom condutor de eletricidade. Conhecido desde a antiguidade é utilizado, atualmente, para a produção de materiais condutores de eletricidade (fios e cabos), e em ligas metálicas como o latão.

Presume-se que o cobre tenha sido o primeiro material a ser utilizado pelo homem, possivelmente não só pelo seu aspeto atrativo, mas também pelo facto de ser um material ainda mais resistente à corrosão do que o ferro e, por ser um dos metais que pode ser encontrado na natureza na forma metálica, sendo assim facilmente extraído dos jazidos [27].

Para o ser humano, todo o cobre que não se encontra ligado a uma proteína é tóxico. O consumo de quantidades relativamente pequenas de cobre livre pode provocar náuseas e vômitos. Os alimentos ácidos ou as bebidas que estão em contacto prolongado com recipientes, tubos ou válvulas de cobre podem estar contaminados com quantidades pequenas deste metal. A ingestão involuntária de grandes quantidades de sais de cobre não ligados a proteínas, ou a utilização de compressas saturadas com uma solução de sal de cobre para curar grandes zonas de pele queimada, pode levar a uma absorção de uma quantidade suficiente elevada para causar lesão dos rins, inibir a produção de urina e causar anemia devido à destruição de glóbulos vermelhos (hemólise).

A intoxicação com cobre é crónica e o tratamento é feito com penicilina, que adere ao mineral e favorece a sua excreção, sendo este um exemplo de terapia de quelação. É necessário manter o tratamento continuado durante toda a vida para garantir a sobrevivência [28].

1.2 Solo

O solo é composto por um sistema de partículas sólidas, que é diretamente dependente da composição química da rocha de origem, e seus poros são preenchidos por microrganismos, ar e/ou água (com ou sem dissolução de matéria), sendo assim caracterizado como um sistema multifásico [29]. O transporte dos poluentes no solo ocorre através dos meios fluidos (ar e água), tratando-se de um processo de elevada complexidade, pois engloba vários fenómenos, sendo os principais deles: a advecção, a dispersão hidrodinâmica, a difusão, as reações químicas (do próprio soluto e entre o soluto e os sólidos) [30].

A advecção consiste no transporte do soluto através de um fluido em movimento onde os poluentes se movem na direção das linhas de fluxo com velocidade igual a velocidade média do fluido, mantendo-se constante a concentração da solução.

A dispersão mecânica consiste no espalhamento do soluto através de um fluido em movimento dentro de um meio poroso, podendo ser dividida numa componente longitudinal e noutra transversal à direção do fluxo.

A difusão é causada por uma diferença de potencial químico, que resulta na migração do soluto de regiões de maior concentração para as de menor concentração, e ocorre mesmo na ausência de qualquer movimento hidrodinâmico da solução. Esta uniformização é muito lenta e até meados da década de 80 era considerada desprezável em problemas ambientais.

O transporte dispersivo hidrodinâmico é a união dos mecanismos citados acima que espalham o contaminante: a difusão e a dispersão mecânica, estes fenómenos uniformizam as concentrações dos solutos.

1.3 Remediação de áreas contaminadas

Os conceitos de poluição e contaminação são muitas vezes considerados sinónimos, mas são diferentes. A poluição é qualquer tipo de alteração ecológica, ou seja, alteração na relação entre os seres vivos, provocada pelo ser humano que prejudique, direta ou indiretamente a nossa vida ou o nosso bem-estar, e/ou cause danos aos recursos naturais e impedimentos a atividades económicas [31]. Já a contaminação é a presença de substâncias químicas no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico. Segundo o Decreto-Lei n.º 127/2013 de 30 de Agosto do Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, que estabelece o Regime de Emissões Industriais aplicável à Prevenção e ao Controlo Integrados da Poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, transpondo a Diretiva n.º 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010, relativa às emissões industriais (Prevenção e Controlo Integrados da Poluição), para evitar este tipo de cenários existem várias restrições, como estabelecimento das condições de licenciamento para a descarga, armazenagem, deposição ou injeção no solo de águas residuais. Resumidamente, poluição é um fenómeno que diz respeito às alterações negativas de um ecossistema, enquanto a contaminação diz respeito apenas aos efeitos adversos na saúde do homem.

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 que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções.

Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo e as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e provocando impacto negativo e/ou risco sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou nos seus arredores.

A remediação de áreas contaminadas é a aplicação de uma técnica ou conjunto de técnicas numa área contaminada, visando a remoção ou contenção dos contaminantes presentes, de modo a possibilitar a sua reutilização, com limites aceitáveis de riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Um processo ideal de remediação de um determinado subsolo contaminado deve: retirar todos os contaminantes do solo e evitar a sua migração, levar a percentagem de contaminação do ambiente a índices aceitáveis e produzir um efluente limpo.

1.4 Fenómenos de transporte de contaminantes

A electrorremediação é definida como o transporte físico-químico de partículas carregadas que resulta da aplicação de um potencial elétrico sobre os fluidos em meio poroso [32]. Os vários mecanismos de transporte de espécies no interior de um campo elétrico têm sido usados para efetuar a remediação de solos contaminados, funcionando por exemplo, como meio para a injeção de microrganismos e nutrientes na biorremediação e extração de contaminantes.

Inicialmente a utilização da electrorremediação estava relacionada apenas a extração de metais pesados do solo. Atualmente, vários estudos em ambiente laboratorial comprovam

a aplicabilidade da electrorremediação também para a remoção de compostos orgânicos, ou como técnica auxiliar na otimização da biodegradação destes compostos [33].

As técnicas electrocinéticas baseiam-se na aplicação *in-situ* de um campo eléctrico entre eléctrodos para extração e migração dos contaminantes por mecanismos de transporte electrocinético. Esse campo eléctrico gera processos de transporte de iões, fluido dos poros e partículas electricamente carregadas em direcção aos eléctrodos, promovendo a extração de contaminantes do solo. Os fenómenos electrocinéticos ocorrem nos solos porque os fluidos intersticiais são capazes de conduzir corrente eléctrica [33].

As partículas de argila possuem na sua superfície carga eléctrica negativa, a qual as influencia e controla. O sistema *partícula de argila – água – electrólito* é constituído por três diferentes zonas: a partícula de argila com carga negativa na sua superfície, a água intersticial com presença de iões com carga positiva e a água livre com carga neutra [34]. Visto que as partículas de argila possuem carga eléctrica predominantemente negativa na sua superfície, alguns iões de carga positiva que se encontram dissociados na água intersticial tendem a permanecer na vizinhança desta superfície, atraídos pelo campo eléctrico formado. As forças de difusão tendem a trazer estes catiões de volta à solução em equilíbrio, onde a sua concentração é menor. Com a ação conjunta destas duas forças opostas, a distribuição espacial dos catiões é estabelecida numa "camada difusa", na qual a concentração de catiões aumenta em direcção à superfície [35].

A figura 1.1 representa a distribuição de iões adjacentes a superfície da argila de acordo com a teoria da dupla camada difusa.

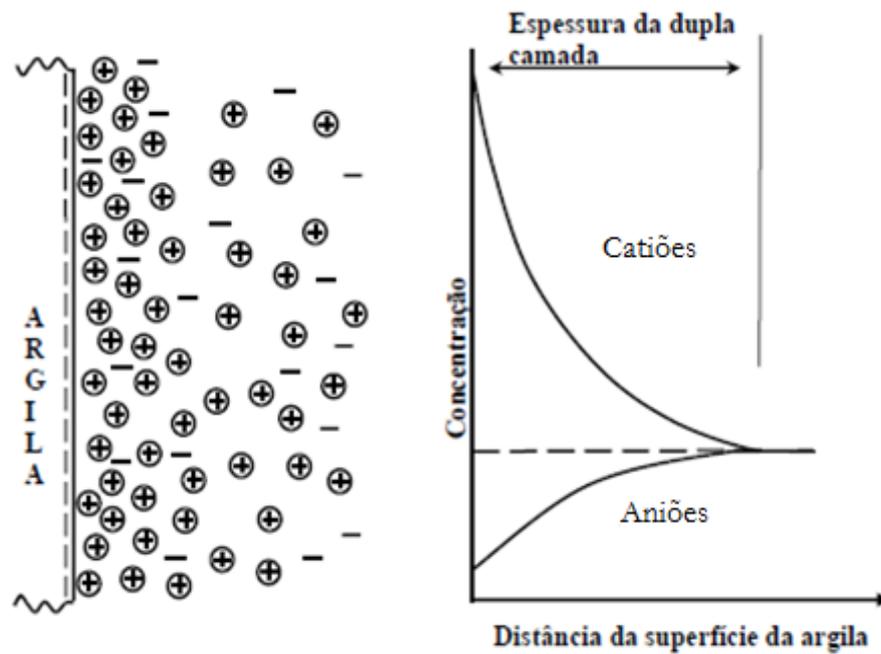


Figura 1.1: Distribuição de íons adjacentes a superfície da argila (adaptada de Mitchel, 1993) [36].

Existem diferentes fenômenos eletrocinéticos que acontecem quando se aplica um campo elétrico em solos finos devido à presença da dupla camada difusa. Estes fenômenos eletrocinéticos são: eletro-osmose, eletromigração e eletroforese.

1.4.1 Eletro-osmose

A eletro-osmose é o fenômeno de fluxo hidráulico provocado por um campo elétrico. Ao aplicar um potencial elétrico a uma massa de solo saturado ou parcialmente saturado, um sistema de forças elétricas opostas é simultaneamente criado. Os aniões na camada irão movimentar-se no sentido do ânodo e os cations são atraídos para o cátodo. Com a migração dos íons é carregada também a sua água intersticial em direção ao cátodo. Para uma porção de massa de solo, a movimentação das partículas do solo é restringida, porém a água intersticial fica livre para se mover. Ou seja, os íons carregam suas águas de hidratação exercendo um arraste viscoso na água em redor. Ocorre, então, o fluxo de água conhecido como eletro-osmose. Como existem mais cations do que aniões livres nas

proximidades das partículas do solo, esse fluxo tende a ocorrer no sentido ânodo-cátodo [34].

A figura 1.2 mostra um esquema do processo de eletro-osmose.

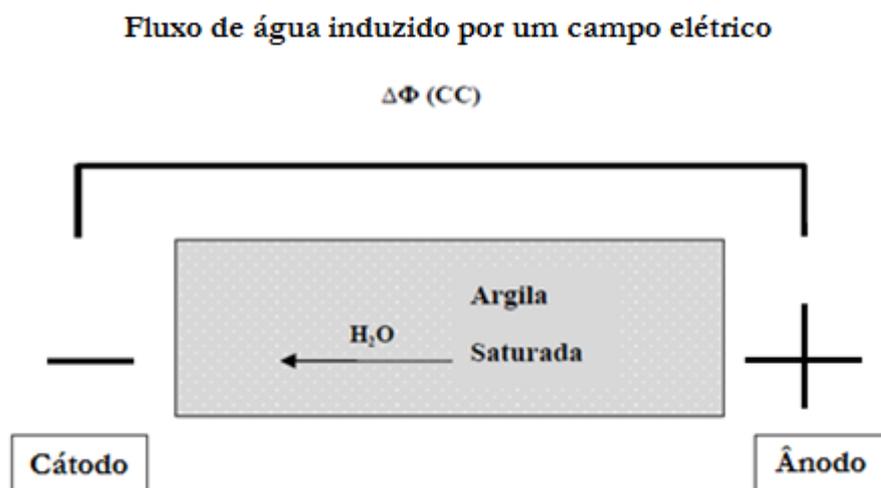


Figura 1.2: Representação esquemática da eletro-osmose (adaptada de Mitchel, 1993) [36].

As taxas de fluxo eletro-osmótico através do solo podem ser descritas em termos análogos à lei de Darcy para o fluxo hidráulico [36]. Sendo assim, a taxa de fluxo eletro-osmótico q_A é dada por:

$$q_A = -k_e EA \quad (1.1)$$

em que k_e é o coeficiente de permeabilidade eletro-osmótica (ou condutibilidade), o E é a força do campo elétrico ou gradiente potencial negativo, e A a área do “corte” transversal na direção do fluxo [37,38].

1.4.2 Eletromigração

O fenómeno de eletromigração corresponde à migração de iões, ou seja, ao transporte iónico no fluido intersticial responsável pelas correntes elétricas, este transporte ocorre no sentido do eléctrodo oposto à polaridade do ião.

Assim sendo, os iões negativos são transportados para o eléctrodo de carga positiva (ânodo) e os iões positivos para o eléctrodo de carga negativa (cátodo), sendo separados de acordo com a sua carga. Como consequência deste movimento o fluxo eletro-osmótico, gerado pelo fenómeno da eletro-osmose anteriormente descrito, aumenta a migração de certos iões retardando a de outros (com carga oposta) [34].

A Figura 1.3 é a representação esquemática do fenómeno de eletromigração.

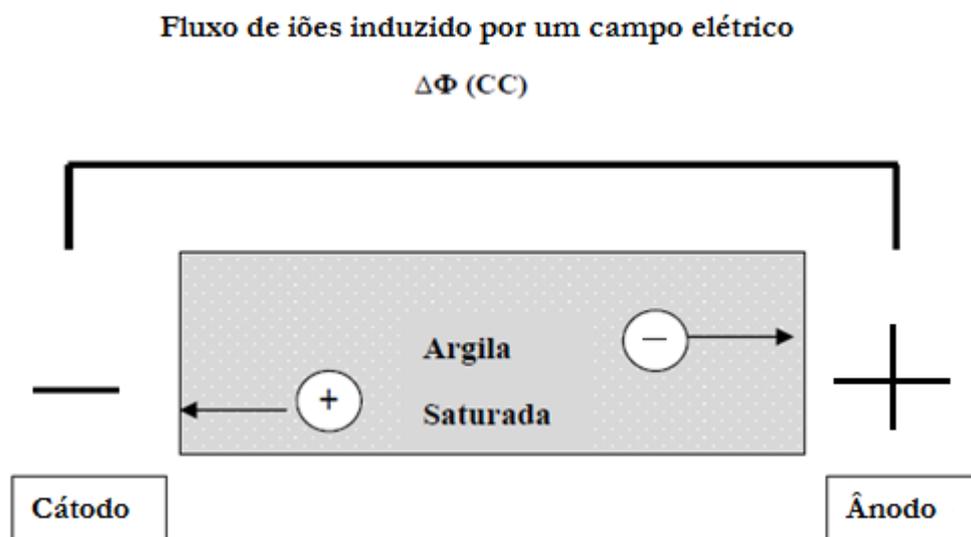


Figura 1.3: Representação esquemática da eletromigração (adaptada de Mitchel, 1993) [36].

A equação base para descrever a eletromigração de iões através de um capilar é

$$u_m = vE \quad (1.2)$$

onde u_m é a velocidade de um ião e v a mobilidade iónica [39]. As mobilidades iónicas típicas do solo são cerca de $3 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (exceto para H^+ ou OH^- , que têm

mobilidades numa ordem de magnitude maior). A mobilidade iónica está relacionada com a condutibilidade elétrica da solução e, portanto, é afetada pela concentração, carga iónica e temperatura. As principais influências sobre a eletromigração durante a electroremediação são a intensidade do campo (como também acontece na eletro-osmose), a concentração iónica, e as espécies iónicas carregadas presentes.

1.4.2.1 Eletroforese

Este fenómeno observa-se quando existem partículas com carga elétrica, de modo, que os contaminantes que se encontram ligados a estas partículas em suspensão podem ser transportados pelo campo elétrico. As partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente por um dos elétrodos e repelidas pelo outro. No caso particular de as espécies carregadas serem iões, este fenómeno é designado eletromigração (descrito anteriormente).

A figura 1.4 mostra uma representação esquemática do processo de eletroforese.

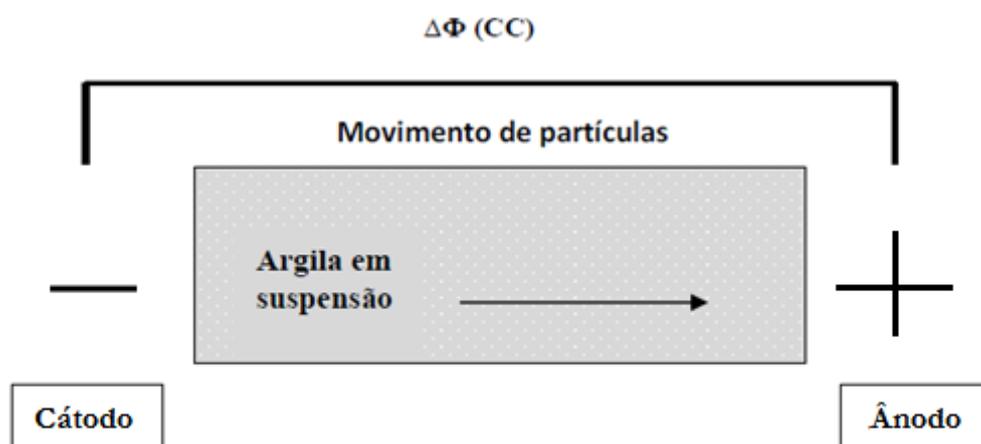


Figura 1.4: Representação esquemática da eletroforese (adaptada de Mitchel, 1993) [36].

Em solos contaminados com metais, a eletromigração tem um impacto maior que a eletro-osmose, já que, para que um metal seja transportado pelo fenómeno de eletromigração deve estar em solução e ter carga elétrica, a qual não deve mudar enquanto migra para um dos elétrodos [40].

1.4.3 Difusão

A eletro-osmose e a eletromigração não são os únicos meios de transporte de contaminantes. Dado que são desenvolvidos gradientes de concentração, em consequência dos processos anteriormente referidos, a difusão de íões é um fenómeno que se torna significativo especialmente nas zonas do solo próximo dos eléctrodos [39,41,42]. O aumento da velocidade de fluxo do fluido perto do cátodo pode ser também uma consequência da osmose química resultante da alta concentração de íões OH^- aí produzidos. Assim, as medições do chamado fluxo eletro-osmótico muitas vezes não distinguem entre eletro-osmose e osmose química.

A utilização da técnica de electrorremediação *in-situ* pode ser feita pela aplicação de uma corrente eléctrica contínua de baixa amperagem ou através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) de baixa voltagem. Estes parâmetros podem ser fixados a partir da instalação de eléctrodos (em poços) na região do solo contaminada. Quando este sistema é acionado os contaminantes migram por efeito dos fenómenos anteriormente descritos, acumulando-se em redor dos eléctrodos de carga oposta. No final do processo de remediação os elementos são retirados dos poços para seu posterior tratamento.

Na figura 1.5 representa-se um esquema da configuração da técnica de electrorremediação.

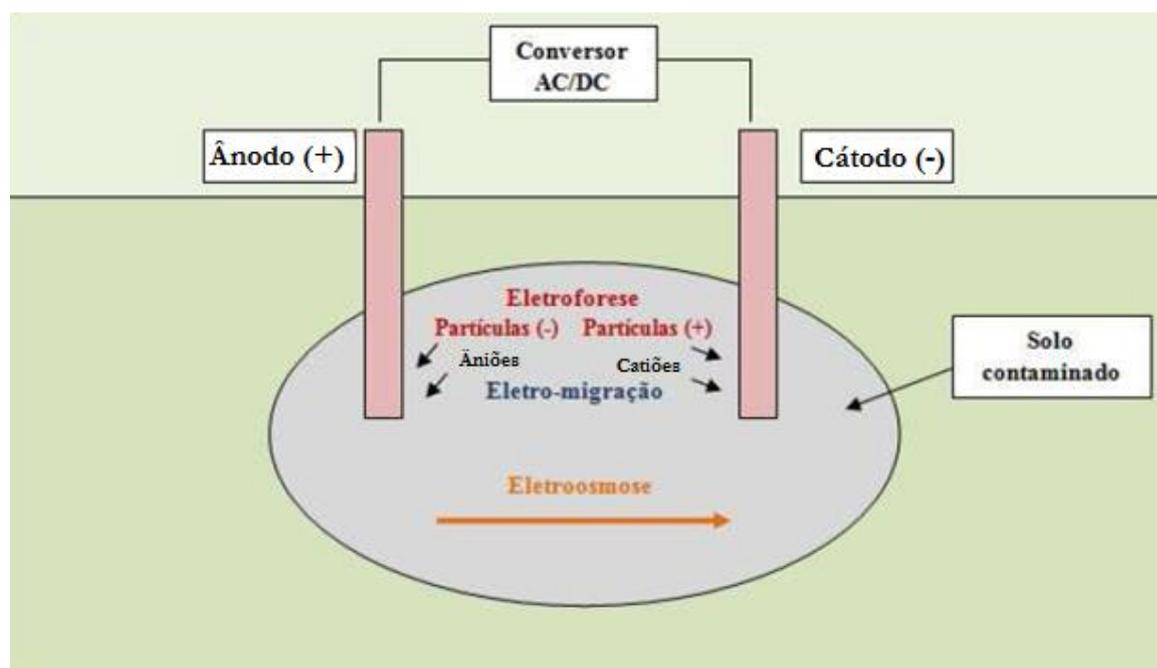


Figura 1.5: Esquema da electrorremediação nos solos (adaptada de Schmidt, 2004) [33].

1.5 Técnicas de Remediação

Estas técnicas devem ser aplicadas na fonte poluidora ou na pluma de contaminação [43]. Perante um caso de poluição intensa, quase nunca é possível a recuperação total do solo e uma combinação de técnicas pode ser a melhor estratégia. Quando tal não for possível, por uma questão orçamental ou legal, apresenta-se como último recurso o confinamento da área, ou mesmo, a remoção do solo contaminado.

A remoção do solo contaminado só é possível se existir pleno acesso aos contaminantes e ocorre em três etapas: escavação, transporte e disposição. Existindo constrangimentos a área é confinada, impedindo que exista liberação do material tóxico para o meio ambiente, e o material tóxico libertado é intercetado antes que ele atinja o corpo recetor.

A descontaminação dos solos pode fazer-se por métodos *in-situ* ou *ex-situ*, sendo os primeiros preferenciais devido ao seu menor custo, mas também pela menor exposição ao ambiente e a quem tenha que efetuar a descontaminação. Dentro das opções disponíveis (biorremediação, bombeamento, etc.) a electrorremediação é, desde 1990, aproximadamente,

objeto de muita atenção, principalmente devido a ser um método promissor para a limpeza de solos e de lamas [42,44,45].

Na tabela 1.1 podemos observar um quadro comparativo de tecnologias *in-situ* para a remediação de solos contaminados.

Tabela 1.1: Tecnologias *in-situ* para a remediação de solos contaminados [40].

Parâmetro	Electrorremediação	Arraste de fluidos	Extração forçada com vapores	Oxidação química	“Landfarming”
Remoção de compostos orgânicos	Demonstrou ser eficiente para diversos compostos orgânicos	Pode remover uma quantidade limitada de compostos orgânicos	Remove apenas os que tenham uma pressão de vapor baixa	Não é muito eficaz para combustíveis	É muito eficiente para a maioria dos contaminantes orgânicos
Remoção de compostos inorgânicos	É muito eficiente para contaminantes inorgânicos	É eficiente embora possa dispersar o contaminante	Não é eficaz para contaminantes inorgânicos	Normalmente não é eficaz para transformar o contaminante noutra forma de menor toxicidade	Não é eficaz para contaminantes inorgânicos
Facilidade de aplicação em solos	Pode ser aplicada a uma grande variedade de solos	Só se pode aplicar a solos com alta permeabilidade	Só se pode aplicar a solos com alta permeabilidade	Pode ser aplicada a uma grande variedade de solos	Pode ser aplicada a uma grande variedade de solos
Estado do solo depois do tratamento	Dependendo do solo pode ser necessária regeneração (fertilização e adição de matéria orgânica)	Dependendo do solo pode ser necessária regeneração (fertilização e adição de matéria orgânica)	O solo não requer ações de regeneração	O solo requer uma profunda etapa de regeneração	O solo não requer ações de regeneração

1.6 Electrorremediação

Basicamente, a electrorremediação consiste na aplicação de correntes contínuas através de eléctrodos introduzidos no solo, gerando-se assim um campo eléctrico para a movimentação e extração dos contaminantes. Os fenómenos subjacentes a esta técnica são o transporte sob a ação de campos eléctricos (eletro-osmose e migração iónica) com reações eletrólíticas e geoquímicas. A extração e a eliminação de metais pesados é geralmente conseguida por eletrodeposição, precipitação ou por troca iónica. Esta tecnologia tem como principais vantagens, poder ser implementada *in-situ* com o mínimo de interrupção, a sua eficácia em solos heterogéneos finos ou intermédios (onde outras técnicas não são eficazes), e um alto rendimento tanto no transporte como na extração dos contaminantes.

Este processo tem elevada relevância, deste modo deve ser estudado em conjunto com o transporte dos iões, visto que o último pode interferir de modo apreciável na eficácia da eliminação dos contaminantes devido ao efeito de eletrólise da amostra. A referida eletrólise provoca a aparição de H^+ e de O_2 gasoso no ânodo e OH^- e H_2 gasoso no cátodo. Os iões H^+ migram desde do ânodo até ao cátodo, através do solo, enquanto sucede o mesmo, mas no sentido oposto, com os iões OH^- gerados pelo cátodo. Estas migrações provocam trocas de pH nas diferentes zonas do solo, trocas estas que por sua vez afetam os principais processos físico-químicos que têm lugar na matriz do solo, tais como adsorção-dessorção, precipitação-dissolução e oxidação-redução, processos envolvidos na partição e especiação dos contaminantes no solo [46]. A intensidade da migração dos iões depende, fundamentalmente, da capacidade reguladora dos solos.

A migração é o movimento dos iões ou moléculas polares, entre os poros sob a influência de um campo eléctrico. Também se deve considerar o movimento dos iões H^+ e OH^- . A eletro-osmose é o movimento da água. O referido movimento é especialmente importante em solos com baixa permeabilidade já que contribui, em grande parte, ao processo de descontaminação, por exemplo, reforçando o movimento de iões H^+ para o cátodo. Por último, a eletroforese é a migração de coloides carregados, em mistura solo-líquido. Em um sistema compacto, este processo tem menor influência já que na fase sólida o movimento se encontra restringido.

Como já foi referido, a aplicação de um potencial eléctrico no solo saturado induz reações de eletrólise nos eléctrodos. Nos eletrólitos posicionados no ânodo, ocorrem reações

de oxidação gerando uma frente ácida e produção de gás oxigênio (equação 1.3), enquanto nos eletrólitos posicionados no cátodo há reações de redução produzindo uma frente básica e produção de gás hidrogênio (equação 1.4). A figura 1.6 ilustra esquematicamente o processo.

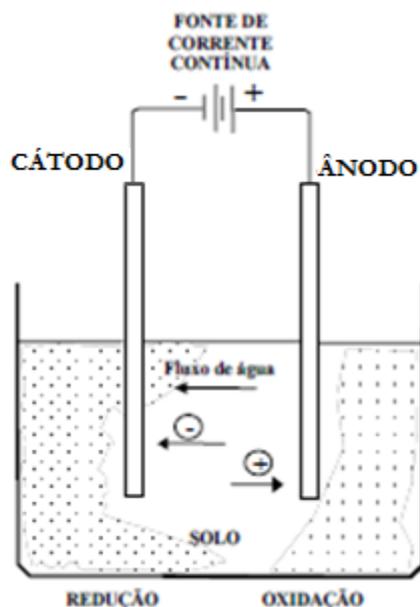


Figura 1.6: Reações de oxidação e redução nos elétrodos [47].

O desenvolvimento das frentes ácido-base pode ser descrito como,



onde E° é o potencial padrão de elétron (indica a tendência dos reagentes se transformarem em produtos sob condições padrão de temperatura e pressão) [42,48].

No caso dos metais pesados, os solos mostram uma grande propensão para a adsorção dos mesmos, devido à sua elevada área superficial e à possível presença de grupos funcionais superficiais. Diferentes estudos mostram que as propriedades do solo, especialmente o teor de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, assim como o teor de argila e

matéria orgânica, são fatores que controlam a adsorção dos metais pesados [49-51]. O estudo da influência do mecanismo de eletro-osmose durante o tratamento de descontaminação tem muita relevância, dada a estreita relação que existe entre este fluxo eletro-osmótico e as características do solo. Por exemplo, sabe-se que um aumento da quantidade de água no solo provoca um aumento no fluxo eletro-osmótico, e se a concentração de eletrólitos aumenta, este aumento traduz-se numa diminuição do fluxo eletro-osmótico. Estes efeitos são mais evidentes na presença de argilas com grande capacidade de retenção aniônica [52]. Neste sentido, nos últimos anos tem-se proposto uma teoria modificada sobre a velocidade eletro-osmótica. Na teoria considera-se que o fluxo eletro-osmótico “verdadeiro” é proporcional à corrente transportada pelas superfícies sólidas carregadas do solo.

O estudo da descontaminação de solos e lamas, no laboratório, permite controlar vários parâmetros que são relevantes para a compreensão dos mecanismos de transporte de cada contaminante. É assim que a partir de uma célula de electrorremediação se podem determinar as quantidades residuais de contaminantes presentes em diferentes frações do solo, a variação local de pH e do potencial de oxidação-redução, a variação da intensidade de corrente, o fluxo eletro-osmótico, etc [53].

1.7 Electrorremediação de metais pesados

A electrorremediação é uma técnica de descontaminação que se baseia em princípios eletroquímicos bem estabelecidos, e que tem um potencial de aplicação muito elevado neste contexto. Entre as aplicações mais comuns desta técnica encontram-se a remoção de metais como o cádmio, chumbo e zinco, com taxas de eliminação que podem ultrapassar os 90 %. É de salientar também que pode ser utilizada na remoção de alguns compostos orgânicos. A implementação prática da electrorremediação não implica grandes movimentações de terras, podendo ser realizada com perturbações mínimas no local e é perfeitamente segura dado que as tensões entre eléctrodos aplicadas são muito baixas, sendo pois ideal para solos urbanos. Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas, nomeadamente a utilização ou não de membranas de troca iónica, ou o tipo e disposição dos eléctrodos [54-56].

O grande desafio é aquele que, no fundo, é comum a qualquer técnica de remediação, ou seja, verificar se é economicamente viável e conseguir adapta-la às condições do local e aos conhecimentos dos utilizadores [2].

1.8 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é o estabelecimento da electrorremediação como metodologia *in-situ* para implementar um sistema que permita efetuar recuperação de solo e/ou tratamento de águas altamente contaminados por metais pesados. Em concreto, este trabalho centra a sua atenção na eliminação de cádmio e cobre (ainda que os ensaios com cobre não tenham sido bem sucedidos). Um dos focos de interesse deste trabalho decorre do estudo efetuado pelos investigadores do Departamento de Química da Universidade de Évora que descreve casos concretos de contaminação por cádmio, proveniente do abandono de minas de cádmio e de outros metais pesados na zona do Alentejo, sendo a electrorremediação um método experimental que poderia ser utilizado para remediação dos solos nestas zonas [4]. No passado, foram muitas as investigações realizadas tendo por base a electrorremediação como método para eliminar diferentes substâncias contaminantes [55,57]. Contudo, na maioria dos casos o objetivo destes estudos esteve dirigido para a viabilidade do próprio método eletrocinético e não para a compreensão dos fundamentos físico-químicos desta técnica. Dado que a sua efetividade se encontra comprovada, o trabalho atual dirige-se para o aumento da eficácia na eliminação, ou seja, para a otimização dos diferentes parâmetros experimentais (pH, intensidade do campo elétrico aplicado e tempo de eletrólise, características do solo, uso de materiais adsorventes) que servem de base para a modelização deste processo eletroquímico.

Capítulo 2

Experimental

2.1 Procedimento experimental

As medidas descritas no presente trabalho foram realizadas com recurso a diferentes técnicas experimentais e em duas fases. A construção, instalação e otimização da célula eletroquímica, em conjunto com as análises das amostras de solo por de espectroscopia de UV/Visível e de voltametria de pulso diferencial e a foram efetuadas nos laboratórios do Departamento de Química – Física da Facultad de Farmácia da Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares (Espanha), com o apoio e orientação do Professor Miguel Estesos e a Doutora Cecília Santos.

Numa segunda fase, a célula eletroquímica foi trazida para o Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para prosseguimento de trabalhos sob orientação da Doutora Ana Ribeiro. As análises por fluorescência de raios X foram efetuadas no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (Portugal) pelo Doutor Pedro Silva (plataforma analítica TAIL-UC) com o apoio do Professor José Paixão.

2.1.1 Reagentes

Para efetuar as análises que se descrevem neste trabalho foi necessário preparar diferentes soluções a diferentes concentrações para diferentes testes, tendo para isso sido utilizados: sulfato de cádmio (MERCK, *pro analysi* 99 %), sulfato de cobre (II) (Sigma-Aldrich, reagente plus \geq 99 %), cloreto de potássio (Scharlau, extra pure 99 %), amoníaco (Scharlau, extra pure solução a 32 %), ácido acético glacial (Scharlau, synthesis grade),

kaolinite natural (Sigma-Aldrich) e água Millipore Milli-Q Tipo 1, com uma condutibilidade de $6.10 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 25 °C.

2.1.2 Preparação de soluções

Foram preparadas soluções aquosas de sulfato de cádmio e sulfato de cobre, a diferentes concentrações, utilizadas para a construção da reta de calibração do equipamento de espectrofotometria de UV/Visível.

Preparou-se uma solução de cloreto de potássio 3 mol/dm^3 para se colocar no interior do eletrodo de referência (Ag/AgCl), utilizado nas análises por voltametria de pulso diferencial.

Preparou-se a solução “mãe” tampão acetato de amônio utilizando um procedimento existente na literatura e utilizado para ensaios similares. O pH da solução foi ajustado a 4.5 [58].

Para as análises na célula eletroquímica, a solução de “contaminação” foi preparada dissolvendo-se 10 g de sulfato de cádmio em solução tampão acetato de amônio diluída (1:10) da solução tampão mãe, num volume de 500 ml. Posteriormente o solo sintético foi contaminado com um volume conhecido desta solução, sujeito a imposição de uma diferença de potencial e posteriormente analisado.

Para a preparação das soluções acima mencionadas, os sais foram pesados numa balança Mettler AE 240, com capacidade máxima de 200 g e sensibilidade de 0.0001 g. Não foram realizados testes de confirmação das concentrações das soluções, tendo sido acreditada a credibilidade das marcas conceituadas utilizada.

Todo o material de vidro utilizado para a preparação destas soluções foi devidamente lavado com água destilada e seco. A limpeza do material é muito importante, de forma a evitar contaminações.

2.1.3 Equipamento experimental

Foram utilizados diversos equipamentos para efetuar o trabalho experimental. Para a realização das análises voltamétricas utilizou-se um voltímetro Metrohm 663 VA Stand Series 05, que consiste numa estação de trabalho com eléctrodos e potenciostato embutido, made in Switzerland. Este equipamento tem um sistema de três eléctrodos: eléctrodo gotejante de mercúrio, eléctrodo de referência Ag/AgCl e eléctrodo auxiliar de platina é controlado através do software Autolab Version 4.9 para aquisição e processamento de dados. O equipamento experimental encontra-se representado na figura 2.1.



Figura 2.1: Voltímetro e Software Autolab

Para a medida dos valores de pH, utilizou-se o equipamento CRISON BASIC 2⁰ com eléctrodo também CRISON, representado na figura 2.2.



Figura 2.2: Equipamento para a medição do pH

Para as análises por espectrofotometria de UV-Vísivel utilizou-se um espectrófotometro PerKin Elmer Lambda 35 de duplo feixe e dupla lâmpada, representado na figura 2.3.



Figura 2.3: Espectrófotometro PerKin Elmer Lambda 35 de duplo feixe e dupla lâmpada.

Por fim, para efetuar as análises de fluorescência de raios X utilizou-se um espectrómetro de fluorescência de RX com mapeamento equipado com um detetor SSD Vortex e uma fonte de RX de Mo (50 kV, 50 W), Hitachi SEA6000VX.

2.2 Métodos Experimentais

2.2.1 Voltametria Clássica

A voltametria / polargrafia clássica é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de corrente vs potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie numa célula eletroquímica. Esta técnica baseia-se nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Para

que seja possível determinar um analito por voltametria, é necessário que o analito em questão se oxide ou reduza em determinada região de potencial na qual a transferência de elétrons seja termodinamicamente ou cineticamente favorável criando-se, portanto, um fluxo de elétrons em solução. Dado que a célula eletroquímica é operada em presença de corrente elétrica, medida em função da aplicação controlada de um potencial, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medida da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar por aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [59,60].

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos, no nosso caso o sistema está composto por três eletrodos, o eletrodo de trabalho (de superfície relativamente pequena) e um eletrodo de referência (de área relativamente grande). O eletrodo de trabalho mais importante usado em voltametria ainda é o eletrodo de mercúrio. Neste sistema o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, de modo que apenas o eletrodo de trabalho se polarize. O terceiro eletrodo é designado eletrodo auxiliar, podendo ser de platina (no nosso caso), ouro, carbono vítreo, etc., e existe para assegurar uma situação potencioestática. Isto significa que quando os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, que atua quando é aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a resistência do eletrodo de referência aumenta e a do eletrodo auxiliar diminui. Assim, a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar e o eletrodo de referência mantém o seu potencial constante durante as medidas, sem que exista interferência. Para assegurar uma adequada condutibilidade elétrica no sistema devem ser escolhidos para eletrólitos de suporte soluções com concentrações relativamente elevadas de sais inertes, em geral 50-100 vezes acima das concentrações esperadas do analito. Estes eletrólitos de suporte são ainda responsáveis por assegurar a condutibilidade elétrica do meio, garantir uma força iônica adequada e constante e controlar o pH.

Na voltametria o parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), ou seja, $i = f(E)$. O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxidação-redução pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na célula eletroquímica.

A reação no eletrodo ocorre em várias etapas; primeiro ocorre transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo a ocorre reação no eletrodo. Assim, a velocidade de reação é controlada pela :

- transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície),
- transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo),
- reações químicas que possam preceder ou suceder a transferência de elétrons (protonação, dimerização, decomposição catalítica, adsorção, dessorção, cristalização).

Assim, em voltametria, considera-se que o transporte de massa ocorre por difusão, ou seja, movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse. A transferência de carga e conseqüentemente as reações nos eletrodos (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo-solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes. A corrente faradáica, relativa à reação de oxidação - redução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo /solução [61,62].

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita que a espécie presente na solução possa ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. A corrente elétrica surge quando o potencial aplicado atinge um valor tal que permite que a reação de oxidação - redução do analito aconteça. Se essa corrente elétrica for proporcional à quantidade das espécies que reagem, pode-se fazer uso deste fenômeno do ponto de vista analítico quantitativo. A forma na qual o potencial é aplicado, e por conseqüência a forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido, irá denominar o tipo de técnica voltamétrica em questão.

As técnicas de pulso são baseadas na aplicação de degraus de potencial, fixos ou variáveis e foram desenvolvidas como forma de sincronizar os pulsos aplicados com a formação e desprendimento das gotas em sistemas de mercúrio gotejante (polarográficos), reduzindo, desta forma, a contribuição capacitiva por ocasião da amostragem de corrente ao final do tempo de vida da gota como eletrodo. Após a aplicação dos pulsos de potencial a corrente capacitiva extingue-se mais rapidamente que a componente faradáica, sendo o sinal

analítico medido no final da aplicação. Em seguida descrevem-se os fundamentos da técnica de voltametria de pulso diferencial.

2.2.1.1 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eléctrodo de indicador (eléctrodo gotejante de mercúrio). A figura 2.4 mostra essa combinação.

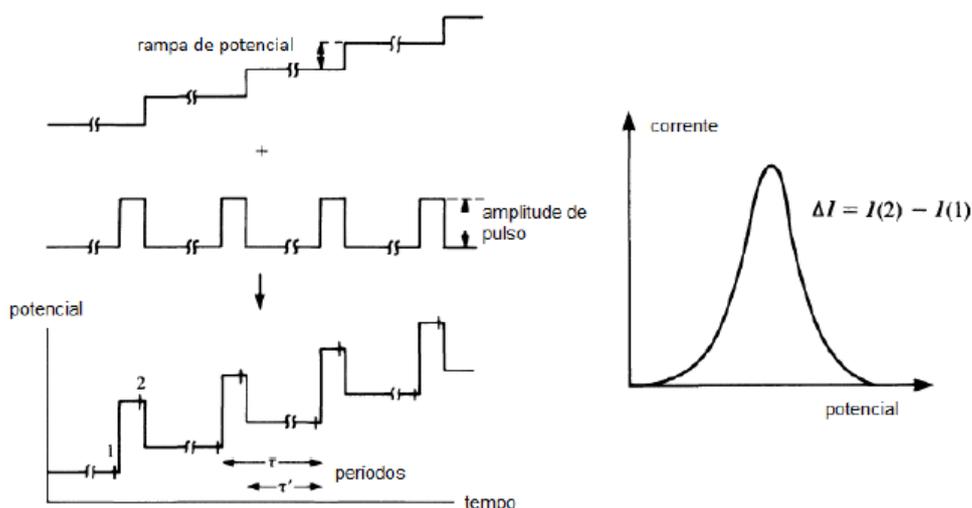


Figura 2.4: Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial (adaptada de Brett) [63].

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é colocada em gráfico versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, nos quais a área do pico é diretamente proporcional à concentração do analito, de acordo com a seguinte equação:

$$|i_p| = \frac{nFAD_o^{1/2}c_\infty}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (2.1)$$

Sendo i_p a corrente do pico (μA), n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação-redução, F a constante de Faraday (coulombs), A a área do eletrodo (cm^2), t_m o tempo entre a segunda e a primeira leitura (s), D o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1}), c_∞ a concentração do analito (mmol L^{-1}), sendo $\sigma = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right)$, ΔE a amplitude do pulso [64].

O pico de potencial (E_p) pode também ser usado para identificar as espécies, uma vez que estes picos aparecem próximos ao potencial de meia-onda da correspondente análise polarográfica:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E_{1/2} \quad (2.2)$$

O objetivo de se fazer duas medidas da corrente e trabalhar com a diferença entre elas é a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a medida da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não faradáica) pode ser desconsiderada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo. Esta correção de correntes, possibilitada pelo modo de pulso diferencial, permite obter limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. [65].

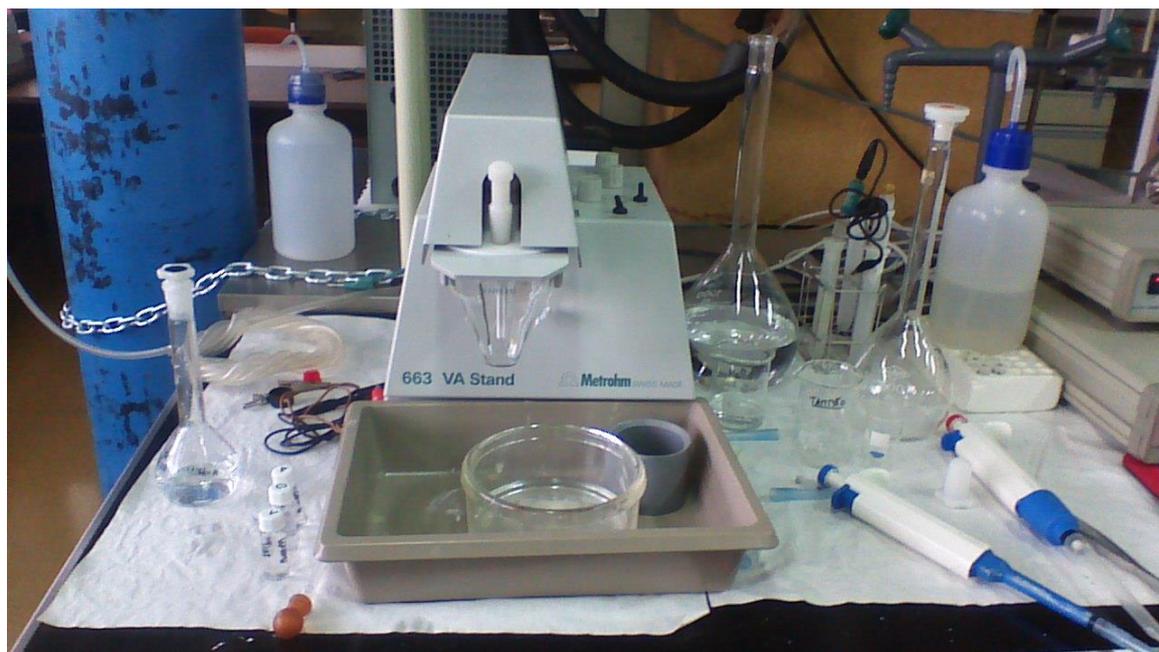


Figura 2.5: Voltímetro utilizado neste trabalho, Metrohm 663 VA Stand Series 05, made in Switzerland.

Em resumo, o aumento de sensibilidade obtido nos métodos de voltametria de pulsos, em relação à técnica com corrente contínua, deriva do facto de o potencial não ser aplicado durante toda a vida da gota, mas apenas quando a superfície desta já quase que atingiu o seu valor máximo.

Na voltametria de pulso diferencial, os voltamogramas são curvas contínuas, sem serrilhado provocado pela queda de gotas, a linha de base é muito mais definida e podem utilizar-se soluções muito mais diluídas (0.01 M) do eletrólito de suporte do que na voltametria convencional e na de onda quadrada, o que é fundamental em análises de substâncias em baixas concentrações [64].

2.2.2.1 Eléctrodo gotejante de mercúrio

Um eléctrodo gotejante de mercúrio consiste essencialmente num tubo capilar, ligado a um reservatório que contém uma coluna de mercúrio metálico puro. À medida que o mercúrio passa através do capilar forma-se uma gota no orifício de saída. Esta cresce até atingir um tamanho máximo, de uma forma perfeitamente definida, que depende do raio de

abertura do capilar e da tensão superficial entre o mercúrio e a solução. Depois a gota cai e uma outra começa a formar-se e este processo repete-se indefinidamente.

Como eléctrodo indicador em voltametria, o de mercúrio tem a vantagem sobre um metal sólido, como a platina. Uma das mais importantes é o valor de sobretensão para a libertação de hidrogénio no mercúrio. Este facto torna possível estudar a redução de muitas substâncias, incluindo metais alcalinos e alcalinos-terrosos, que não se podiam depositar num cátodo de platina sem influência da redução simultânea da água, ou de hidrogénio. Ao contrário do eléctrodo sólido, um eléctrodo gotejante tem uma superfície perfeitamente lisa, livre de estrias, ou quaisquer irregularidades, o que simplifica bastante o cálculo da área do eléctrodo.

Devido à superfície do eléctrodo ser renovada todos três, ou quatro, segundos pela queda de uma gota e crescimento de uma outra não se acumulam substâncias adsorvidas, ou depositadas, à superfície do eléctrodo.

Com o eléctrodo gotejante verifica-se que a queda de cada gota agita a solução, em torno da abertura do capilar, e portanto cada nova gota vai-se formar num meio que tem quase a mesma composição que a anterior.

Por outro lado, há certas limitações associadas a este eléctrodo, o mercúrio metálico pode oxidar-se e assim, mesmo em soluções que contenham aniões não complexantes [64].

Este eléctrodo encontra-se representado pela letra B na figura 2.6.

2.2.2.2. Eléctrodo de referência

O eléctrodo de referência, dum modo geral, é usado como outro eléctrodo, a que se chama eléctrodo indicador e cuja resposta depende das variações de concentração na solução-amostra [64].

Um bom eléctrodo de referência deve ser fácil de preparar, a partir de materiais e produtos químicos correntes, e uma vez preparado deve ser estável e possuir um potencial invariável durante períodos relativamente longos, mesmo quando se dá a passagem de correntes de pequena intensidade.

O eléctrodo de referência utilizado neste método foi o de Ag/AgCl.

Este elétrodo é constituído por prata metálica (filamento, cilindro ou rede fina) revestida de uma camada de cloreto de prata e mergulha numa solução de cloreto de concentração conhecida, também saturada com cloreto de prata.

A reprodutibilidade dos resultados varia desde ± 10 a ± 20 mV [64,65].

Este elétrodo encontra-se representado pela letra C na figura 2.6.

2.2.2.3 Elétrodo de auxiliar

Um elétrodo auxiliar consiste num material condutor e quimicamente inerte, no caso desta técnica a platina.

O único papel deste tipo de elétrodos consiste em aceitar ou fornecer eletrões [65].

Este elétrodo encontra-se representado pela letra A na figura 2.6.



Figura 2.6: Elétrodos utilizados na voltametria. A - Elétrodo de platina (elétrodo de auxiliar), B - Elétrodo gotejante de mercúrio (elétrodo indicador) e C - Elétrodo prata - cloreto de prata (elétrodo de referência).

2.2.2.4 Otimização dos parâmetros

Previamente a qualquer ensaio foi feita a otimização de alguns parâmetros operacionais do equipamento, por forma a obter a melhor relação altura/ruído do pico do voltamograma. Os parâmetros otimizados foram:

- Tamanho de gota
- Velocidade de agitação
- Tempo de purga

Depois de vários testes efetuados chegou-se à conclusão com os resultados desses mesmos testes que para realizar as análises os parâmetros ideais seriam

Tabela 2.1: Parâmetros de funcionamento

Parâmetros	Descrição
Eléctrodo de trabalho	HDME
Numero de replicas	2
Tamanho de gota	2
Velocidade de agitação	1000 rpm
Modo	Pulso diferencial
Tempo de purga inicial	300 s → 600 s
Potencial de deposição	-1.15 V
Tempo de deposição	90 s
Tempo de equilíbrio	10 s
Amplitude de pulso	0.05 V
Potencial inicial	-1.3 V
Potencial final	0.05V
Etapa de voltagem	0.006 V
Potencial de pico (Cd)	-0.4030

No entanto o tempo de purga revelou-se um parâmetro muito importante. Inicialmente os resultados não eram reprodutíveis entre si, no entanto, ao “puxar” varias gotas no mesmo ensaio não existia este tipo de problema. Concluiu-se que a gota de mercúrio se poderia encontrar oxidada.

O tempo de purga, inicialmente definido em 5 min (300 s) e considerado suficiente para “desarejar” o meio, foi aumentado para 10 min (600 s), voltaram-se a repetir os testes e observados resultados reprodutíveis.

2.2.2 Espectrofotometria de UV-Visível

A espectrofotometria de UV-Visível baseia-se na determinação quantitativa de um analito através da irradiação da amostra com luz no comprimento de onda ao qual o analito apresenta um valor máximo de absorção. A energia é essencial para que os eletrões passem do estado fundamental ao estado eletrónico excitado. A absorvância pode ser obtida de um espectro de absorção, que relaciona a intensidade de radiação incidente (I_0) e a intensidade da radiação (I) após a passagem pela amostra, como se pode observar na equação (2.3).

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log(T) \quad (2.3)$$

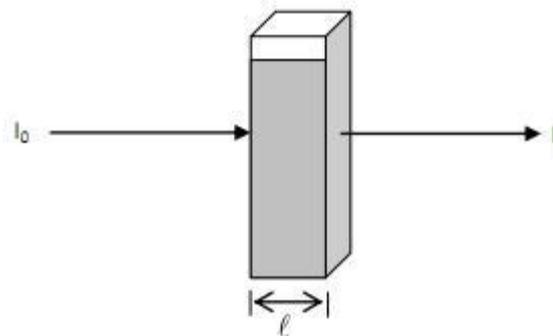


Figura 2.7: Representação ilustrativa da equação (2.3), em que I_0 é a intensidade da radiação incidente, I a intensidade de radiação e l o percurso ótico atravessado pela radiação [66].

A Lei de Beer-Lambert representada na equação (2.4), mostra que a absorvância (A) tem uma dependência linear com o coeficiente de absorvidade (ϵ), com a distância que é atravessada pela radiação (l) e com a concentração (c) [67].

$$A = \epsilon lc \quad (2.4)$$

2.2.3 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é um método de análise elementar quantitativo e qualitativo que se utiliza para a identificação de elementos com $Z > 13$. De uma forma geral, esta técnica baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que compõem a amostra, quando devidamente excitada.

O princípio do método é bastante simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra. Na reorganização dos átomos e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A deteção e análise do espectro emitido permitem a identificação e quantificação simultânea dos elementos constituintes da amostra.

Esta técnica tem sido utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade da destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, esta técnica não necessita de nenhum pré-tratamento químico [68].

A emissão de raios X é produzida por tubos em alto vácuo, no qual um filamento aquecido liberta elétrons que são acelerados por um campo elétrico associado a uma diferença de potencial (da ordem de dezenas de kV) aplicada entre um filamento tungsténio e o ânodo (figura 2.8) [69].

Este filamento quando aquecido liberta elétrons mais rápidos ou mais lentos para produzir fótons de raios X [69]. No espectro também chegam fótons provenientes do tungstênio da ampola. A tensão no filamento de 15 e de 50 kV é suficiente para conseguir ativar (ionizar) praticamente todos os átomos da Tabela Periódica. As voltagens mais baixas correspondem a energias mais baixas no espectro e são detectados elementos mais leves. Pelo contrário, a 50 kV são detectados elementos mais pesados. Contudo, com uma tensão mais elevada é possível detectar elementos mais leves, mas com uma eficácia mais reduzida.

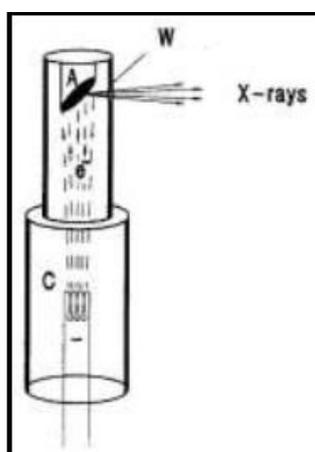


Figura 2.8: Tubo de raios X. A – ânodo; C – cátodo; W – janela. (adaptada de Almeida) [68].

Para que ocorra a remoção de um elétron do átomo é necessário que se forneça uma energia de valor superior à da energia de ligação desse elétron. Ou seja, quando um elétron de nível superior é transferido para a camada vaga ocorre uma perda de energia, sob a forma de radiação eletromagnética, equivalente à diferença de energia entre duas camadas: $E_x = E_i - E_f$ onde as energias E_i e E_f são as energias do elétron durante a transição. A emissão desta radiação é designada por “fluorescência” [68].

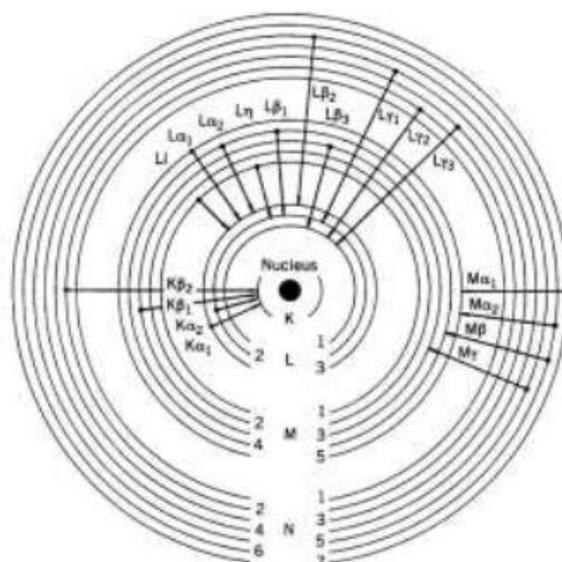


Figura 2.9: Transições possíveis dos elétrons [68].

Os elementos mais leves com Z até 25 normalmente apresentam riscas K. Os elementos com $25 \leq Z \leq 57$ apresentam ainda riscas L. Os elementos com $Z \geq 57$ não costumam apresentar risca K e mostram em adição às riscas L as M (figura 2.9) [68].

Sistemas de detecção

Os detectores mais utilizados na espectroscopia de raios X são os detectores de Si (Li), que consistem num cristal de silício com contatos de ouro nas suas extremidades.

Os detectores de silício têm uma eficiência bastante elevada na maioria da gama de energias de raios X, pelo que os detectores de Si (Li) são muito utilizados nessas regiões energéticas [68]. Embora, quando os raios X incidem no detector, alguns fótons podem ser absorvidos pelo silício, o que provoca a sua diminuição de energia, fazendo com que o sinal originado apareça a menores energias devido à subtração (geralmente aparece um pico mais pequeno ao lado de um mais intenso).

O resultado analítico é baseado na intensidade do espectro de raios X (número de contagens registadas no detetor). Este número é calculado a partir do número total de contagens numa dada região, e subtraída a intensidade correspondente ao ruído de fundo.

Limites de deteção

A fluorescência de raios X pode atingir limites de deteção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas. É uma técnica simples e apresenta velocidade e custo razoáveis.

Porém, abaixo do sódio não é possível a deteção de elementos, visto que, até ao néon os átomos só têm duas camadas, são menos energéticos e os núcleos têm menos partículas.

Os limites de deteção dependem consideravelmente das propriedades da amostra, isto é, da sua matriz. Devem ser desprezados os efeitos de matriz para se garantir que a própria amostra não contribui de forma substancial para a difusão da radiação e consequente aumento do fundo espectral.

Na análise de espectros, deve haver o cuidado de não se selecionar picos falsos para não se perderem picos de baixa intensidade com significado real e ter atenção se existe sobreposição de picos. De referir que, uma banda larga pode ser sinal de difusão. A banda larga é proveniente de fótons que são simplesmente desviados “scattering”, o fóton sai com energia diferente.

Seja em fluorescência de raios X ou nas mais diversas técnicas, é vantajoso ter o conhecimento aprofundado sobre a amostra a analisar, para que determinados parâmetros sejam estabelecidos.

Em particular na fluorescência de raios X, a escolha do suporte é determinante para a análise. A constituição atómica do suporte deve estar fora da zona a que o equipamento é visível.

2.3 Metodologia

2.3.1 Construção da célula eletroquímica

Para os estudos de electrorremediação utilizou-se uma célula eletroquímica de desenho e construção próprio, em Teflon, com capacidade para determinar os potenciais de eléctrodo no interior de amostras de 350 g de solo com possibilidade de extração de frações de solo a distâncias variáveis dos eléctrodos, utilizadas para análises posteriores.

Esta célula de electrorremediação é cilíndrica, de 6 cm de diâmetro interno e 12 cm de comprimento, e com dois compartimentos de 2.8 cm de comprimento, onde foram colocados os electrólitos. A célula conectou-se a uma fonte de corrente contínua Freak EP-613 que permite aplicar diferenças de potencial entre 0 e 30 V. Na figura 2.10 pode-se observar o desenho da célula eletroquímica utilizado para a sua construção.

Inicialmente assegurou-se o bom isolamento da célula, foram colocadas pequenas tampas nos orifícios que estavam abertos e nas ranhuras da união das diferentes partes da célula colocou-se teflon de forma a evitar perdas e a garantir a estanqueidade.

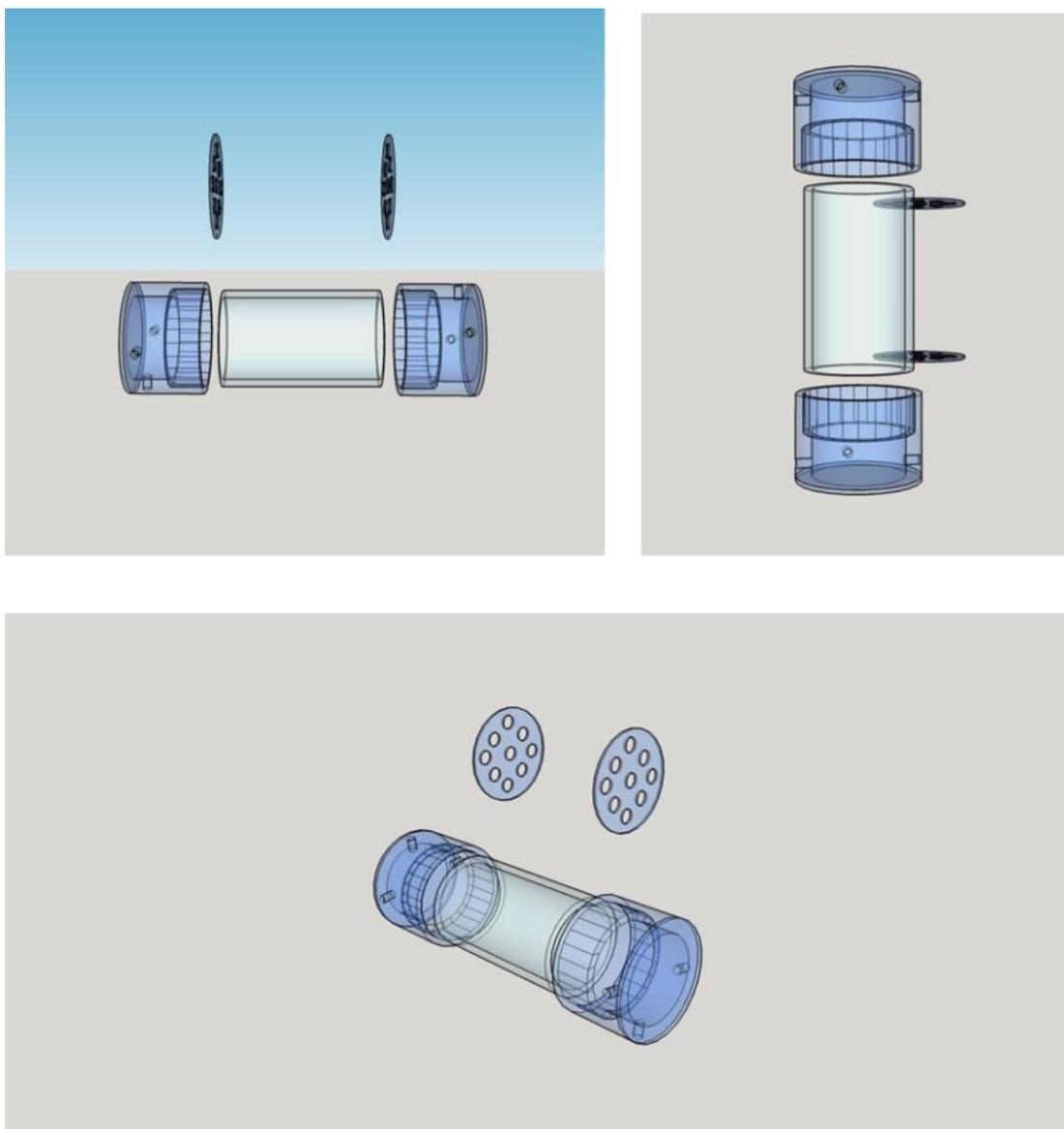


Figura 2.10: Desenho esquemático da célula eletroquímica.

2.3.2 Instalação

A fim de certificar o bom funcionamento da célula eletroquímica foram efetuados alguns testes preliminares.

Colocou-se a célula sobre um suporte adequado, inseriram-se os elétrodos nas ranhuras apropriadas, isolando estes no interior e exterior das câmaras com o-rings de tamanho apropriado para evitar fugas, e por fim ligou-se a célula à fonte de energia através de pinças “crocodilo” presas aos elétrodos.

Inicialmente na célula eletroquímica utilizaram-se elétrodos de grafite. Contudo, ao aplicar potenciais superiores a 10 V estes elétrodos alteraram-se significativamente pelo que foram substituídos por elétrodos de aço inoxidável. A escolha da densidade de corrente e do potencial de trabalho seguiram as diretrizes estabelecidas em trabalhos de investigação de âmbito similar já existentes na literatura. Neste trabalho a diferença de potencial variou entre 5 e 20 V.

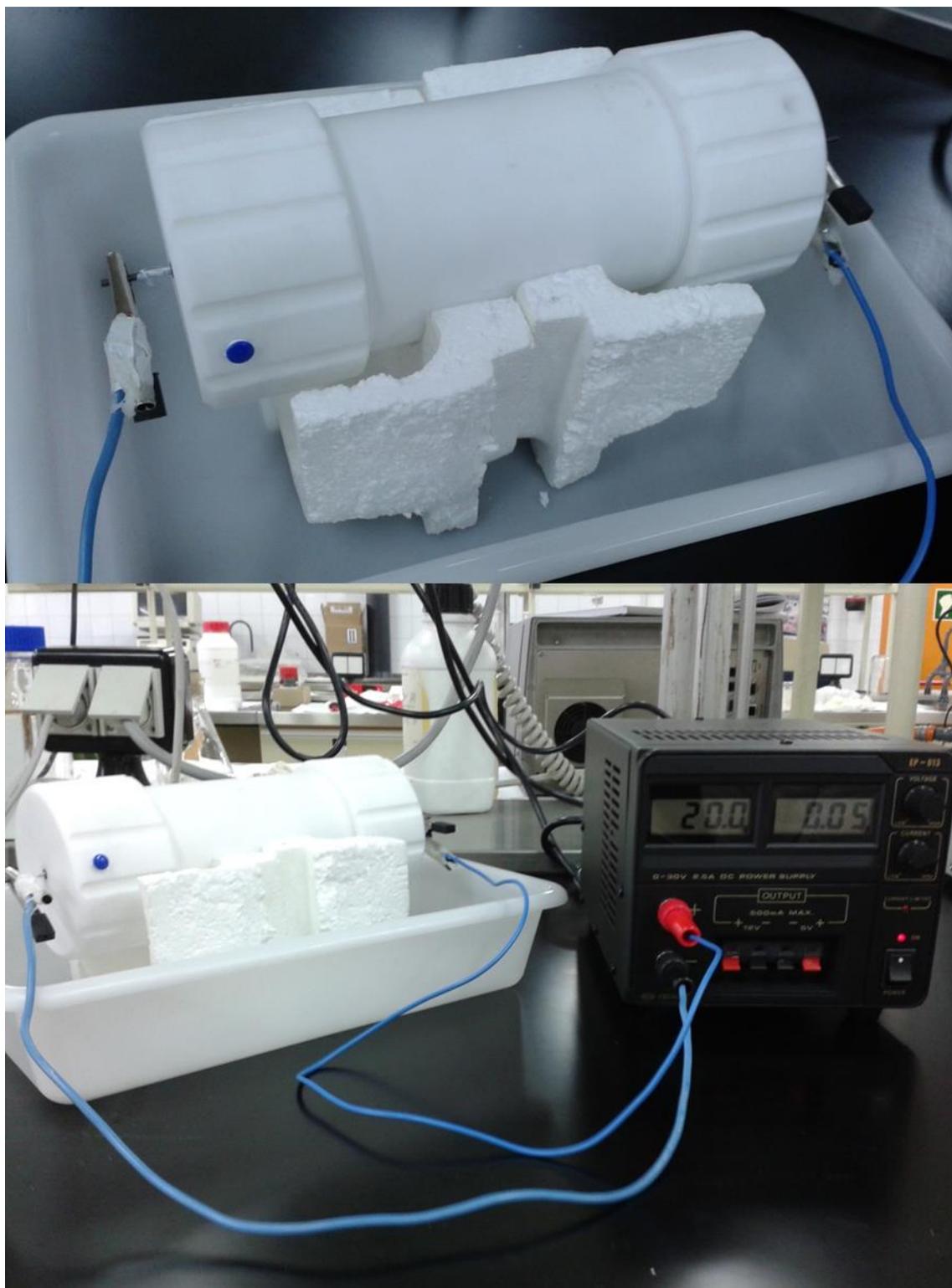


Figura 2.11 Montagem experimental da célula eletroquímica.

2.2.3 Otimização

Após a instalação da célula procedeu-se a otimização da mesma. Os primeiros testes de operacionalidade foram efetuados apenas com água, aplicando-se uma tensão entre elétrodos que foi variada, entre 5 e 20 V. Observou-se que o equipamento estava em bom funcionamento visto que existia passagem de corrente entre os elétrodos e formação de bolhas de gás em cada um deles, decorrentes das reações de eletrólise da água.

Estabeleceu-se um protocolo e iniciou-se a realização dos ensaios, utilizando solo sintético (kaolinite). Para o “branco” os ensaios foram efetuados apenas com solo e o tampão de acetato de amónio (diluído em proporção 1:10). O tampão funciona como eletrólito, facilitando assim o movimento dos iões pelo solo. Estes ensaios foram efetuados de forma a verificar se existia contaminação por libertação de algum dos componentes dos elétrodos (elétrodos de aço inoxidável, ou seja, uma liga de metais) quando se aplicava tensão.

2.2.3.1 Testes preliminares dos solos

Foram efetuados testes preliminares de forma a verificar a viabilidade da análise do solo, que iria sofrer electrorremediação na célula eletroquímica, por voltametria de pulso diferencial.

Escolheram-se três concentrações de cádmio para contaminar 1 g de solo cada uma, 10 g/L, 1 g/L e 0.1 g/L.

Após adicionar um 1 mL de cada uma das soluções, nas concentrações já referidas, ao solo, adicionou-se também 1 mL de solução tampão de acetato de amónio e 9 mL de água milli-Q. Colocou-se a agitar durante 30 min, e deixou-se repousar durante 3 horas. Também se fez uma análise com solo, mas sem contaminante (em que se substituiu o 1 mL de contaminante por 1 mL de água milli-Q), com o intuito de eliminar interferentes que pudessem vir a afetar a análise (branco).

Na figura 2.12 podem observar-se os solos após o repouso de 3 horas. São visíveis duas fases, a fase sólida a branco, e um líquido transparente sobrenadante. Este sobrenadante irá ser analisado por voltametria de pulso diferencial.

Em seguida, colocaram-se no recipiente polarográfico 1 mL do sobrenadante, adicionaram-se 1 mL de tampão e 10 mL de água milli-Q e procedeu-se à análise.

Estes resultados dos testes preliminares permitiram comprovar que a análise dos solos que sofreriam electrorremediação através da voltametria de pulso diferencial era possível.



Figura 2.12: Testes preliminares a solos

2.2.4 Preparação das amostras de solos contaminados

Encontra-se comprovado que a velocidade de transporte de um certo contaminante [50], assim como o rendimento da sua eliminação, dependem fundamentalmente da composição e características do solo (presença de determinadas substâncias adsorventes de iões, contidos em água, percentagem de material argiloso, assim como do seu índice de plasticidade, tamanho dos grãos, etc) e da sua porosidade.

Trabalhou-se com várias amostras de solo sintético (kaolinite), com tamanho de grão constante. As referidas amostras foram contaminadas em laboratório com soluções aquosas de concentração conhecida de Cd (II) preparadas em tampão de acetato de amônio. Para os ensaios sem contaminação (branco) o solo foi humidificado apenas com tampão acetato de amônio.

2.2.5 Realização de uma experiência modelo

Para a realização desta experiência foram introduzidos 350 g de solo contaminado com uma solução aquosa de Cd (II) na célula experimental, humedecido a aproximadamente 56 %, para se aproximar à humidade de um solo. Os compartimentos anódicos e catódicos (câmaras laterais) foram cheios com uma solução tampão (eletrólito). Foram introduzidos os elétrodos nas câmaras laterais e conectados a uma fonte de energia através de pinças.

Aplicou-se um potencial constante na célula e fizeram-se diferentes ensaios com gradientes de tensão entre elétrodos entre os valores de 0.42 V/cm e 1.7 V/cm. As experiências foram realizadas durante 48 horas. Quando terminado o ensaio recuperou-se o solo e dividiu-se em 3 frações de aproximadamente 4 cm, como se pode ver na figura 2.13, uma próxima ao cátodo (fração 1), uma fração central (fração 2) e outra próxima ao ânodo (fração 3). Foram também recuperados os eletrólitos de cada uma das câmaras e respectivos elétrodos.

Para a quantificação dos metais, extraíram-se amostras das diferentes distâncias dos elétrodos, é de dizer, que a partir de cada uma das frações de solo recuperou-se uma amostra central de 1 g que foi dissolvida em água destilada numa relação de 1:10 com uma agitação de 30 min e deixou-se repousar por 3h. Analisou-se o sobrenadante por voltametria de pulso diferencial (com elétrodo de gotejante de mercúrio).

Monitorou-se igualmente o potencial da célula e o pH do solo, assim como dos elétrodos.

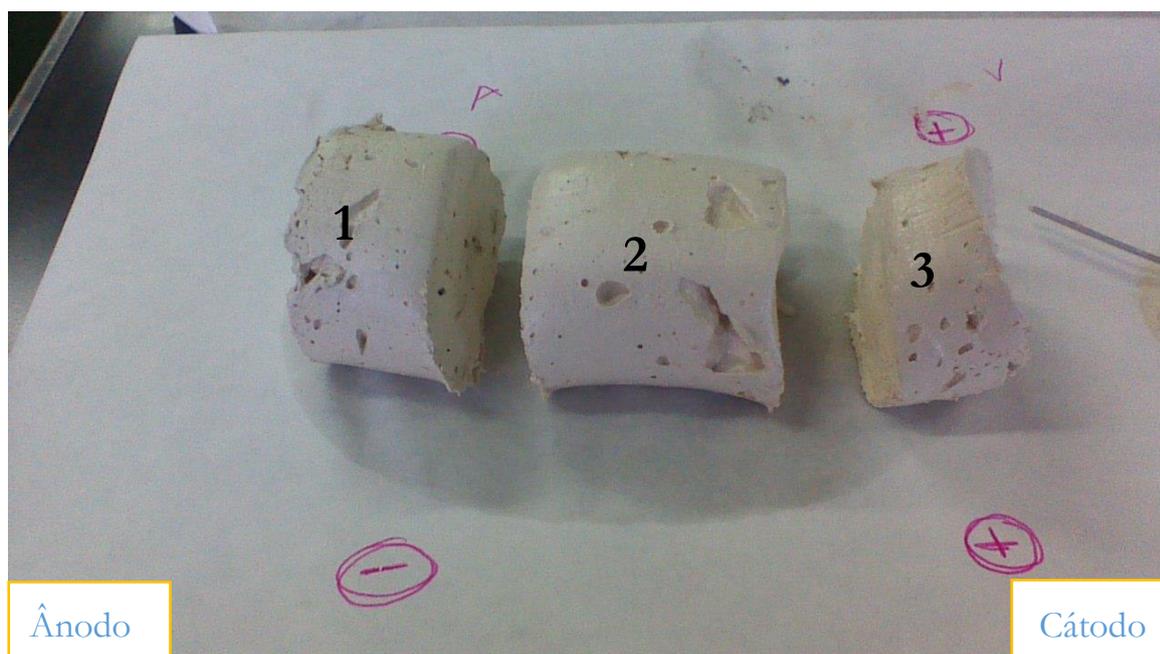


Figura 2.13: Solo fracionado após ter sido aplicada a tensão entre os eléctrodos. 1 – fração mais próxima do ânodo, 2 – fração intermédia, 3 – fração mais próxima do cátodo.

Tabela 2.2: Tabela de ensaios realizados com diferentes tipos de eléctrodos, com diferentes tensões aplicadas entre eléctrodos, durante 48 horas

.Ensaio		Solo com contaminação de Cd(II)	Tensão aplicada entre eléctrodos /(V)
Eléctrodo de grafite		Branco (sem contaminação)	10
Eléctrodo de aço inoxidável			10
			15
			20
Eléctrodo de grafite	1	Contaminado com solução Cd (II) 10 g/L	10
	2		20
	3		30
Eléctrodo de aço inoxidável	1		5
	2		10
	3		15
	4		20

Capítulo 3

Apresentação e Discussão de Resultados

3.1 Avaliação da remoção e determinação da mobilidade dos metais pesados

Como já foi referido anteriormente, a electrorremediação consiste na aplicação de uma diferença de potencial eléctrico continua entre dois eléctrodos colocados numa amostra de solo contaminado. Como consequência deste potencial aplicado, os iões dos metais contaminantes movem-se para o eléctrodo correspondente (eletromigração) e podem ser eliminados se se utilizarem substâncias adsorventes adequadas.

O rendimento do processo (avaliação da remoção) caracteriza-se pelo deslocamento (mobilidade) dos iões metálicos para o eléctrodo correspondente (geralmente o cátodo). A mobilidade pode ser determinada a partir de curvas de distribuição dos metais (curvas de calibração), obtidas medindo diferentes concentrações do metal em estudo em função ao tempo de electrólise e da distância ao eléctrodo.

3.2 Escolha do método analítico do solo

Normalmente utilizam-se técnicas experimentais como absorção atómica para determinar a concentração dos metais no solo. Contudo neste trabalho procuraram-se metodologias alternativas, menos dispendiosas, que permitissem atingir os mesmos resultados. Foram avaliadas a eficácia do uso da espectrofotometria de UV-Visível e a voltametria de pulso diferencial para os casos particulares de contaminação originada em sais de cobre e cádmio.

3.3 Análises por espectrofotometria de UV-Visível

As medidas de espectrofotometria de UV-Visível foram realizadas com um espectrofotómetro PerKin Elmer Lambda 35 de duplo feixe e dupla lâmpada que permite analisar o intervalo dos comprimentos de onda entre 190 e 1100 nm. Para isso, foram preparadas soluções mãe de sulfato de cobre e sulfato de cádmio com concentração 3 g/L. Em seguida e através de diluições consecutivas obtiveram-se pelo menos 5 soluções com concentrações entre 0,5 g/L e 3 g/L. O objetivo destas medidas foi a localização e a identificação das diferentes bandas de absorção, assim como obtenção da absorvidade molar das bandas destes sistemas. Os espectros foram recolhidos a 25° C e num intervalo de comprimentos de onda entre 200 e 900 nm. Observou-se um máximo de absorvância a 808 nm para o caso do Cu (II). Não se observaram bandas de absorção para o caso das soluções de Cd (II).

A partir dos dados obtidos das leituras da absorvância para o ião cobre foi construída a reta de calibração. Em seguida prepararam-se amostras de solo contaminado com uma solução de concentração conhecida (estas amostras não foram submetidas a imposição de corrente eléctrica). O protocolo de preparação das amostras consistiu na recolha de uma amostra de solo contaminado de 1 g, dissolução desta em água milli-Q, numa relação de 1:10 seguida de agitação durante 30 min repouso durante 3h. Foi recolhido o líquido sobrenadante.

Mediu-se a absorvância do sobrenadante a $\lambda=808$ nm. Foram feitos diferentes ensaios com diferentes concentrações de solução contaminante de cobre. Não se conseguiu fazer corresponder a concentração da amostra com a concentração da solução do contaminante. Observou-se uma diferença em torno de 30 % por defeito (sinal de que podem ter ocorrido interações entre o metal e os silicatos do solo, formando complexos e mascarando a concentração real).

Em virtude das dificuldades encontradas em utilizar este método experimental, em conjunto com a baixa eficácia verificada, foi decidido não prosseguimos estudos visando o seu uso.

3.4 Voltametria de pulso diferencial

As voltametrias de pulso diferencial foram feitas com recurso ao equipamento Autolab de Metromh 663 VA Stand com sistema de três eléctrodos, um eléctrodo de trabalho HMDE (eléctrodo gotejante de mercúrio), um eléctrodo auxiliar de platina e um eléctrodo Ag/AgCl/KCl (mol/L) como eléctrodo de referência.

Os parâmetros de funcionamento foram otimizados antes das determinações e estão descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de funcionamento

Parâmetros	Descrição
Eléctrodo de trabalho	HDME
Numero de replicas	2
Tamanho de gota	2
Velocidade de agitação	1000 rpm
Modo	Pulso diferencial
Tempo de purga inicial	600 s
Potencial de deposição	-1.15 V
Tempo de deposição	90 s
Tempo de equilíbrio	10 s
Amplitude de pulso	0.05 V
Potencial inicial	-1.3 V
Potencial final	0.05 V
Etapa de voltagem	0.006 V
Potencial de pico (Cd)	-0.4030

Começou-se por construir uma reta de calibração para as soluções aquosas de Cd (II). Colocou-se num recipiente polarográfico, 11 mL de água milli-Q e 1 mL de tampão acetato de amónio e iniciou-se a medida com os parâmetros descritos na tabela 3.1. Quando se

terminou a medida, o voltamograma foi gravado como referência (branco). Para as medidas seguintes colocou-se no recipiente polarográfico 10 mL de água milli-Q, 1 mL de tampão acetato de amônio e 1 mL de solução Cd (II) de concentração conhecida. Foram recolhidos os respectivos voltamogramas. Todas as medidas foram realizadas pelo menos 2 vezes. A partir da relação intensidade vs concentração das amostras obteve-se a reta de calibração, representada na figura 3.1. A figura 3.2 mostra um exemplo de um voltamograma tipo.

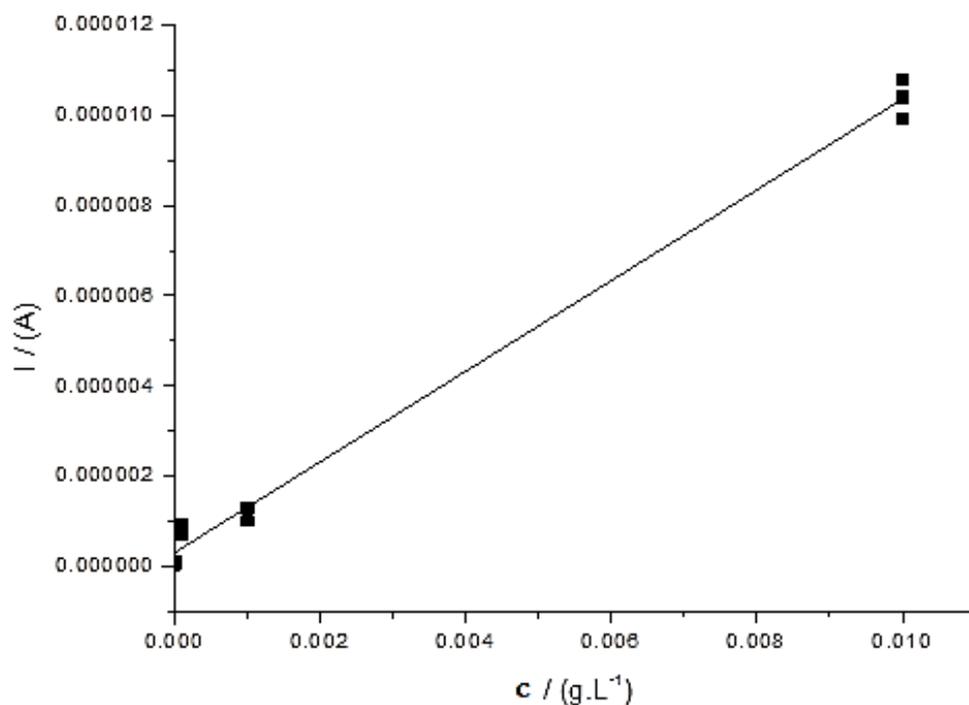


Figura 3.1: Reta de calibração para o cádmio

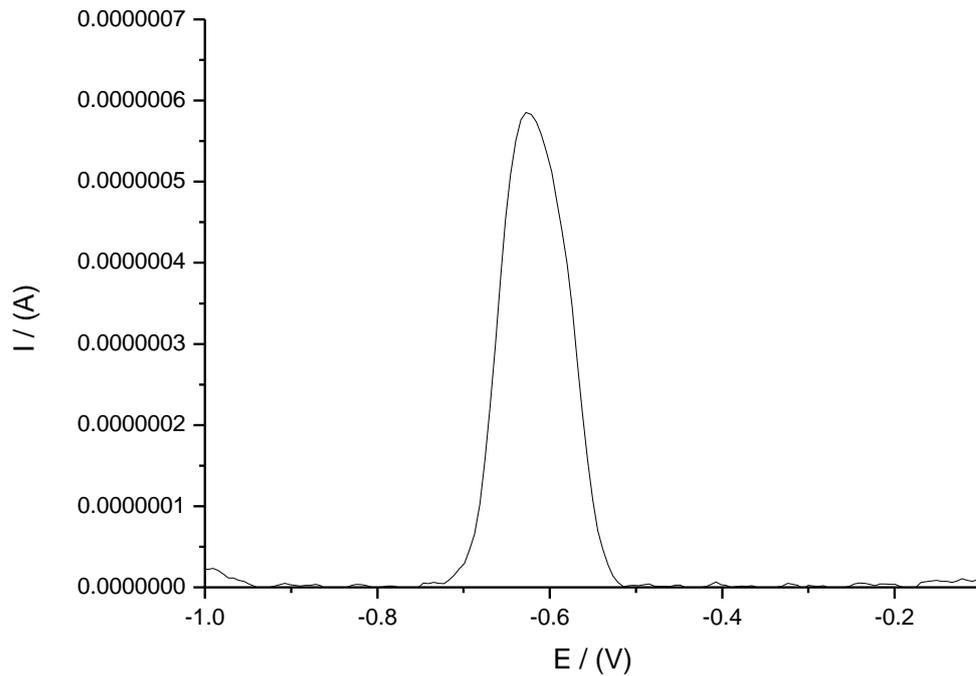


Figura 3.2: Voltamograma de pulso diferencial de uma solução de CdSO_4 1 g/L.

Para a determinação da concentração de Cd (II) nas amostras de solo colocou-se no recipiente polarográfico 10 mL de água milli-Q, 1 mL de tampão acetato de amónio e 1 mL de sobrenadante obtido de cada uma das amostras de solo. A partir da intensidade medida no máximo do pico do voltamograma da amostra de solo, depois de subtraído o branco, obtém-se a concentração final de Cd. Os resultados obtidos em cada um dos ensaios encontram-se apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Resultados dos ensaios de electrorremediação

Ensaio	Gradiente de tensão entre elétrodos /(V/cm)	Fração de solo	Concentração /(g/L)	Desvio Padrão /(g/L)	Remoção /(%)
1	0.42	1	0.000615	0.000065	98.7
		2	0.000204	0.000041	99.6
		3	0.000000	0.000060	100
2	0.83	1	0.000352	0.000078	99.3
		2	0.000685	0.000020	98.6
		3	0.000000	0.000014	100
3	1.25	1	0.000270	0.000025	99.4
		2	0.000518	0.000025	98.9
		3	0.000000	0.000006	100
4	1.67	1	0.000267	0.000067	99.5
		2	0.000000	0.000060	100
		3	0.000000	0.000001	100

Podemos observar a partir da tabela de resultados dos ensaios de electrorremediação (tabela 3.2) que quase todo o cádmio presente no solo pode-se remover com eficácias muito perto dos 100 %. Estas percentagens de remoção foram calculadas a partir da seguinte equação (3.1):

$$\%remoção = \frac{\text{concentração de cádmio encontrada na fração de solo}}{\text{concentração com qual se contaminou o solo}^*}$$

*Concentração conhecida, no caso deste trabalho 10 g/L de cádmio

Em efeito observaram-se depósitos elevados de cádmio precipitado sobre o cátodo e na forma de sais na câmara catódica, possivelmente devido ao elevado pH existente aí.

Para avaliar o efeito da tensão entre eléctrodos na distribuição de cádmio no solo os valores da tabela 3.2 foram convertidos em V/cm, de forma a verificar-se e apresentam-se no gráfico 3.3.

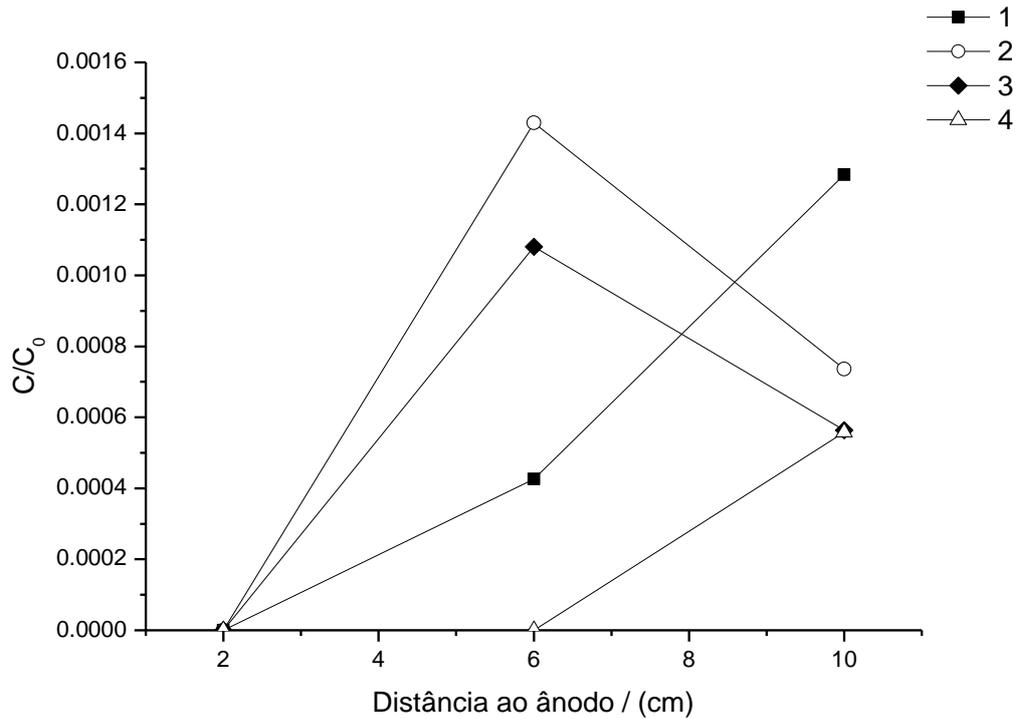


Figura 3.3: Efeito do gradiente de tensão entre eléctrodos na distribuição de cádmio no solo, em que cada curva corresponde a um ensaio representado na tabela 3.2, sendo as curvas 1, 2, 3, 4 correspondentes a tensões aplicadas de 0.42, 0.83, 1.25, 1.67 V/cm respetivamente.

O efeito do gradiente de tensão entre eléctrodos é importante pois verifica-se que a migração do cádmio não ocorre de forma uniforme (figura 3.3). Para o primeiro ensaio, depois de 48 h de electrorremediação havia ainda cádmio adsorvido em todo o solo (kaolinite). Nos ensaios seguintes o aumento do gradiente de tensão aplicado entre eléctrodos produz um aumento da migração do cádmio no sentido do cátodo, ainda que este fique parcialmente precipitado na região central, possivelmente devido à criação de uma frente de pH proveniente da electrólise da água (tabela 3.3). Para o ensaio 4, onde se aplicou um gradiente de tensão entre eléctrodos mais elevado, praticamente todo o cádmio foi eliminado.

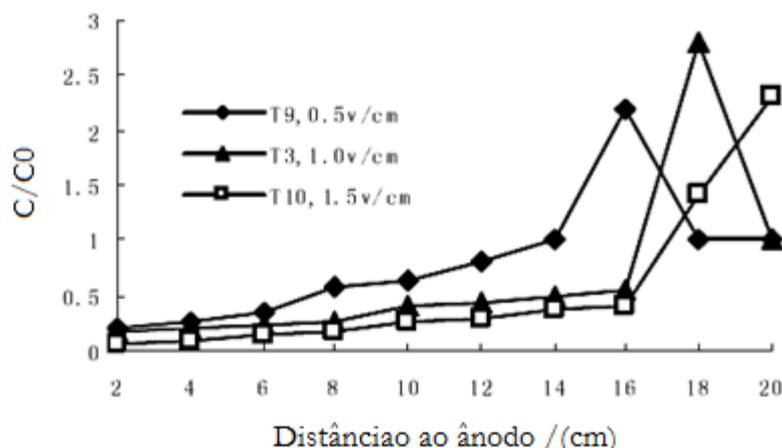


Figura 3.4: Efeito do gradiente de tensão entre elétrodos na distribuição de cádmio no solo [70].

Podemos verificar que os resultados obtidos neste estudo, comparativamente com os que podem ser encontrados na literatura para ensaios similares [70], figura 3.4, são bastante coincidentes. Na verdade, apesar de se ter dividido o solo em apenas 3 frações, o comportamento é análogo e os resultados foram concordantes, apresentando eliminação de cádmio em proporções similares.

3.5 Medidas de pH

Todas as variações de pH ocorrentes durante as medidas, seja do solo ou das soluções eletrolíticas presentes nas câmaras, foram mantidas sob controle neste estudo.

A acidificação do solo provoca, geralmente, um aumento da solubilidade das espécies minerais presentes, o que implica um aumento da força iônica e da condutibilidade elétrica desse solo. Se a acidificação da amostra de solo (como consequência da produção eletrolítica de H^+ durante o processo de remediação) não se controla, uma parte do potencial elétrico aplicado à célula eletroquímica de electrorremediação empregar-se-á em “mover” (desde o ânodo até ao cátodo) os referidos protões, com a consequente perda do rendimento do processo de remediação. Por outro lado, e de forma análoga no cátodo, os iões OH^- gerados pelo processo eletrolítico têm que ser controlados, a fim de evitar perdas no rendimento do processo de remediação como consequência do “movimento” desses iões hidroxilo para o

ânodo da célula. Esta é a razão de ser tão importante seguir o valor do pH na célula eletroquímica.

Os resultados de cada ensaio encontram-se apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Monitorização do pH do solo e das câmaras dos eléctrodos. Os ensaios 1, 2, 3 e 4 correspondem a tensões aplicadas de 5, 10, 15 e 20 V, respetivamente. A fração de solo 1 é a fração mais próxima do ânodo, a fração 3 é a mais distante e a fração 2 encontra-se a uma distância intermédia.

Ensaio	Fração de solo	pH solo	pH câmaras	
			Cátodo	Ânodo
0 ^a	1	4.9 - 5.5	9.4 - 9.5	2.3 - 2.5
	2	4.8 - 4.9		
	3	3.5 - 4.0		
1	1	4.9	5.6	4.4
	2	5.6		
	3	4.1		
2	1	5.1	6.1	2.0
	2	5.2		
	3	4.4		
3	1	5.4	9.7	1.7
	2	5.2		
	3	2.9		
4	1	5.6	12.3	1.6
	2	3.6		
	3	2.8		

Nota: a) O branco foi denominado ensaio 0, ensaio que não continha contaminação de cádmio e que se aplicou as tensões aos eléctrodos em estudo, de forma que, quando analisámos as diferentes frações de solo contaminado, nas quais se tinham aplicado diferentes tensões pudésemos eliminar os parâmetros que não interessavam para o estudo, como a interferência de outros metais.

Ao longo dos ensaios de electrorremediação foram medidos os valores de pH nas diferentes frações do solo, como também nas câmaras, observou-se com o aumento da tensão aplicada, a câmara onde se encontrava o ânodo e a onde se encontrava o cátodo

variavam bruscamente os seus valores (tabela 3.3), enquanto que nos solos a variação do pH era muito menor. Devido às variações ocorrentes do pH, deve-se sempre seguir o pH durante o processo, para evitar ao máximo perdas de rendimento do processo de remediação devido às frentes de pH.

3.6 Análises fluorescência de raios X

Foram feitas análises por fluorescência de raios X aos eléctrodos de aço inoxidável utilizados nos ensaios com a célula eletroquímica, e aos depósitos que surgiram com a aplicação de diferentes valores de tensão entre os eléctrodos. Estas análises foram efetuadas de forma a identificar os elementos constituintes tanto dos eléctrodos como dos depósitos, no caso dos últimos, comprovar que os resíduos eram realmente de cádmio. Nas experiências, tal como descrito na tabela 2.2, foram utilizadas as tensões entre os eléctrodos de 10 V, 15 V, e 20 V para os ensaios em branco, e de 5 V, 10 V, 15 V, e 20 V para os ensaios com solos sintéticos mas contaminados com 10 g/L de sulfato de cádmio.

As análises foram efetuadas pelo Doutor Pedro Sidónio Pereira da Silva (plataforma analítica TAIL-UC) utilizando um espectrómetro de fluorescência de RX com mapeamento equipado com um detetor SSD Vortex e uma fonte de RX de Mo (50 kV, 50 W), Hitachi SEA6000VX. A autora agradece reconhecida esta preciosa ajuda.

3.6.1 Análise ao ânodo depois de aplicada uma tensão de 10 V (solo sem contaminante)

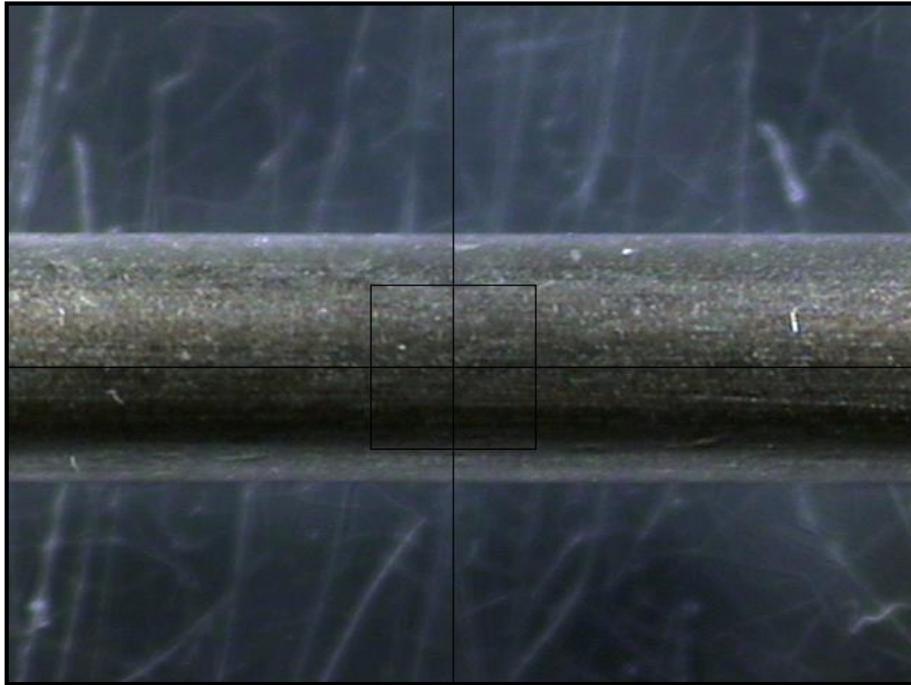


Figura 3.5: Ilustração representativa do ânodo após aplicada uma tensão de 10 V, em solo não contaminado.

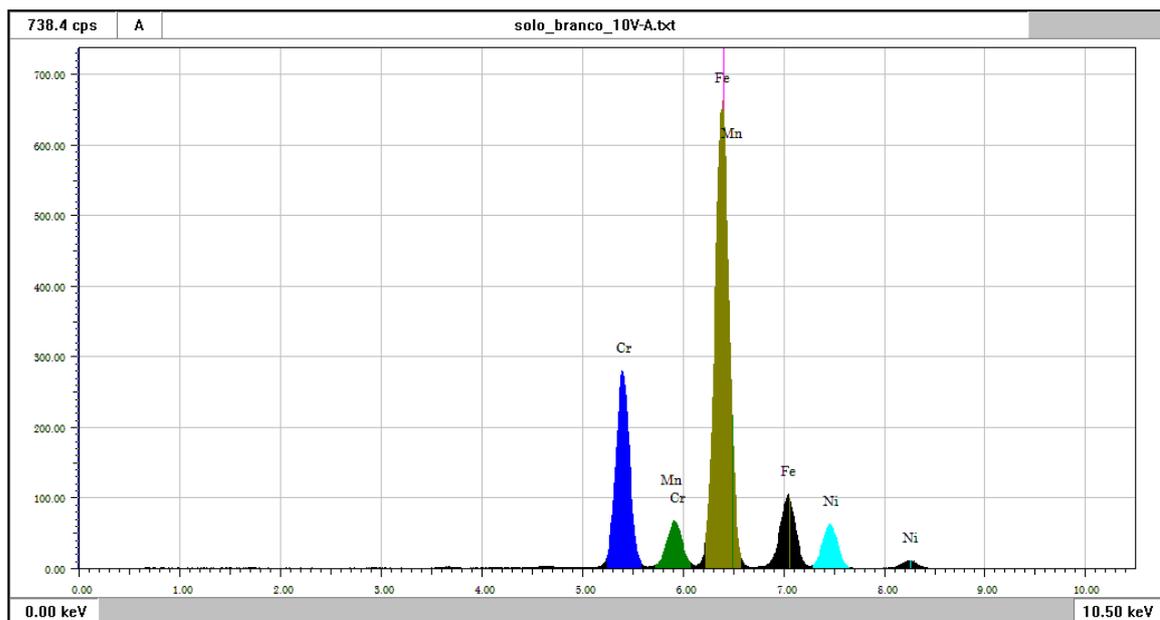


Figura 3.6: Espectro do ânodo após aplicada uma tensão de 10 V, em solo não contaminado.

Nas figuras 3.5 e 3.6 encontram-se os resultados da análise por fluorescência de raios X ao ânodo para um ensaio sem contaminantes, a 10 V.

Como se pode observar na figura 3.6, o eléctrodo, após aplicada a tensão de 10 V durante 48 horas, tem na sua constituição os metais Cr, Mn, Fe e o Ni. Pode-se observar que os metais mais predominantes são o Fe e o Mn.

3.6.2 Análise ao cátodo depois de aplicada uma tensão de 15 V (solo sem contaminante)

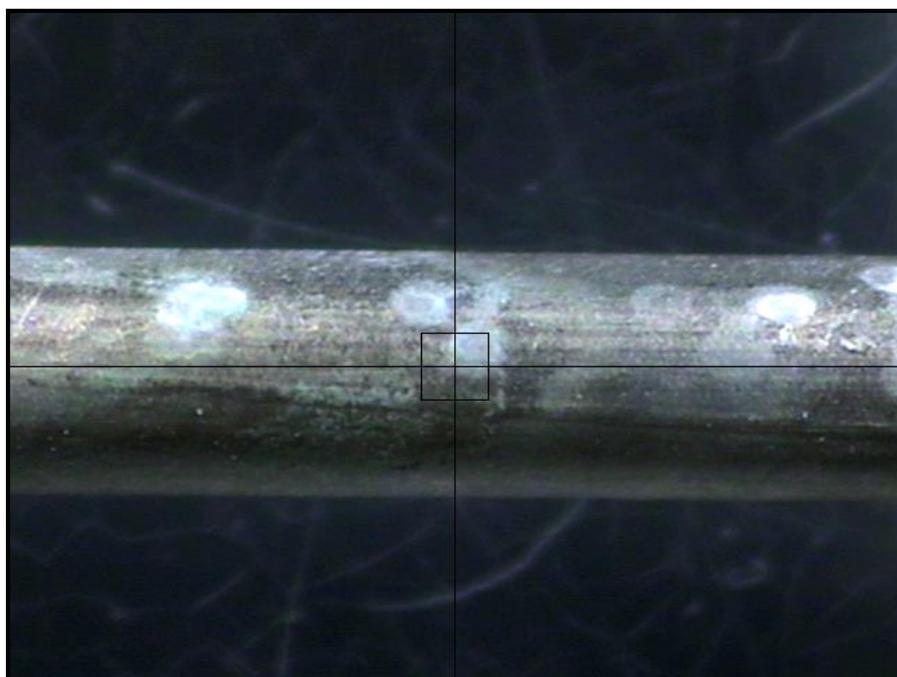


Figura 3.7: Ilustração representativa do cátodo após aplicada uma tensão de 15 V, em solo não contaminado.

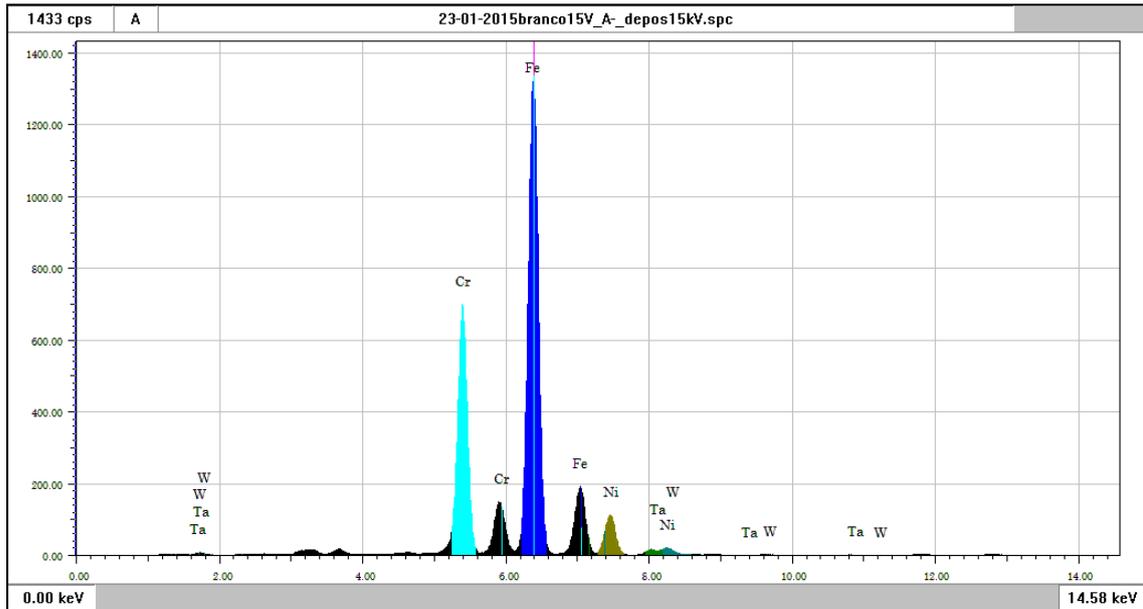


Figura 3.8: Espectro do cátodo após aplicada uma tensão de 15 V, em solo não contaminado.

Na análise da figura 3.7 observa-se que quanto maior for a tensão aplicada aos eléctrodos, maior serão as alterações sofridas pelo cátodo.

Pela figura 3.8 podemos comprovar que o eléctrodo continua a ter a sua constituição maioritária de Fe e Cr, mas agora também foram detetados outros metais como o W e Ta.

3.6.3 Análise ao ânodo depois de aplicada uma tensão de 20 V (solo contaminado)



Figura 3.9: Ilustração representativa do ânodo após aplicada uma tensão de 20 V, em solo contaminado.

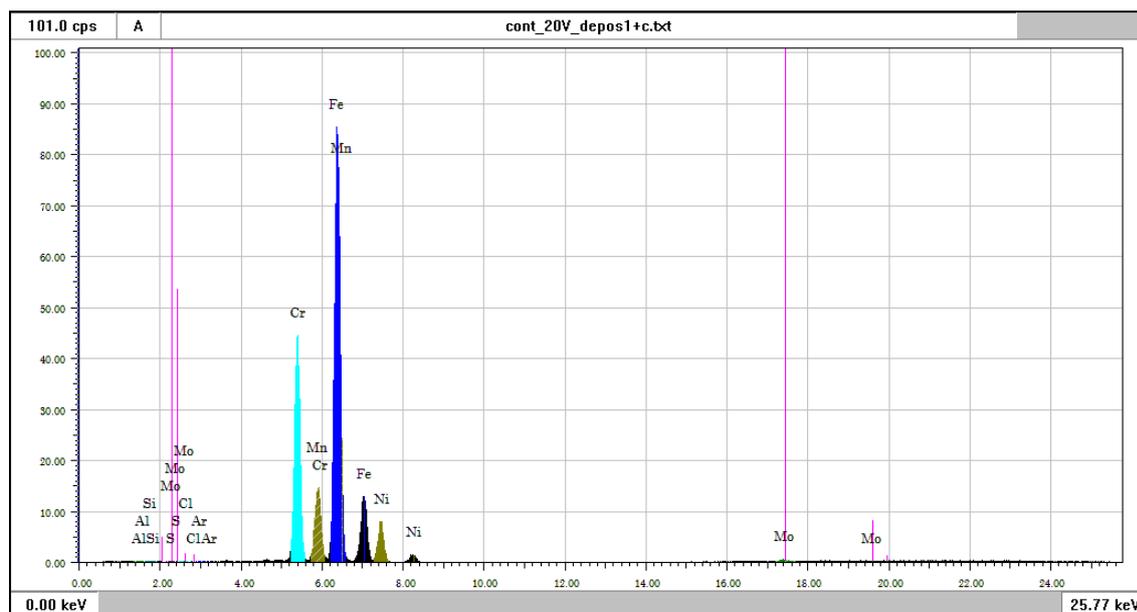


Figura 3.10: Espectro do ânodo após aplicada uma tensão de 20 V, em solo contaminado.

Como se pode ver na figura 3.10 e anteriores, nestes resultados tal como nos anteriores, a constituição do eléctrodo não varia significativamente, e é de referir que como se pode comprovar, os eléctrodos não têm na sua constituição o metal contaminante, o cádmio.

Pela figura 3.9 observa-se que o eléctrodo está extremamente danificado, possivelmente devido às mudanças de pH bruscas. No caso deste eléctrodo o pH chegou a 1.6, um meio muito ácido.

3.6.4 Análise do resíduo depositado na câmara do cátodo depois de aplicada uma tensão de 20 V (solo contaminado)

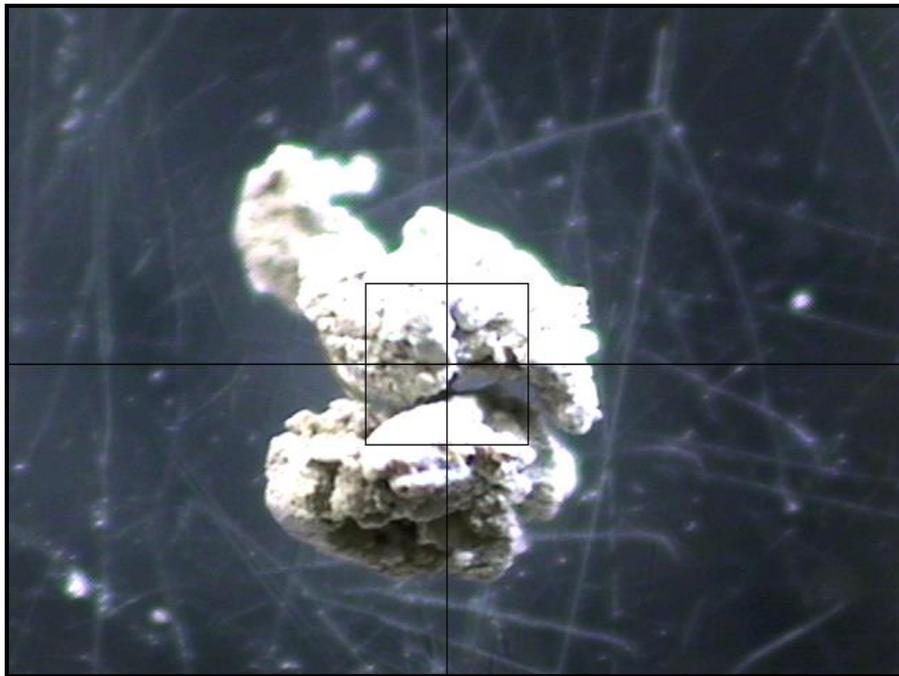


Figura 3.11: Ilustração representativa do resíduo depositado na câmara do cátodo após aplicada uma tensão de 20 V, em solo contaminado.

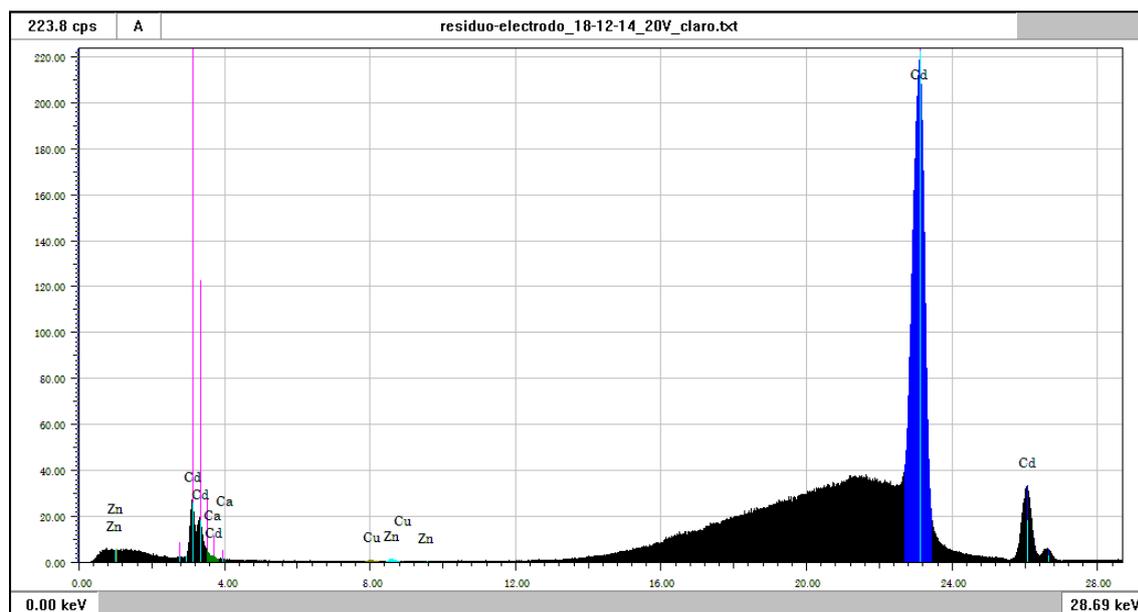


Figura 3.12: Espectro do resíduo depositado na câmara do cátodo após aplicada uma tensão de 20 V, em solo contaminado.

A figura 3.12 mostra que o resíduo depositado na câmara onde se encontrava o eletrodo cátodo tem na sua constituição cádmio, o que prova que a técnica é viável, pois era o esperado. Estes testes comprovam as percentagens de remoção do cádmio são elevadas.

3.6.5 Análise do resíduo depositado no cátodo depois de aplicada uma tensão de 20 V (solo contaminado)

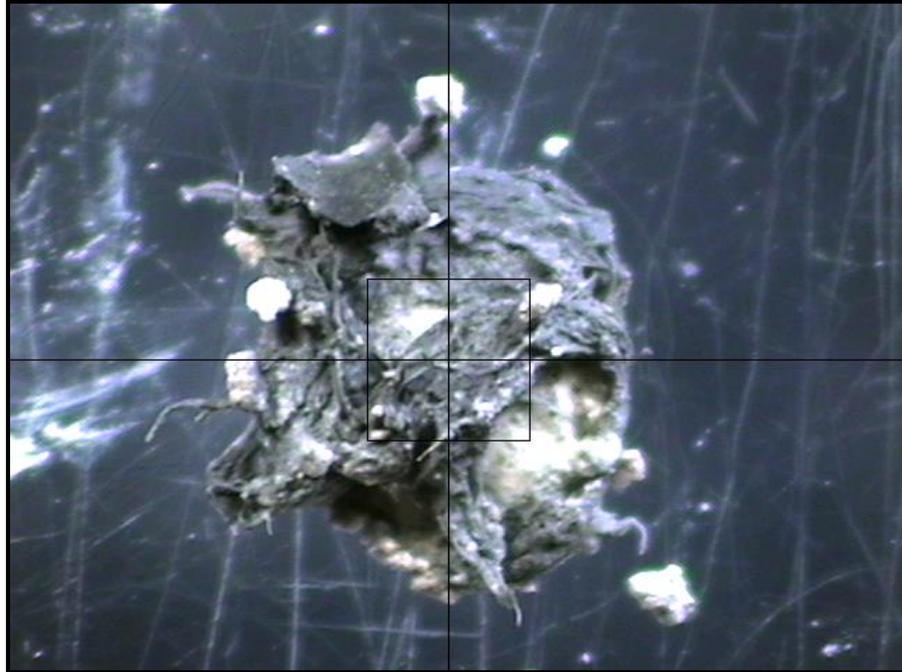


Figura 3.13: Ilustração representativa do resíduo depositado no cátodo após aplicada uma tensão de 20 V, em solo contaminado.

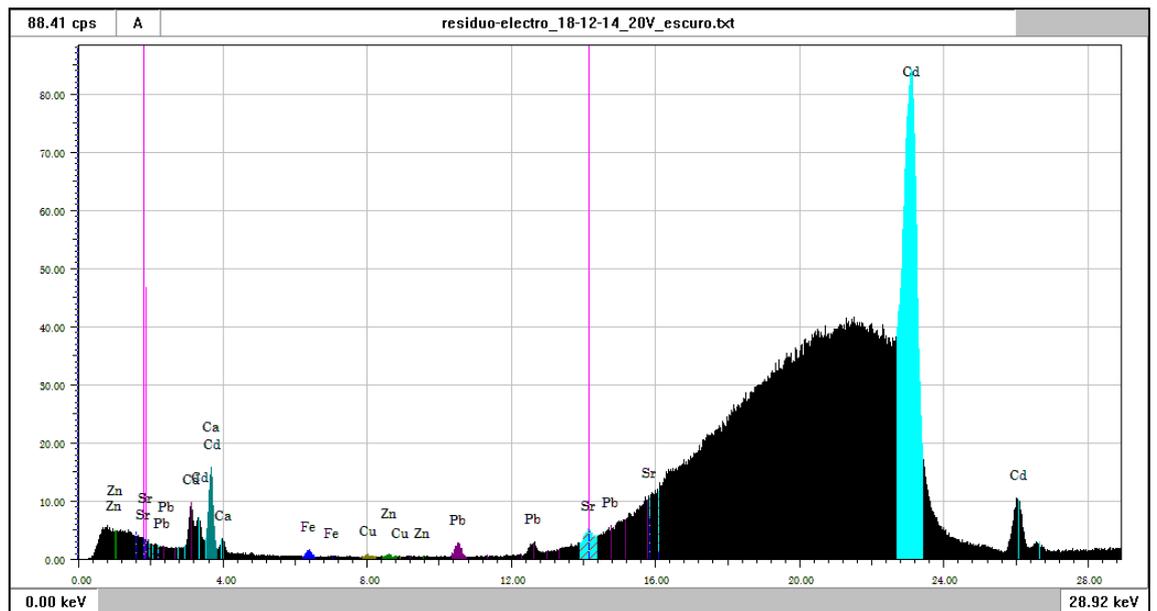


Figura 3.14: Espetro do resíduo depositado no cátodo após aplicada uma tensão de 20 V, em solo contaminado.

Na figura 3.14 o resíduo depositado no cátodo tem como maior constituinte o cádmio. Tem outros constituintes, o que se pode dever a este resíduo ter sido retirado diretamente do eletrodo e fragmentos deste terem sido também removidos. Esta pode também ser uma consequência da elevada degradação do eletrodo devido altos valores de pH.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho foram feitas análises com o objetivo de remover cádmio e cobre de solos sintéticos contaminados, com o auxílio de célula eletroquímica. Este estudo foi efetuado com o intuito de futura aplicação da electrorremediação *in-situ* para a remoção de metais pesados de solos ou, até mesmo, águas altamente contaminadas.

Inicialmente efetuaram-se análises por espectrofotometria de UV/Visível como método quantitativo dos metais. Existiram algumas dificuldades na utilização deste método experimental, observou-se que o máximo de absorvância para o Cu (II) foi de 808 nm e para o Cd (II) não se obtiveram bandas de absorção, mas mesmo para o Cu (II) observou-se uma diferença em torno de 30 % por defeito, possivelmente podem ter ocorrido interações entre o metal e os silicatos do solo, formando complexos e mascarando a concentração real do metal.

Utilizou-se a voltametria de pulso diferencial como método substituto da espectrofotometria de UV/Visível para obter quantificação dos metais no solo. Após a análise das amostras de solo que sofreram a electrorremediação na célula eletroquímica, verifica-se pelo gráfico 3.3 que a migração do cádmio não é uniforme. Observa-se que com o aumento do gradiente de tensão entre os elétrodos, aumenta a migração do cádmio no sentido do cátodo, ainda que este fique parcialmente precipitado na região central, possivelmente devido à frente de pH formada pela eletrólise da água (tabela 3.3) . Quando comparados estes resultados com a literatura (figura 3.4), os resultados obtidos são concordantes. Concluiu-se que a remoção do cádmio presente no solo pode efetuar-se com eficácias perto dos 100 %.

Ao longo dos ensaios de electrorremediação foram medidos os valores de pH nas diferentes frações do solo, como também nas câmaras, observou-se com o aumento da tensão aplicada, a câmara onde se encontrava o ânodo e a onde se encontrava o cátodo variavam bruscamente os seus valores (tabela 3.3), enquanto que nos solos a variação do pH era muito menor. Devido às variações ocorrentes do pH, deve-se sempre seguir o pH

durante o processo, para evitar ao máximo perdas de rendimento do processo de remediação devido às frentes de pH.

Pelas análises de fluorescência de raios X verificou-se que os resíduos resultantes da electrorremediação, na célula electroquímica, na sua composição têm cádmio, e verificou-se ainda, que não existia contaminação com cádmio por parte dos eléctrodos utilizados na electrorremediação.

Em conclusão, a célula electroquímica revelou-se um êxito, mesmo que ainda numa versão muito simples e preliminar. É importante considerar que não houve adição de agentes de optimização (e. g. um agente complexante como o EDTA) nem circulação de fluido electrolítico para limpeza das frentes de pH. O uso da voltametria como método de detecção revelou-se adequado, permitindo identificar concentrações residuais de cádmio no solo até 10^{-5} g/Kg de solo.

Infelizmente e devido ao tempo dedicado ao desenho, construção e optimização dos parâmetros iniciais de operacionalidade da célula electroquímica, não se puderam realizar mais ensaios para o Cu(II). No futuro, além de avaliar a eficácia do método na remoção de iões metálicos seria de grande importância fazer pequenos ajustes na célula, tais como a manutenção de um fluxo contínuo de electrólito nas câmaras laterais, permitindo assim evitar o desenvolvimento de frentes de pH demasiadamente alcalinas e/ou ácidas (e consequente precipitação parcial do cádmio no solo) e substituição dos eléctrodos de aço inoxidável (que por sua natureza já são contaminantes) por eléctrodos de carbono vítreo.

Capítulo 5

Referências

- [1] F. Serra, “Tourism & Management Studies,” [Online]. Available: <http://tmstudies.net/index.php/ectms/article/viewFile/7/50>. [Acedido em 30 04 2015].
- [2] C. M. Ferreira e A. B. Ribeiro, Artists, *A Horticultura volta à cidade*. [Art]. Instituto Superior de Agronomia, 2011.
- [3] K. F. Cherru, *Plating Waste Treatment*, Michigan: Ann Arbor Sciences Publications Inc., 1982.
- [4] A. Candeias e J. Mirão, “Minas Abandonadas – um problema sério,” Centro de Química da Universidade de Évora, [Online]. Available: http://home.uevora.pt/~ueline/quimica_para_todos/minas_abandonadas_um_problema_serio.pdf. [Acedido em 13 06 2015].
- [5] A. J. Gilbón, *Proyeto terminal para obtener el título Licenciatura en Química*, 2001.
- [6] J. Vries, *Food Safety and Toxicology*, USA: CRC, 1996.
- [7] F. Gimbert, M. G. Vijver, M. Coeurdassier, R. Sheifler, W. J. G. M. Peijnenburg, P.-M. Badot e A. Vaufleury, *Environmental Toxicology & Chemistry*, vol. 27(6), pp. 1284-1292, 2008.
- [8] G. Calabuig, *Medicina Legal y Toxicología*, 6a Edición, Barcelona, España: Masson, 2004.
- [9] C. D. Klaassen, *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, USA: McGraw-Hill, 2001.
- [10] R. D. Harbison, M. M. Bourgeois e G. T. Johnson, *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology 6th Edition*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.
- [11] C. L. M. P. Guisard, Artist, *A Vigilância Ambiental em Saúde Sobre o Uso Agrotóxico em um Município do Vale de Paraíba*. [Art]. Universidade de Taubaté - Brasil, 2006.
- [12] S. J. Michereff, Artist, *Controle Químico de Doenças de Plantas - Fitopatologia I*. [Art]. Universidade Federal Rural de Pernambuco - Departamento de Agronomia - Área de Fitossanidade, 2004.
- [13] A. P. Ferreira, C. L. N. Cunha, E. D. Wermelinger, M. B. Souza, M. F. Lenzl, C. M.

- Mesquita e L. C. Jorge, *Revista Baiana de Saúde Pública*, vol. 30 (2), nº 309-321, 2006.
- [14] A. Furst, *International Journal of Toxicology*, vol. 21 (5), pp. 419-424, 2002.
- [15] C. A. Kan e G. A. L. Meijer, *Animal Feed Science & Technology*, vol. 133, pp. 84-108, 2007.
- [16] S. Colacioppo, “Higiene e Toxicologia Ocupacional - Metais Pesados,” em *I Jornadas de Toxicologia da Sociedade Paulista de Medicina no Trabalho*, Universidade de São Paulo - Brasil, 2001.
- [17] R. Yokel, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B - Critical Reviews*, vol. 9(1), pp. 63-85, 2006.
- [18] E. M. A. Leite e L. C. A. Amorim, Artists, *Toxicologia Geral*. [Art]. Universidade Federal de Minas Gerais - Faculdade Farmácia - Brasil, 2001.
- [19] B. B. C. Sousa, Artist, *Microcontaminantes ambientais, um estudo aplicado de sua importância médico legal*. [Art]. Universidade do Porto, 2013.
- [20] M. T. Abreu e F. A. Suzuki, *Revista Brasileira de Otorrinolaringologia*, vol. 68(4), pp. 488-494, 2002.
- [21] “Royal Society of Chemistry,” [Online]. Available: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/48/cadmium>. [Acedido em 11 06 2015].
- [22] B. L. Vallee, *Annual Review of Biochemistry*, vol. 41, pp. 91-128, 1972.
- [23] K. A. Louekari, *Environmental Modeling & Assessment*, vol. 13, pp. 517-525, 2008.
- [24] R. Cespon-Romero, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 88(8), pp. 539-547, 2008.
- [25] P. G. Reeves e R. L. Chaney, *Science of the Total Environment*, vol. 398, pp. 13-19, 2008.
- [26] C. Rubio, A. Hardisson, J. I. Reguera, C. Revert, M. A. Lafuente e T. Gonzalez-Iglesias, *Environmental Research*, vol. 100(1), pp. 123-129, 2006.
- [27] J. d. S. Veiga e A. P. Matos, *Química Inorgânica*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1967.
- [28] MSD, “Manual Merck para a Família,” [Online]. Available: <http://www.manualmerck.net/?id=161&cn=1265>. [Acedido em 12 06 2015].
- [29] J. W. Lambe e R. V. Whitman, *Soil Mechanics*, New York: John Wiley & Sons, 1969.
- [30] C. W. Fetter, *Contaminant Hydrology*, New York: Macmilan Publishing Co., 1993.
- [31] A. Nass, “O conceito de poluição,” [Online]. Available: <http://graduacao.iqsc.usp.br/files/poluicao.pdf>.
- [32] L. O. G. Diotti, Artist, *Controle de pH na técnica de biorremediação eletrocínética*. [Art].

- Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- [33] C. A. B. Schmidt, Artist, *Aplicação de técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos*. [Art]. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- [34] A. J. P. P. M. Silveira, Artist, *Estudo em Modelo Físico 2D de Biorremediação Eletrocinética*. [Art]. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [35] G. Uehara e G. Gillman, *The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays*, Austrália: Westview Press, 1981.
- [36] J. K. Mitchell e K. Soda, *Fundamentals of Soil Behavior*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [37] J. K. Mitchell, *Fundamentals of Soil Behavior*, 2nd edition, New York: Wiley, 1993.
- [38] A. T. Yeung, *Advances in Porous Media*, vol. 2, pp. 309-395, 1994.
- [39] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, New York: Wiley, 1980.
- [40] D. A. De La Rosa-Pérez, M. M. M. Teutli-León e M. E. Ramírez-Islas, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 23(3), pp. 129-138, 2007.
- [41] S. Pamukcu, L. I. Khan e H. Y. Fang, “Zinc detoxification of soils by electro-osmosis,” *Transp. Res. Rec.*, vol. 1288, 1991.
- [42] S. Pamukcu e J. K. Wittle, *Environmental Progress*, vol. 11(3), pp. 241-250, 1992.
- [43] M. Lopes, G. Avillez, C. N. Costa e J. A. Almeida, “Monitorização da pluma de contaminação das águas subterrâneas,” [Online]. Available: http://repositorio.ineg.pt/bitstream/10400.9/1006/1/Lopes_28627CD_H76.pdf. [Acedido em 14 06 2015].
- [44] J. Hamed, Y. B. Acar e R. J. Gale, *J. Geotechnical Engineering*, ASCE, 1991.
- [45] R. F. Probstein e R. E. Hicks, *Science*, vol. 260, pp. 498-503, 1993.
- [46] K. R. Reddy e U. Parupudi, *Soil and Sediment Contamination*, vol. 6 (4), pp. 391-407, 1997.
- [47] A. P. Segall e C. J. Bruell, *Journal Environ. Eng.*, vol. 118(1), pp. 84-100, 1992.
- [48] Y. B. Acar e A. N. Alshwabkeb, *Environment Science Technology*, vol. 27 (13), p. 2638–2647, 1993.
- [49] C. Gong e R. Donahoe, *J. Applied Geochemistry*, vol. 12(3), pp. 243-254, 1997.
- [50] M. M. Page e C. L. Page, “Electroremediation of Contaminated Soils,” *Journal of Environmental Engineering*, pp. 208-219, 2002.
- [51] M. V. Vázquez, F. Hernández-Luis, D. Grandoso e C. D. Arbelo, “Study of the Electrical Resistance of Andisols Subjected to Electro-Rmediation Treatment,”

- Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 22, pp. 399-410, 2004.
- [52] D. H. Gray e J. K. Mitchell, *J. Soil Mech. and Found. Div.*, vol. 93(6), pp. 209-236, 1967.
- [53] D. A. Tobón e M. V. Vázquez, *Proceedings del XIV Congreso de la SIBAE*, Oaxaca, 2000.
- [54] O. Souilah, D. E. Akretche e C. Cameselle, “Electroremediation of contaminated soil by heavy metals using ion,” *Electrochimica Acta*, vol. 86, p. 138– 141, 2012.
- [55] M. Pazos, E. Rosales, T. Alcántara, J. Gómez e M. A. Sanromán, “Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, pp. 1-11, 2010.
- [56] Y. B. Acar, J. T. Hamed, A. N. Alshawabkeh e R. J. Gale, “Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current,” *Géotechnique*, vol. 44(2), pp. 239-254, 1994.
- [57] J. Virkutyte, M. Sillanpää e P. Latostenmaa, “Electrokinetic soil remediation - critical overview,” *The Science of the Total Environment*, vol. 289, pp. 97-121, 2002.
- [58] J. Raj, A. R. Mohineesh e T. D. Dogra, “Direct Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper Metal in Tap Water,” em *Web of Conferences*, 2013.
- [59] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2a ed., New Jersey: Wiley-VCH, 2000.
- [60] D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Neiman, *Princípios de análise instrumental*, 5a ed, Porto Alegre : Bookman, 2002.
- [61] J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, New York: Wiley & Sons, 1982.
- [62] A. J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley: John Wiley & Sons, 2002.
- [63] A. M. O. Brett e C. M. A. Brett, *Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações*, Coimbra: Almedina, 1996.
- [64] M. d. L. S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1990.
- [65] H. Willard, L. Merritt e J. Dean, *Análise Instrumental 4a Edição*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1965.
- [66] T. LLC, “Wikispaces,” TES Global Limited, 2005. [Online]. Available: <https://quimicainstrumental.wikispaces.com/1.+Espectroscopia+no+UV-Vis>. [Acedido em 04 06 2015].
- [67] F. R. P. Rocha e L. S. G. Teixeira, “Strategies to increase sensitivity in UV-VIS spectrophotometry,” *Nova Química*, vol. 27(5), 2004.
- [68] T. M. R. M. Almeida, Artist, *Estudo de distribuição de elementos vestigiais em tecidos humanos*

- saudáveis e com carcinomas por espectrometria de raio-x.* [Art]. Universidade de Lisboa, 2007.
- [69] L. d. Matéria, Artist, *Emissão, Fluorescência e Absorção de Raio-X.* [Art]. Universidade de São Paulo.
- [70] S. Wenxin, Z. Zhiwei, Z. Liye e Y. Tunmin, *Advanced Materials Research*, pp. 113-114, 2010.

