

FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS EM MEIOS POROSOS, APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS: Influência do Potencial Elétrico e do Campo Elétrico

Antônio Idivan Vieira Nunes¹, João Aduino de Souza Neto² e Ernesto da Silva Pitombeira³

RESUMO – Este trabalho apresenta os resultados do comportamento do potencial elétrico e do campo elétrico entre dois eletrodos de uma célula eletroquímica bi-dimensional construída em acrílico com um suporte poroso distribuído uniformemente com uma solução de um íon trivalente complexado com EDTA. Através de um sistema de aquisição dados *on-line* assistido por computador foi possível monitorar a evolução do perfil do potencial elétrico, e conseqüentemente do campo elétrico em função do tempo, observando-se assim a eletromigração e a eletrofocalização dos íons. Os resultados mostram que para os campos elétricos de 10 e 30 V/cm aplicados entre os eletrodos, por um período de 30 minutos ocorre a eletrofocalização na região de até 4cm de distância do ânodo, onde se encontra o pH favorável ao ponto iso-elétrico do íon trivalente. Observou-se também, que o tempo de focalização é menor para um campo elétrico maior: 7 minutos para o campo elétrico de 30 V/cm e 17 minutos para 10 V/cm.

ABSTRACT – This work shows the results of the behavior of the electric potential and field among two electrodes of a bi-dimensional electrochemical cell built with acrylic with a porous medium distributed uniformly with a solution of a trivalent ion complexed with EDTA. Through an on-line computer aided data acquisition system it was possible to monitor the evolution of the profile of the electric potential within the cell, and, as a result, of the electric field as a function of time, thereby observing the electromigration and the electrofocalization of the ions. This work aims at the theoretical and experimental study of the electromigration of metallic ions, being both a basis for and application to the remediation of soils, through the monitoring of the electric field by observing the focalization, electromigration and electro-osmosis phenomena. The results show that, for the electric fields of 10 and 30 V/cm applied between the electrodes, for a period of 30 minutes, there is the electrofocalization in the region of up to 4cm from the anode in which occurs a pH value favorable to the isoelectric point of the trivalent ion. We also noted that the time of focalization is smaller for a larger electric field applied: 7 minutes for the electric field of 30 V/cm and 17 minutes for a field of 10 V/cm.

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

1, 3) Professor da Universidade Federal do Ceará – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, 713, Fortaleza-CE, 60455-001, Brasil. e-mail: vieiranunes@yahoo.com.br

2) Professor da Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Geologia, Avenida Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife-PE, 50.740-530, Brasil. e-mail: адаuto@ufpe.br

1 - INTRODUÇÃO

Os processos da eletromigração e eletro-osmose associados aos fenômenos eletrocinéticos se realizam sempre em fase líquida e principalmente em fase aquosa. Constata-se que a corrente elétrica modifica consideravelmente a distribuição de diversos constituintes de uma fase líquida. Neste caso, logo que uma solução de diferentes eletrólitos é submetida à ação de um campo elétrico, pode-se constatar o deslocamento de moléculas ionizadas em direção aos eletrodos correspondentes. A força elétrica exercida em cada espécie depende do valor da carga efetiva que, para um eletrólito anfotérico é função do pH e da força iônica do meio. O movimento das espécies carregadas, sob a ação do campo elétrico e dos processos farádicos nos eletrodos, modifica o meio e, observa-se que os cátions se acumulam próximo ao cátodo(-), elevando, assim, o pH, e que os ânions se concentram próximo ao ânodo(+) o que faz baixar o pH. Devido a estes fenômenos, o movimento dos íons do eletrólito e as reações nos eletrodos, gera-se um gradiente de pH no sentido do ânodo para o cátodo. Este gradiente de pH sofre uma evolução desde linear até uma curva sigmoide inversa ao perfil do potencial elétrico entre os eletrodos, o que nos possibilita definir o comportamento do campo elétrico em toda a célula como sendo uma malha derivada do potencial elétrico e da distância.

1.1 Eletromigração de Íons Metálicos

Processos nos Eletrodos e Gradiente de pH: Na ocorrência do fenômeno da focalização sem a convecção forçada de uma solução, inicialmente prepara-se um íon metálico complexado com EDTA, para que este sofra maior influência do campo elétrico e que seja distribuído uniformemente na célula. Em seguida, com a aplicação de uma diferença de potencial entre o ânodo e cátodo ocorre à formação quase imediata de um gradiente de potencial uniforme na célula. A corrente, inicialmente igual à relação da tensão aplicada pela resistência da célula, circula entre os eletrodos e a mudança das cargas nas interfaces metal-solução é devido aos processos farádicos. O EDTA é um ácido que tem 4 grupos carboxílicos que o torna uma substância anfotérica. Sendo assim, qualquer que seja sua forma (ácido ou base) os equilíbrios correspondentes às dissociações dos íons HY^{-3} , H_2Y^{-2} , H_3Y^{-} , H_4Y e Y^{-4} devem ser respeitados de acordo com as constantes de equilíbrios citadas na literatura Geier e Karlen, (1971). Se considerarmos a representação M^{3+} como sendo um metal trivalente, como por exemplo (Fe^{3+} , Cr^{3+} ou Pr^{3+}) a complexação ocorre segundo as seguintes equações:





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



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



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

Focalização e Distribuição de Cargas: A formação do gradiente de pH tem por consequência a existência predominante da forma catiônica M^{3+} , nas proximidades do ânodo e da forma complexada MY^- próximo ao cátodo. O complexo MY^- sofre eletromigração na direção do ânodo, ou seja, migra para uma zona de baixo pH e de condições menos propícia a complexação. Nas proximidades de cada eletrodo existe o princípio da “ação”, constituída pela existência de uma forma iônica majoritária, e da “reação”, pelo movimento da espécie iônica na direção das zonas onde ela terá tendência a desaparecer com relação ao perfil da espécie de carga oposta. Pode-se, então, deduzir que a focalização é o resultado de dois movimentos antagônicos que se produzem nas proximidades do ponto isoelétrico nas proximidades do pH igual a 2,5 para a espécie iônica Pr^{3+} . A dinâmica dos processos de separação que envolve a isoeletrofocalização foi estudada experimentalmente por Vesterberg et al. (1966) e Thormann et al. (1986), e mais recentemente por Vieira Nunes (1999), através de aproximações teóricas acompanhadas por estudos experimentais.

Eletro-osmose em Meio Poroso: O fenômeno da eletro-osmose é definido como sendo o deslocamento de um líquido ao longo de uma parede sólida sob o efeito de um campo elétrico paralelo àquela. Geralmente, a superfície de um sólido adquire uma carga elétrica no contato com

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

1.2 *Remediação de solos e Processos Eletroquímicos*

A remediação de solos consiste na remoção ou neutralização de certos constituintes químicos com concentrações inadequadas àquele solo ou região que esteja sofrendo grande impacto ao meio ambiente. O processo de remediação depende de vários fatores, tais como: tipo, composição química e mineralógica, granulométrica, umidade, porosidade, pH, e profundidade dos solos, além da distribuição e configuração dos poços-eletrodos, bem como do tipo da substância contaminante. Especificamente neste caso, quando da aplicação dos fenômenos eletrocinéticos os que são mais levados em consideração são: a eletromigração e a eletro-osmose como descritos anteriormente. A aplicação desta nova tecnologia usando processos eletroquímicos, mais limpa e ecologicamente correta, traz benefícios não só com relação aos impactos ambientais, mas sobretudo, quanto ao custo-benefício, apesar do investimento inicial ser elevado.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 *Descrição da Célula Eletroquímica*

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

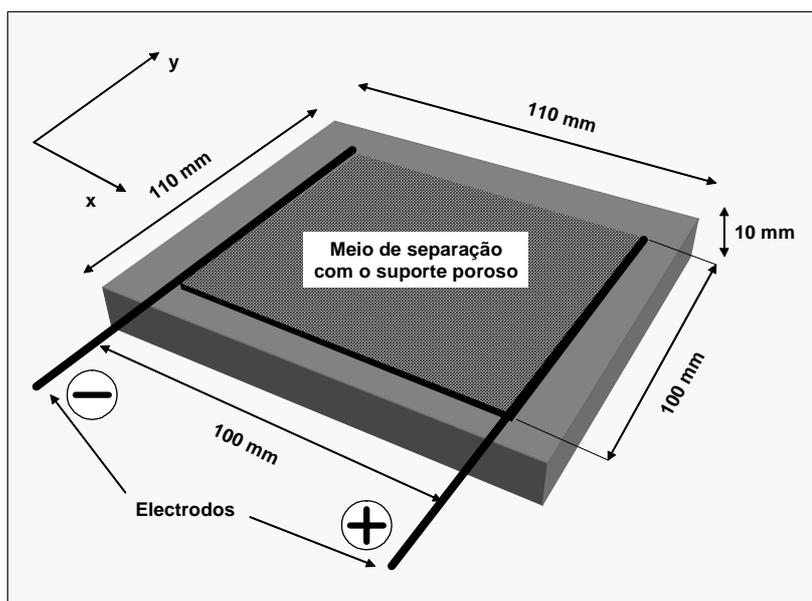


Figura 1: Representação gráfica da célula eletroquímica.

2.2 Sistema de Aquisição de Dados

A aquisição de dados foi feita a partir de um sistema informatizado constituído de:

- Um computador PC equipado com um processador Pentium de 500 MHz e 128Mb de memória RAM;
- Uma placa de aquisição do tipo CIO-DAS802 de 8 canais e uma expansão multiplexor CIO-EXP16 da ComputerBoards;
- Uma fonte de média tensão (0-500 V) e baixa amperagem;
- Um dispositivo eletrônico “Pente de Aquisição” com eletrodos de platina (Figura 2).

A placa de aquisição DAS802 dispõe de 8 canais, dos quais somente o canal “0” foi ligado à EXP16 que tem 16 entradas analógicas. A diferença de potencial aplicada entre os dois eletrodos da célula foi de 100 e 300 V, sendo valores constantes para cada experimento. Assim sendo, esta ordem de grandeza em volts não é aceita pelas limitações da DAS802, o que nos obrigou a desenvolver um sistema de redução de potencial *pente de aquisição* que transforma um valor máximo de potencial de 300 V para 5 V, como mostra a Figura 3. O pente de aquisição utiliza somente 10 das 16 entradas analógicas disponíveis na EXP16. Quanto aos programas de computadores utilizados para aquisição do potencial *on-line* e o tratamento de dados obtidos, utilizou-se o TestPoint[®] e Matlab[®], respectivamente.

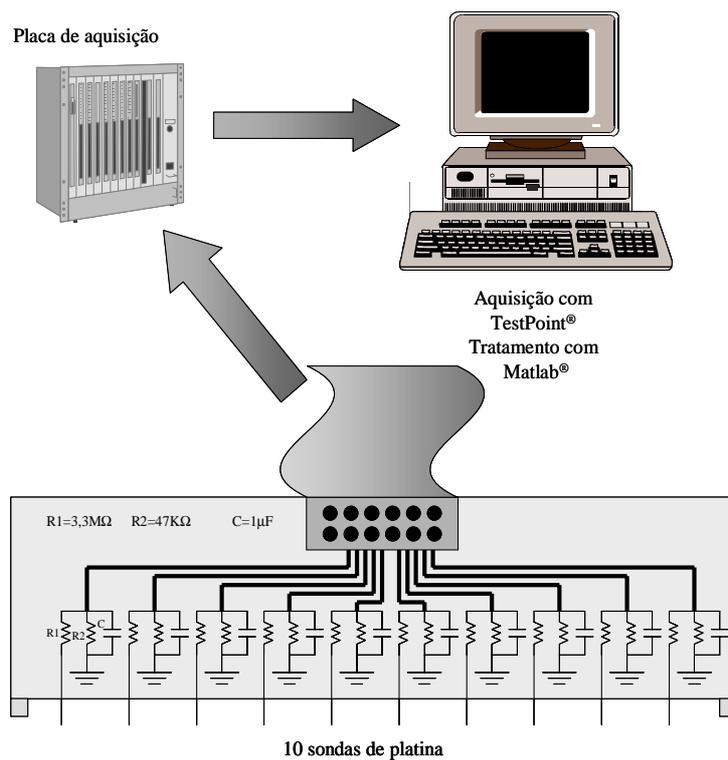


Figura 2: Representação do sistema de aquisição de dados.

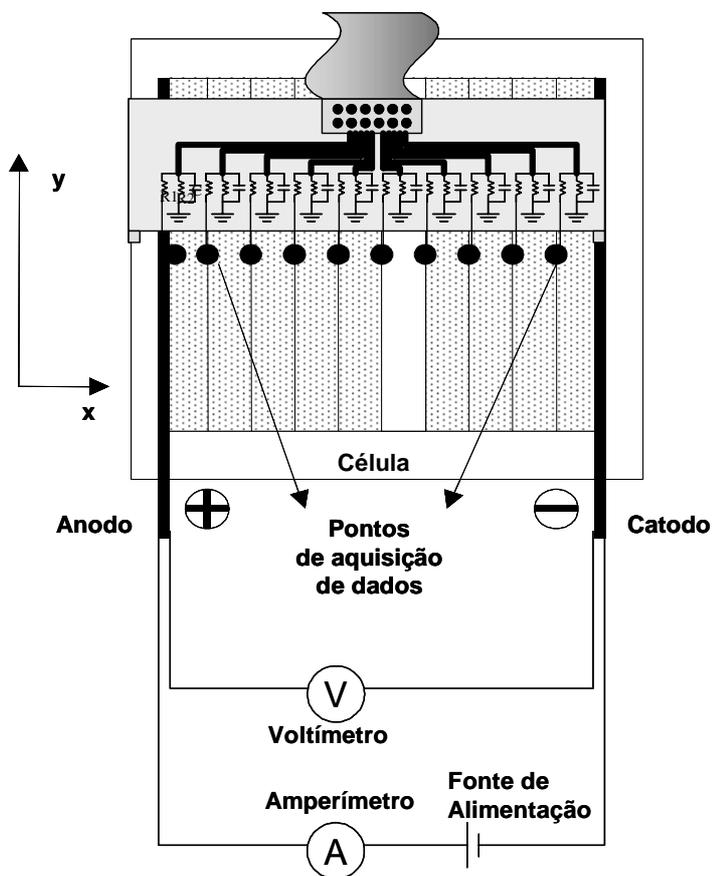


Figura 3: Representação do sistema de aquisição de dados.

2.3 Procedimentos Experimentais

A preparação da célula para os ensaios seguiu os mesmos procedimentos descritos por Vieira Nunes et al. (2007) para a determinação dos perfis de concentração e de pH. Depois de verificado a uniformidade da distribuição da solução no meio poroso e ter conectado o sistema de aquisição ao computador, deu-se início a um ensaio de 30 minutos. A aquisição dos dados foi feita como descrita anteriormente a partir de um programa desenvolvido no TestPoint[®]. Ao final do ensaio os dados foram tratados com o Matlab[®], para uma melhor visualização e interpretação, usou-se recursos de visualização em duas e três dimensões obtidas a partir da interpolação cúbica e derivas por diferenças finitas para os resultados do campo elétrico.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras (4a, 5a, 6a e 7a) e (4b, 5b, 6b e 7b), mostram respectivamente, em 3D e 2D o potencial e o campo elétrico para as tensões de 100 e 300 V da eletromigração do íon Pr³⁺ complexado com EDTA.

O fenômeno eletro-osmótico foi observado visualmente pelo acúmulo de líquido na metade do lado direito da célula.

Os resultados dos potenciais e dos campos elétricos foram obtidos com o “pente de aquisição” nos respectivos pontos indicados na Figura 3. Após vários ensaios preliminares, constatou-se que as linhas do campo elétrico se distribuíram de forma perpendiculares aos eletrodos o que nos fez simplificar para um sistema de aquisição unidimensional. O “pente de aquisição” mostrou-se bastante eficiente para cada segundo do tempo de aquisição apesar de um número restrito de 10 sondas de platina usadas na célula, o que nos fez recorrer aos métodos matemáticos para um melhor refino dos dados obtidos, conforme mostram os resultados nas Figuras de 4 a 7. Inicialmente, o potencial mostra um perfil linear passando a uma curva sigmóide próximo ao tempo de 30 minutos de operação. O perfil do potencial aparece particularmente íngreme quanto à inflexão da curva sigmóide a uma distância de aproximadamente 4 cm do ânodo. Conclui-se, então, que é nesta região, até 4 cm do ânodo, onde ocorre o acúmulo do íon que sofreu eletromigração, conforme os resultados obtidos por Vieira Nunes et al. (2007) para os perfis de concentração do íon investigado e do pH. Observou-se, ainda, que é nessa região onde se encontra a faixa de pH favorável ao ponto iso-elétrico dos íons trivalentes. Os pontos marcados por setas nas Figuras 4b, 5b, 6b e 7b, mostram o tempo aproximado da eletrofocalização de aproximadamente 7 e 17 minutos para 300 e 100 volt de tensão aplicada, respectivamente. Observou-se, também, que quanto maior a tensão, menor o tempo para dar início a eletrofocalização.

Para os ensaios realizados, observou-se que o campo elétrico mais fraco é da ordem de algumas centenas de V/m e ocorre no ânodo, isto em razão da concentração elevada de íons H^+ , do coeficiente de difusão muito elevado e da uniformidade da densidade de corrente. Para a região de até 4 cm de distância do ânodo o campo elétrico pode passar de 10^4 V/m e torna-se bastante mais intenso quando a tensão se eleva.

NOMENCLATURA

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

[] – Concentração molar

M^{3+} - Metal trivalente

Y^4- - Grupo do ânion do EDTA

HMY – Íon protonado

Ce^{3+} - Íon trivalente de cério

Nd^{3+} - Íon trivalente de Neodímio

Pr^{3+} - Íon trivalente de Praseodímio

μm – Micrômetro

2D – Duas dimensões

3D – Três dimensões

x – Distância entre os eletrodos

BIBLIOGRAFIA

GEIER, G. e KARLEN, U. (1971). “*Die Koordinationszahl von Lanthaniden : Thermodynamik der (LnIII)EDTA - Mischkomplexe mit den Anionen der 8-Hydroxychinolin 5-Sulfonsäure, Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure.*”, Helv. Chim. Acta, Vol. 54, p135-153.

GOUY, G. (1910). “*Sur la Condition de la Charge Electrique à la Surface d'un Electrolyte.*”, J. Phys. Radium. Vol. 9, p.457.

SCHWARZENBACH, G.; GUT, R. e ANDEREGG, G. (1954). “*Komplexone XXV. Die Polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure.*”, Helv. Chim. Acta, Vol. 37, p.937-957.

STERN, O. (1924). “*Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht.*”, *Z. Elektrochem.*, Vol. 30, p. 508-516.

THORMANN, W.; MOSHER, R. A. e BIER, M. (1986). “*Experimental and Theoretical Dynamics of Isoelectric Focusing. Elucidation of a General Separation Mechanism.*”, *Journal Chromatography*, Vol. 351, p. 17-29.

VESTERBERG, O. e SVENSSON, H. (1966). “*Isoelectric Fractionation, Analysis and Characterization of Ampholytes in Natural pH Gradients . Part IV .*”, *Acta Chem. Scand.*, Vol. 20, p. 820-834.

VIEIRA NUNES, A.I. (1999) “*Transport d’ions sous l’effet d’un champ électrique en milieu poreux: Application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation*”, INPL-CNRS-LSGC- Nancy-França, (Tese de Doutorado).

VIEIRA NUNES, A.I., SOUZA NETO, J.A. de, PITOMBEIRA, E. da S. (2007) “*Fenômenos Eletrocinéticos em Meios Porosos, Aplicação na Remediação de Solos: Influência do pH, Condutividade e Concentração do Contaminante*”, XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, São Paulo, Brasil, 2007.

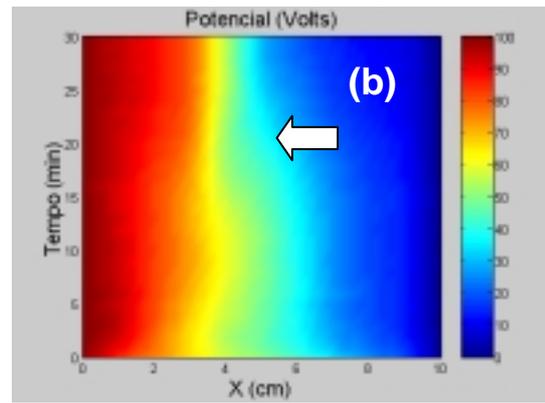
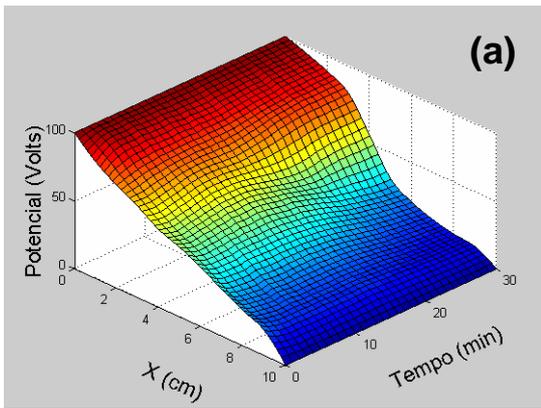


Figura 4: Potencial Elétrico em 3D e 2D, $[PrY]=2,5 \times 10^{-3} M$, 100 Volts

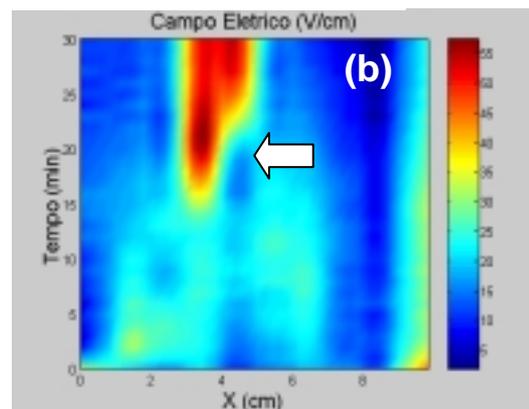
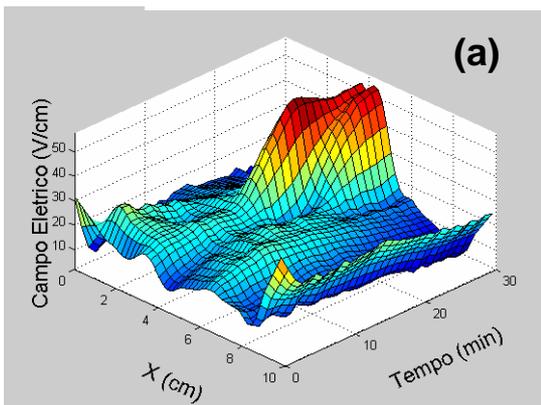


Figura 5: Campo Elétrico em 3D e 2D, $[PrY]=2,5 \times 10^{-3} M$, 100 Volts

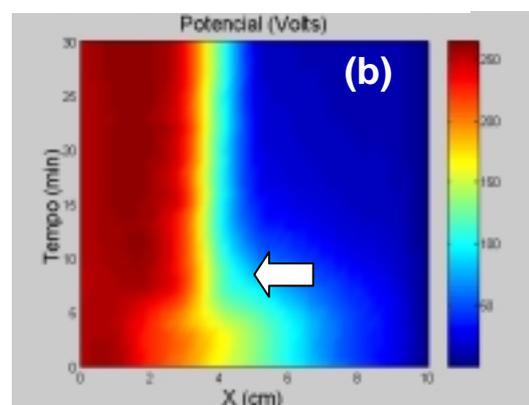
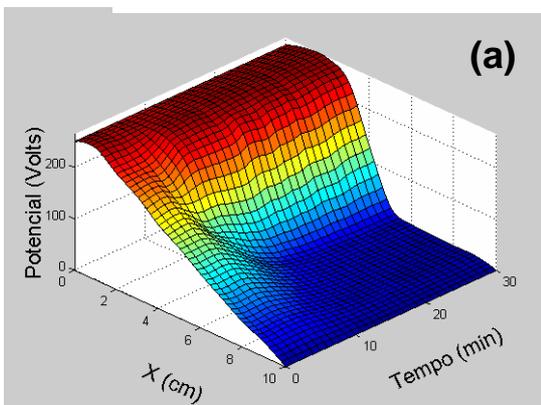


Figura 6: Potencial Elétrico em 3D e 2D, $[PrY]=2,5 \times 10^{-3} M$, 300 Volts

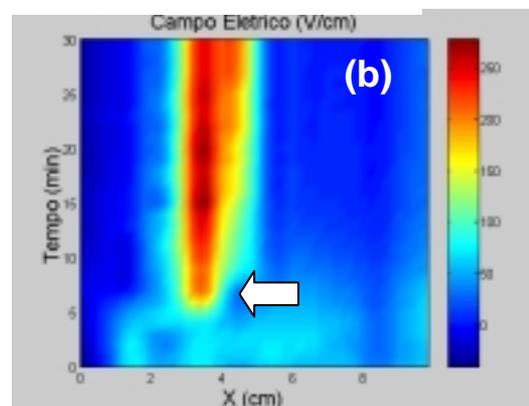
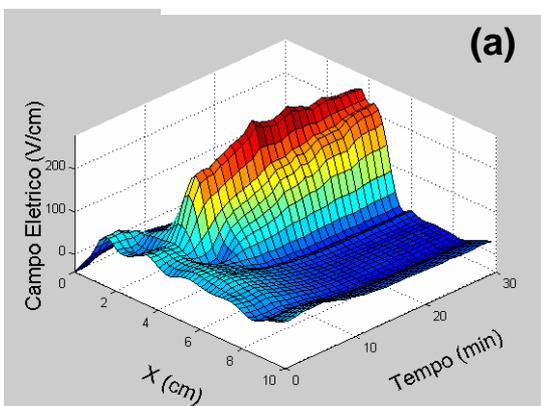


Figura 7: Campo Elétrico em 3D e 2D, $[PrY]=2,5 \times 10^{-3} M$, 300 Volts