

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme apresentado não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA PARA REMOÇÃO DE CHUMBO E NÍQUEL DE SOLOS DE LANDFARMING DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Viviane Ventura Guaracho¹, Maria José Jerônimo de Santana Ponte²,
Luiz Felipe Adamoski³, Marcos Oliveira⁴

Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Engenharia Mecânica,
Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural (PRH-24 / ANP),
Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Centro Politécnico - Curitiba/PR, CEP
81531-990, ¹vyguaracho@ufpr.br, ²mponte@demec.ufpr.br,
³adamoski@ufpr.br, ⁴marcosfgdo@yahoo.com.br

Resumo – Em muitas áreas no mundo, o solo tem sido seriamente contaminado, devido às práticas de disposição inadequadas e atividades industriais poluentes. O solo poluído torna-se uma ameaça ao meio ambiente por apresentar substâncias tóxicas, entre estas substâncias podemos citar os metais pesados. Como alternativa para solucionar esta ameaça, técnicas são desenvolvidas na tentativa de extrair estes contaminantes do solo, sendo uma delas a técnica da remediação eletrocinética, que tem sido considerada promissora porque apresenta um excelente potencial de recuperação. O processo de remediação eletrocinética consiste na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade através do solo entre dois ou mais eletrodos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para remoção dos metais pesados, Chumbo e Níquel, de solos de landfarming de refinarias de petróleo. O solo será simulado utilizando areia contaminada com nitrato de chumbo e de níquel e introduzido no interior do reator com concentrações previamente estabelecidas. Para uma redução nos custos experimentais deste trabalho será utilizada uma técnica de planejamento estatístico. Serão alterados parâmetros como: concentração dos íons, potencial aplicado e tempo. Visando uma avaliação econômica do reator serão avaliados as eficiências de remoção e o consumo energético.

Palavras-Chave: chumbo, níquel, remediação eletrocinética, solos landfarming.

Abstract – In many areas in the world, the ground has been seriously contaminated, had to practical of inadequate disposal and pollutant industrial activities. This polluted soil becomes a threat to the environment for presenting toxical substances; between these substances we can cite the heavy metals. As alternative to solve this threat, new techniques are developed, being one of them the technique of electrokinetic remediation, which has been considered promising because it presents an excellent potential of recovery. This process consists on the application of a direct current of low intensity through the ground between two or more electrodes. This way, the objective of this work is to evaluate the performance of this technique for removal of heavy metals, Lead and Nickel, from the ground of landfarming from oil refineries. The ground will be simulated using contaminated sand with nickel and lead nitrate and introduced in the interior of the reactor with concentrations previously established. For a reduction in experimental costs of this work, one technique of statistical planning will be used. Parameters will be modified as: concentration of ions, applied potential and time. Aiming at a economical evaluation of the reactor, the removal and the energy consumption efficiencies will be evaluated.

Keywords: lead, nickel, electrokinetic remediation, landfarming.

1. Introdução

O aumento no interesse de encontrar novas e inovadoras soluções para remoção de contaminantes de solos, minimizando sua poluição, tem mobilizado vários pesquisadores em busca de tecnologias para solucionar este problema. Dentre estas tecnologias, a remediação eletrocinética tem sido considerada uma boa alternativa.

A remediação eletrocinética, também conhecida como processamento eletrocinético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrocorreção, pode ser usada para extrair metais pesados e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos e sedimentos (ACAR, *et al.*, 1995, p.117).

Esta técnica baseia-se na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm², ou de um potencial através do solo entre dois ou mais eletrodos. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas, a corrente aplicada mobiliza espécies carregadas eletricamente, partículas e íons no solo pelos seguintes processos:

- Eletromigração: transporte de espécies químicas carregadas sob um gradiente elétrico;
- Eletro-osmose: transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico;
- Eletroforese: movimento de partículas carregadas sob um gradiente elétrico;
- Eletrólise: reações químicas associadas com o campo elétrico.

A Figura 1 apresenta um diagrama do processo de aplicação típica da correção eletrocinética.

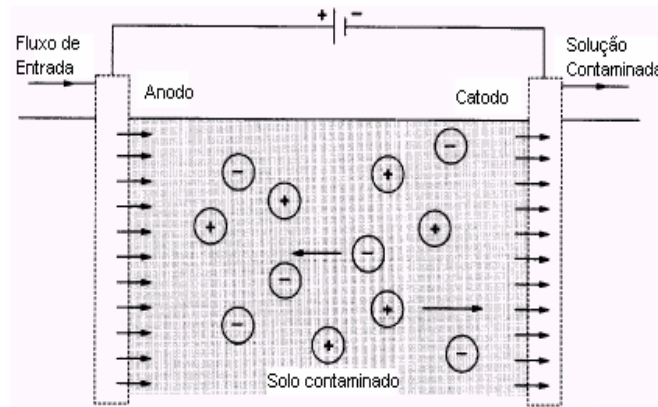


Figura 1. Diagrama sistemático do processo de remediação eletrocinética

A variação do pH nos eletrodos resulta da eletrólise da água. A solução torna-se ácida no ânodo porque os íons hidrogênio são produzidos e o gás oxigênio é liberado, seu pH poderia cair até abaixo de 2. No cátodo a solução torna-se básica, onde os íons hidróxido são gerados e o gás hidrogênio é liberado e seu pH poderia aumentar até acima de 12, em ambos casos depende da corrente total aplicada (ACAR *et al.*, 1997).

A frente ácida eventualmente migra do ânodo para o cátodo. A movimentação da frente ácida por migração resulta na dessorção de contaminantes do solo. O processo conduz à acidificação temporária do solo tratado, e não há um procedimento estabelecido para a determinação do tempo necessário para o restabelecimento do equilíbrio.

Estudos têm indicado que eletrodos metálicos podem dissolver-se como resultado da eletrólise e introdução de produtos corrosivos no solo. Porém, se eletrodos inertes, tais como carbono grafite ou platina forem usados, não serão introduzidos resíduos no solo tratado como resultado do processo.

Antes de a remediação eletrocinética ser adotada em um local, um número de diferentes campos e testes laboratoriais de filtragem devem ser realizados para determinar se o local é propício à técnica de tratamento.

Pretende-se aplicar esta técnica de tratamento em solos de sistema de landfarming de uma refinaria de petróleo, visto que com o aumento da necessidade de processamento de mais petróleo decorre a formação de mais resíduos.

O sistema de landfarming pode ser definido como um processo biotecnológico para tratamento de resíduos sólidos biodegradáveis na camada reativa do solo.

Este processo utiliza microorganismos do solo para tratamento dos resíduos industriais orgânicos biodegradáveis. Para isto, é mantida uma população microbiana aderida nas partículas do solo, que é colocada em contato com o resíduo a ser degradado.

O landfarming geralmente é utilizado para tratar resíduos oleosos provenientes da atividade petrolífera, recebendo os seguintes resíduos:

- Lodos químico e biológico, gerados diariamente na unidade de tratamento de despejos industriais;
- Lodos da estação de tratamento de água;
- Borras oleosas, provenientes da limpeza de fundo de tanques de petróleo e de tanques da estação de tratamento de despejos líquidos industriais (tratamentos primário e secundário).

No caso dos resíduos gerados nas refinarias, promove-se uma mistura entre a borra oleosa, por exemplo, e o solo, em condições favoráveis a biodegradação, dentre elas: ser passível de biodegradação pela população microbiana da camada reativa do solo; ser tolerado, em relação à toxicidade, pela população microbiana da camada reativa de solo e possuir propriedades físicas, principalmente viscosidade, compatíveis com as operações de aplicação e incorporação no solo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Para o estudo da recuperação dos íons dos metais pesados (chumbo e níquel) foi projetada uma unidade experimental, representada esquematicamente na Figura 2.



Figura 2. Representação do conjunto reator cilindro para remediação eletrocinética

Esta unidade é constituída pelos seguintes componentes:

- Reator eletrocinético cilíndrico com 9cm de diâmetro e 19cm de comprimento, no interior do qual contém areia com granulometria conhecida, sendo esta areia contaminada com sais de chumbo e níquel;
- Bomba dosadora peristáltica marca Milan em aço inoxidável com potência de 1,0HP cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável;
- Fonte da marca Power Supply modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30V e 10A e controlada por corrente;
- Dois multímetros digitais: um deles ajustado para a leitura de queda de potencial no reator e outro ajustado para a leitura de corrente aplicada ao reator;
- Válvula reguladora: para obtenção da vazão.

O reator eletrocinético a ser utilizado para o processo de remediação apresentado na Figura 2 foi projetado e construído segundo literatura (YEUNG, et al., 1997), apresenta uma configuração cilíndrica e nas suas extremidades estão localizados, como placa alimentadora de corrente (cátodo) o material utilizado será Chumbo e como contra-eletródo (ânodo) sendo o material de aço inox 304.

2.2. Métodos

A técnica utilizada para operação do reator é o planejamento estatístico fatorial, em especial o planejamento composto central (PCC).

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

O planejamento composto central é na verdade o planejamento fatorial clássico em dois níveis (2^k), utilizado para ajuste em equação de primeira ordem, acrescido de alguns pontos experimentais que permitem a estimação dos coeficientes de uma superfície de 2ª ordem.

No planejamento composto central é comum codificar os níveis das variáveis. Geralmente, assumem-se três níveis igualmente espaçados, de forma que assumam os valores de -1, 0 e 1, respectivamente para o valor inferior, intermediário e superior.

A atribuição dos sinais de codificação aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial.

A Tabela 1 apresenta a matriz de planejamento experimental para o Chumbo, gerada através do programa Statistica.

Tabela 1. Matriz de planejamento experimental

Corrida Experimental	Concentração de Chumbo (ppm)	Potencial Aplicado (V)	Tempo (h)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental, que deve ser realizada com as variáveis assumindo o valor correspondente à sua coluna.

Para a realização desse trabalho foram selecionados três fatores (variáveis) para avaliar a influência nas seguintes respostas: eficiência de corrente e consumo energético. Esses fatores são: concentração de chumbo; potencial aplicado e tempo e estão codificados de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Codificação das variáveis

Variável	-1,68	-1	0	1	1,68
Concentração de Chumbo (ppm)	2000	2750	3500	4250	5000
Potencial Aplicado (V)	5	10	15	20	25
Tempo (h)	8	24	32	48	72

Para a realização de cada corrida experimental foram seguidas algumas etapas:

- Tratamento do solo para simular as condições de um solo contaminado:
O solo utilizado foi areia passada em peneira 60 mesh. Em seguida, foi mantida em solução 10% de ácido clorídrico por 24h para não ocorrer formação de óxidos e, posteriormente, realizado enxágue com água deionizada. Após este processo de lavagem, permaneceu em repouso por 24h em solução 10% de ácido sulfúrico para retirada de orgânicos e, novamente efetuado enxágue com água deionizada e, mantida em estufa para secagem.
- Contaminação da areia (solo):
Realizada a homogeneização da solução de Nitrato de Chumbo, na concentração de acordo com a corrida a ser realizada, com a areia seca.
- Preencher o reator com a areia de maneira uniforme e compacta que não haja vazios.
- Ligar os eletrodos à fonte.
- Ligar a bomba dosadora para circulação de água deionizada. Esta água foi utilizada com uma vazão de 20mL/h para auxiliar no fluxo eletrosmótico.

Foram retiradas amostras durante a corrida experimental a cada 8 horas até completar o período de 72 horas, mas somente os resultados relacionados com o tempo de acordo com a matriz de planejamento serão considerados para efeitos de cálculos, para determinação da concentração do íon chumbo.

Para a execução desta análise utilizou-se um espectrofotômetro, modelo FEMTO 600 PLUS, para análise da concentração do íon chumbo durante cada corrida experimental. As soluções a serem analisadas foram diluídas até a faixa de detecção do aparelho.

Para o níquel serão seguidos os mesmos procedimentos descritos anteriormente, inclusive para determinação da matriz de planejamento. As variáveis consideradas serão as mesmas: concentração do íon níquel, potencial aplicado e tempo. Como ainda não foram realizadas corridas experimentais do níquel, não foram incluídos seus dados.

3. Resultados Preliminares

A Tabela 3 apresenta as corridas experimentais realizadas até o momento para o elemento Chumbo.

As corridas experimentais de 15 a 20 são para verificar a reprodutibilidade do experimento e, ainda, não foram totalmente concluídas.

Tabela 3. Resultados experimentais para o Chumbo

Corrida Experimental	Concentração de Chumbo (ppm)	Potencial Aplicado (V)	Tempo (h)	Taxa de Remoção
1	2750	10	24	0,9855
2	2750	10	48	0,9956
3	2750	20	24	0,9892
4	2750	20	48	0,9670
5	4250	10	24	0,9242
6	4250	10	48	0,9904
7	4250	20	24	0,8984
8	4250	20	48	0,9897
9	2000	15	32	0,9736
10	5000	15	32	0,9885
11	3500	5	32	0,9890
12	3500	25	32	0,7835
13	3500	15	8	0,9652
14	3500	15	72	0,9927
15	3500	15	32	(*)
16	3500	15	32	(*)
17	3500	15	32	(*)
18	3500	15	32	(*)
19	3500	15	32	(*)
20	3500	15	32	(*)

(*) Corridas em andamento.

Os resultados encontrados podem ser considerados satisfatórios.

LI, *et al.* 1997 obtiveram eficiência de remoção na ordem de 83% para um tempo de remediação de 78 horas.

4. Conclusão Parcial

Considerando que o trabalho ainda está em fase de execução, pode-se concluir com os dados preliminares que a técnica de remediação eletrocinética permite obter uma boa eficiência na remoção de chumbo em solos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural da Universidade Federal do Paraná (PRH-24) e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

6. Referências

- ACAR Y.B., ALSHAWABKEH, A.N. Principles of Electrokinetic Remediation. Environ. Sci. Technol., v. 27, n. 13 p. 2638-2647, 1993.
- ACAR Y.B., ALSHAWABKEH, A.N., PARKER, R.A. Theoretical and experimental modeling of multi-species transport in soils under electric fields. EPA/600/R-97/054, August 1997.
- ACAR, Y.B., GALE, R.J., ALSHAWABKEH, A.N., MARKS, R.E., PUPPALA, S., BRICKA, M., PARKER, R. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. Journal of Hazardous Materials v. 40, p. 117-137, 1995.
- ACHAR, J.A. Planejamento de Experimentos em Engenharia e Indústria, ICMSC-USP São Carlos, p. 226-238, 1995.
- LI, Z., YU, J.W., NERETNIEKS, I. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. Journal of Hazardous Materials, v. 55, p. 295-304, 1997.
- YEUNG, A.T., SCOTT, T.B., GOPINATH, S., MENON, R.M., HSU, C. Design, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. Geotechnical Testing Journal, v. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.