

MOBILIZAÇÃO DE METAIS DEVIDO À INJEÇÃO DE FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA

Carla Marçal Silva¹; Maria Eugênia Gimenez Boscov¹

Resumo

A técnica de oxidação química *in situ* (ISCO) consiste na injeção de oxidantes em subsuperfície que transformam os íons Cl^- das moléculas dos contaminantes orgânicos em H^+ . Esta técnica apresenta alguns fatores adversos à sua aplicação, dentre os quais estão: a mobilização de metais; a formação de subprodutos tóxicos; a redução da permeabilidade do meio poroso; a emissão de gases fugitivos e calor; e o *rebound*. Dentre os fatores que podem afetar a mobilidade de metais do reagente de Fenton Modificado estão: o estado de oxidação dos metais, a degradação da matéria orgânica natural, a mudança de pH e adição de quelantes e estabilizadores. Este trabalho tem como objetivo avaliar estudos realizados sobre o potencial do reagente Fenton modificado (peróxido de hidrogênio catalisado por Ferro) mobilizar diferentes metais sorvidos em solos de *sites* contaminados.

Palavras Chave: Oxidação Química In Situ (ISCO), Mobilização de Metais, Fenton.

Abstract

In situ chemical oxidation (ISCO) is the injection of oxidants in the subsurface that transform the ions Cl^- of the molecules of organic contaminants in H^+ . This technique presents some adverse factors to its application, among which are: the metals mobilization, the formation of toxic byproducts, reducing the permeability of the porous medium, the emission of fugitive gases and heat, and rebound. Among the factors that can affect the mobility of metals Modified Fenton's reagent are: oxidation state of metals, degradation of natural organic matter, changes in pH and addition of chelating agents and stabilizers. This study aims to evaluate studies on the potential of modified Fenton reagent (hydrogen peroxide catalyzed by iron) to mobilize various metals sorbed in soils of contaminated sites.

Key words: In Situ Chemical Oxidation, Metals Mobilization, Fenton.

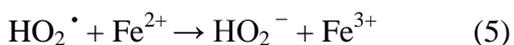
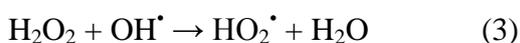
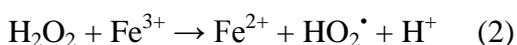
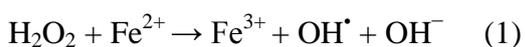
¹ USP: Av. Pompéia, 249 Ap. 133 Bloco A. Perdizes CEP: 05023-000. São Paulo – SP. (11) 7542-9302. camarcal@usp.br | XVII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVIII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços

1.INTRODUÇÃO

O uso de peróxido de hidrogênio catalisado em subsuperfície tem o potencial de afetar a mobilidade de metais através da alteração do estado de oxidação dos metais, da degradação da matéria orgânica natural, e do uso de subsídios de ativação para promover a solubilidade do Ferro, tais como: ajuste do pH, e adição de quelantes e estabilizadores (Fosfato).

A degradação da matéria orgânica pode ocorrer devido à eficiência e não especificidade dos radicais hidroxila formados durante aplicação deste oxidante, enquanto, a redução do pH ocorre devido à adição de ácidos para aumentar a solubilidade do ferro catalisado em subsuperfície. A acidificação da água subterrânea bem tamponada diminui naturalmente em um período de dias, entretanto, alguns pesquisadores tem encontrado níveis de pH tão baixos quanto 2 e 3 persistentes por longos períodos em sistemas fracamente tamponados (Siegrist et.al., 2011).

A injeção de peróxido de hidrogênio pode ser ativada por um catalisador de Ferro. O Fe (II) devido à decomposição do peróxido de hidrogênio é conhecido como reagente de Fenton modificado, produzindo radicais hidroxila de acordo com a reação (1). Estes radicais reagem com mais de 95% dos contaminantes de interesse próximo às taxas de difusão controlada ($k > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dependendo do catalisador usado e da concentração de peróxido de hidrogênio, o reagente de Fenton modificado também gerará espécies reativas de oxigênio do radical perhidroxila (HO_2^\bullet), ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$), ânion hidroperóxido (HO_2^-) e radicais orgânicos de acordo com as reações (2)-(6).



As propriedades ácidas do Fe (II) reduzem o pH para 3-4 em um sistema de Fenton. Em solos e águas subterrâneas, a forte capacidade de tamponamento que manterá o pH em domínio neutro e resultará na precipitação do Ferro como óxido e ineficaz catálise do peróxido de hidrogênio. Dentre os métodos para catalisar o peróxido de hidrogênio estão a utilização de Ferro solúvel, minerais Ferro, e Ferro quelado. A principal vantagem de usar Ferro quelado como catalisador é que o processo pode

¹ USP: Av. Pompéia, 249 Ap. 133 Bloco A. Perdizes CEP: 05023-000.São Paulo – SP. (11) 7542-9302. camarc@usp.br 2
XVII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVIII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços

conduzir à um pH neutro e que quelantes podem caminhar mais na subsuperfície comparado ao Ferro solúvel, e aumentar a mobilização e o transporte de metais pesados uma vez liberados para o meio ambiente.

2.OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar estudos realizados sobre o potencial do reagente Fenton modificado mobilizar diferentes metais sorvidos no solo, sendo que um estudo utilizou solos naturais contaminados, e o outro utilizou Caulinita como modelo sorvente. Complementarmente, os ensaios do primeiro estudo citado compararam alguns agentes quelantes, dentre eles: quelante sintético não biodegradável (EDTA), quelante orgânico biodegradável (cítrico) e quelante inorgânico (pirofosfato).

3.MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho foi a busca de estudos relacionados ao tema de interesse em bases de dados reconhecidas, e consulta à livros conceituados no assunto.

4.DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Bennedsen et. al. (2012), observou que a mobilização de Metais no solo A não manteve o Ferro em solução nos reatores contendo peróxido de hidrogênio, indicando que o reagente de Fenton modificado está reagindo com o catalisador quelado rapidamente.

Os resultados obtidos nos reatores com EDTA e Citrato indicaram degradação parcial por peróxido de hidrogênio e, a incapacidade de manter o Ferro em solução. O inorgânico pirofosfato causou a menor mobilização de metais dentre os quelantes adicionados, e não foi efetivo em manter o Ferro em solução.

O solo B que possui uma baixa capacidade de tamponamento, apresentou uma redução do pH, e conseqüente aumento na mobilização de metais. As reações do reagente de Fenton modificado são capazes de promover a formação de várias espécies de oxigênio reativas incluindo fortes redutores (superóxidos), com potencial de rápida redução e mobilização metais em transição

A comparação dos sistemas de Fenton catalisados por Ferro III em pH 3, e por Ferro III-NTA em pH 6 demonstram que as reações de mobilização de metais não são governadas somente pelo pH ácido, que é um mecanismo predominante na lixiviação de metais dos solos. Preferencialmente, a mobilização de metais nos sistemas de Fenton modificado é elevada em pH neutro, usado em sistemas de Fenton catalisado por Ferro

III-NTA, em que espécies de oxigênio transientes geradas com altas concentrações de peróxido de hidrogênio podem mediar a mobilização de metais da Caulinita.

5. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os agentes quelantes usados (EDTA, Citrato, e Pirofosfato) não parecem aumentar a mobilização de As, Cu, Mn, Ni, Pb, e Zn comparado ao tratamento tradicional com Ferro e peróxido de hidrogênio. Os resultados indicam fortemente que é o peróxido de hidrogênio e espécies reativas (oxidantes e muito prováveis redutores tais como o superóxido) criados através de reações de iniciação e propagação que são responsáveis pela mobilização de metais.

As concentrações de metais liberadas em fase aquosa foram mais altas em sistemas catalisados com Ferro III NTA em pH 6 que em sistemas catalisados apenas com Ferro III em pH 3, que podem ser justificadas pelas elevadas concentrações de superóxido existentes em pHs elevados, onde sua presença é favorecida em relação à um ácido conjugado, radical peridroxila.

Elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio foram espécies reativas de radical não hidroxila, tais como superóxido, que pode reduzir metais sorvidos e facilitar sua mobilização.

Além disso, a não mobilização de metais sob aplicação de concentrações mínimas de H₂O₂ reforça a necessidade de radicais não hidroxila na mobilização de metais com Fenton.

Por fim, ao aplicar ISCO é necessário verificar o tempo de retorno do site às condições pré-ISCO (pH, Eh); os riscos devido à presença de subprodutos/intermediários ou metais; e se as reações químicas não gerarão subprodutos prejudiciais à saúde.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENNEDSEN, L. R. ; Krischker, A.; Jørgensen, T. H.; Søgaaard, E. G. Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* 199– 200 (2012) 128– 134.

MONAHAN, M. J.; Teel, A. L.; Watts, R. J. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. *Water Research* 39 (2005) 2955–2963.

SIEGRIST, R. L.; Crimi, M. L.; Simpkin, T. J. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. Springer New York Heidelberg Dordrecht London. New York, 2011.