

MOBILIZAÇÃO DE Ni e Zn RESULTANTE DA APLICAÇÃO DE REAGENTE FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE BTEX EM SOLOS

Raphael Hypolito¹; Marisa Santiago Pugas²

Resumo

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos constitui-se em sérios e preocupantes problemas à saúde do homem e ao meio ambiente. Atualmente, dentre os processos de descontaminação *in situ*, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se baseiam na produção de radicais hidroxil (OH^{\bullet}). O uso destas técnicas de descontaminação, entretanto, ocasiona efeitos indesejáveis como alterações nos fenômenos de controle da mobilidade iônica. Visando determinar a melhor proporção do reagente Fenton para remediação de áreas impactadas por BTEX, bem como estudar a mobilização iônica de Ni e Zn resultante da aplicação destas técnicas, utilizou-se, neste trabalho, amostras de solo representativo do Estado de São Paulo (Latosolos) para realização de experimentos.

Abstract

The contamination of soils and subterraneous waters by organic compounds constitutes in serious and preoccupying problems to the human being and to the environment. Nowadays, among the processes of decontaminations *in situ*, emphasizes Advanced Oxidizable Processes (POAs), which are based on the production of radical hydroxyls (OH^{\bullet}). The utilization of decontamination techniques, however, normally, causes undesirable effects like alterations in the phenomena of ionic mobility control. In this work, using representative soils of the Sao Paulo State (Latosolos) was tested different concentrations of Fenton oxidant to improve the area reached by BTEX. It was studied the mechanisms of ionic availability of Ni and Zn influenced by this techniques.

Palavras-Chave – Gasolina, Água subterrânea, Solo, Reagente Fenton, Metais pesados.

¹ Instituto de Geociências – USP. Rua do Lago, 562 – São Paulo/SP. (11) 3091-4145, rhyppo@igc.usp.br.

² Instituto de Geociências – USP. Rua do Lago, 562 – São Paulo/SP. (11) 3091-4145, mspugas@yahoo.com.br.

1 - INTRODUÇÃO

O potencial poluente da gasolina está diretamente relacionado com a presença dos hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). A distribuição geográfica dos postos de abastecimento e o grande número de unidades indicam a necessidade de aprimoramento dos métodos que possam ser aplicados diretamente no local como é o caso da oxidação química *in situ*.

Os processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam na produção de radicais hidroxil (OH^*) e têm se mostrado como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, devido sua alta reatividade ($E^0 = 2,8 \text{ V}$). Os radicais reagem com grande variedade de substâncias, promovendo total transformação para compostos inócuos como gás carbônico e água. A reação de Fenton tradicional ($Fe^{2+}/H_2O_2/H^+$) envolve a decomposição do H_2O_2 a formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior que o próprio peróxido (NOGUEIRA & JARDIM, 1996).

A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros POAs uma vez que utiliza o sulfato de ferro (II), resíduo de indústrias de produção de aço. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua maior facilidade operacional em relação aos processos como ozonização e radiação ultravioleta que necessitam de gerador de O_3 e fonte de UV, respectivamente (CHAMARRO *et al*, 2001).

O conhecimento das alterações nas propriedades do solo bem como dos mecanismos de mobilidade iônica, contudo, é de fundamental importância para seleção da melhor técnica adotada e minimização dos efeitos indesejáveis da remediação.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas amostras de solo não impactado da Cidade de Cotia – SP e limitou-se à amostragem na zona não saturada. Após a secagem, o solo foi destorroado, peneirado e quarteado. Para análises e experimentos, utilizou-se solo de profundidade 0,0 – 0,10 m nas frações menores que 2 mm.

As análises granulométricas dos solos foram realizadas pelo Método de Pipeta de Robson no Laboratório GSA/IGc-USP. As determinações dos valores de Capacidade de

Troca Catiônica e pH dos solo foram realizadas no Laboratório de Fertilidade dos Solos – ESALQ, Piracicaba-SP. Para determinação de íons metálicos associados ao solo, foram efetuados tratamentos com água e HNO₃ (8M) para extração de íons intersticiais e totais, respectivamente (Laboratório de Hidrogeoquímica II, do CEPAS – IGc/USP).

2.2 – EXPERIMENTOS

Utilizou-se kitassato com 500 mL de capacidade acoplados à frasco lavador utilizando como líquido lavador acetona destinada a absorção de possíveis emissões orgânicas. Em cada kitassato introduziram-se 20 gramas de solo e 0,1 mL de gasolina que corresponde a 187,4 mg kg⁻¹ de solo seco. Os frascos foram rapidamente tampados com tampas de vidro e agitados por 10 minutos (200 rpm) em mesa agitadora horizontal. Em seguida, o agente oxidante Fenton, foi adicionado e agitado por 2 horas.

Em A1 foi adicionado 20 mL de sulfato de ferro II e 80 mL de H₂O₂ na proporção 0,3 : 1,3 mol.L⁻¹. Com o objetivo de reduzir a quantidade de ferro aplicado, o experimento A2 consistiu na adição de FeSO₄:H₂O₂ na proporção 0,1 : 1,3. Em ambos os experimentos, o pH da solução de Fe²⁺ foi ajustado para 3. Também foi efetuado experimento referência – RA, com aplicação de 100 mL de água destilada.

Ao término dos experimentos as soluções percoladas foram filtradas e as frações líquidas destinadas à análise dos íons metálicos (Ni e Zn) e de BTEX residual.

3 – RESULTADOS E CONCLUSÕES

O solo apresentou textura predominantemente arenosa. Os resultados físico-químicos e químicos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados físico-químicos e químicos do solo.

Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)	CTC (mmol _c kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH	Extrações (mg kg ⁻¹)			
					H ₂ O		HNO ₃	
					Ni	Zn	Ni	Zn
76	30,6	4,9	4,0	+0,9	0,04	1,61	1,65	16,38

Ao término dos experimentos, o pH manteve-se em torno de 4,2 e o Eh, no período experimental, variou de +580 V a +493 V para A1 e, de +551 V para +428 V para A2. A Tabela 2 mostra os resultados de BTEX residual e íons metálicos mobilizados.

Tabela 2. Valores de intervenção (CETESB, 2005) para águas subterrâneas e resultados de BETEX residual e íons metálicos mobilizados durante os experimentos (mg dm⁻³).

	pH final	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xilenos	Ni	Zn
Valores de Intervenção Águas Subterrâneas	-	0,005	0,300	0,700	0,500	0,050	5000
RA	4,20	-	-	-	-	nd	0,020
A1	2,41	0,001	0,001	0,004	0,009	0,080	0,310
A2	2,20	nd	nd	nd	nd	0,080	0,370

nd = não detectado

Em ambos os experimentos o pH sofreu redução, provavelmente, favorecido pela produção de ácidos orgânicos. Os valores de BTEX residual encontram-se abaixo do limite máximo permitido pela CETESB, no entanto, em A1, não houve eliminação total dos contaminantes, devido à oxidação dos íons Fe²⁺ a Fe³⁺, pouco reativa na produção de radicais hidroxil. Desta forma, pode-se concluir que a utilização dos reagentes FeSO₄/H₂O₂ na proporção 0,1 : 1,3 apresenta maior viabilidade de aplicação.

O comportamento de Ni e Zn foi influenciado pelo baixo pH e agitação das soluções que permitiram acelerar o processo de dessorção iônica, ocasionando elevada mobilização em ambos os experimentos, contudo, o Ni foi liberado acima do limite permitido e o Zn, por sua vez, não excedeu os valores de intervenção da CETESB (2005).

Os resultados obtidos poderão servir de subsídio para futuras pesquisas realizadas *in situ* para melhoria da eficiência do agente oxidante bem como, para o estudo do comportamento iônico resultante da aplicação da técnica oxidativa.

4 – AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo Auxílio à Pesquisa – Processo 2008/58123-2 e ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) do Instituto de Geociências - USP.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2005). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2005. (Série Relatórios Ambientais).

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. (2001). Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 1047-1051.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. (1996). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Revista Química Nova*, vol. 21, n.1.