

EFICIÊNCIA DO REAGENTE FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE BTEX EM SOLOS CONTAMINADOS POR GASOLINA E MOBILIZAÇÃO IÔNICA RESULTANTE DO PROCESSO OXIDATIVO

Raphael Hypolito¹; Marisa Santiago Pugas²; Daniela C. Gamito

Resumo

Dentre os processos oxidantes mais promissores no tratamento de solos contaminados por BTEX pode ser mencionado o Reagente Fenton. Neste método o radical OH^{\bullet} é produzido na solução pela reação química entre Fe^{2+} e H_2O_2 . Neste trabalho realizaram-se experimentos com misturas de solo/gasolina/oxidante. Dos testes realizados em laboratório os que produziram melhores resultados correspondem a aplicação de Reagente Fenton ($H_2O_2:Fe^{2+}$) na proporção 0,6:0,05 mol L^{-1} . Além da total degradação dos compostos benzênicos os resultados indicaram baixa disponibilidade iônica tendo sido mobilizados para fase aquosa somente os cátions Al, Mn e Ni em concentrações acima dos Valores permitidos pela CETESB.

Abstract

Among the oxidizing processes the most promising treatment of soils contaminated by BTEX may be mentioned the Fenton Reagent. In this method the radical OH^{\bullet} is produced by the chemical reaction between solution Fe^{2+} e H_2O_2 . In this work there were experiments with mixtures of soil/gasoline/oxidant. Of tests performed in the laboratory those who produced best results correspond to application of Fenton Reagent ($H_2O_2:Fe^{2+}$) in proportion 0,6:0,05 mol L^{-1} . In addition to total degradation of benzene compounds the results indicated low ionic availability having been mobilized to aqueous phase only the cations Al, Mn e Ni at concentrations above the permissible values by CETESB.

Palavras-Chave – Gasolina, Reagente Fenton, Metais pesados.

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

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

1 - INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e econômico das nações tem exigido, cada vez mais, o emprego de recursos e materiais que sustentem esse desenvolvimento. Dentre as substâncias amplamente utilizadas, tem-se a gasolina cujo potencial poluente 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 *in situ*, neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam eficiência bastante elevada, os processos se baseiam na produção de radicais hidroxil (OH^{\bullet}) que 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).

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.

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 $187,4 \text{ mg kg}^{-1}$ 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 0,1 : 1,2 mol.L⁻¹. Com o objetivo de reduzir a quantidade de ferro aplicado, o experimento A2 consistiu na adição de FeSO₄:H₂O₂ na proporção 0,05 : 0,6. 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 (Al, Cu, Pb, Fe, Ni, Mn 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
76	30,6	4,9	4,0	+0,9

Ao término dos experimentos, o pH do experimento RA manteve-se em 4,2 e em A1 e A2, em torno de 2,3. 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 a Tabela 3, os resultados analíticos dos íons metálicos mobilizados.

Tabela 2. Valores de intervenção (CETESB, 2005) para águas subterrâneas e resultados de BTEX residual (mg dm⁻³).

Analito	Valores de Intervenção Águas Subterrâneas	RA	A1	A2
Benzeno	0,005	-	0,001	nd
Tolueno	0,700	-	0,004	nd
Etilbenzeno	0,300	-	0,001	nd
Xilenos	0,500	-	0,009	nd

nd = não detectado

Tabela 3. Valores de intervenção (CETESB, 2005) para águas subterrâneas e resultados de íons metálicos mobilizados durante os experimentos (mg dm^{-3}).

Analito	Valores de Intervenção Águas Subterrâneas	RA	A1	A2
Al	0,200	0,02	16,32	1,17
Fe	0,300	0,01	259,50	nd
Mn	0,100	0,04	17,68	14,1
Pb	0,010	nd	0,05	nd
Cu	2,000	nd	0,09	1,23
Ni	0,050	nd	0,08	0,21
Zn	5,000	0,02	0,31	1,01

nd = não detectado

Em ambos os experimentos o pH sofreu redução, provavelmente, favorecido pela produção de ácidos orgânicos e liberação de H^+ . Os valores de BTEX residual encontram-se abaixo do limite máximo permitido pela CETESB.

O potencial de sorção dos solos em A1 e A2 foi bastante afetado pelas alterações químicas e físico-químicas ocasionadas pelo reagente Fenton, em todos os experimentos os íons Al, Mn e Ni apresentaram-se acima dos valores admitidos pela CETESB e somente Cu e Zn mantiveram-se em solução abaixo do limite ambiental. A mobilidade do manganês foi influenciada, especialmente, pela presença de ferro (II) que favoreceu a redução para Mn^{2+} que é sua forma mais móvel.

O método aplicado em A2 resultou em menor disponibilidade de íons metálicos para a fase aquosa. Este resultado é de grande valor prático visto que apresenta menor custo tanto na aplicação do processo oxidativo quanto no tratamento das águas subterrâneas impactadas.

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.

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).

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