

REMEDIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA COM FENTON MODIFICADO

Daniel Henrique Teixeira^{1,2}; Cristian Douglas Granzotto^{1,3}; Leonardo Tadeu Marquesani Cruz^{1,4}; Cristina Gonçalves^{1,5}; Patrícia Ferreira Silvério^{1,6}

Resumo – A eficiência da oxidação química, em águas subterrâneas, de compostos hidrocarbonetos aromáticos voláteis, em particular os compostos BTXE, foi investigada empregando-se reagente de Fenton modificado. O reagente de Fenton clássico requer peróxido de hidrogênio e ferro, em meio ácido. No reagente modificado proposto, o peróxido de hidrogênio foi testado em conjunto com um agente complexante de ferro (II), sem ajuste de pH, fato que contribui para não haver mobilização de metais com a aplicação do reagente *in situ*. O reagente testado mostrou-se ser eficiente para a degradação oxidativa dos compostos BTEX.

Abstract – Chemical oxidation efficiency of volatile aromatic hydrocarbon compounds in groundwaters, particularly for BTXE compounds, was investigated employing modified Fenton reagent. Classical Fenton's reagent requires hydrogen peroxide and iron, in acid medium. In the proposed modified reaction, hydrogen peroxide was tested in combination with an iron complexing agent (II), without pH adjustment, avoiding metals mobilization after application of the reagent *in situ*. The tested reagent proved to be efficient for the oxidative degradation of BTEX compounds.

Palavras-Chave – Água subterrânea, Fenton modificado, hidrocarbonetos aromáticos voláteis, BTXE.

¹ Consultoria, Planejamento e Estudos Ambientais; Rua Henrique Monteiro, n° 90 – 13° andar, Pinheiros – São Paulo/SP; (11) 4082-3200; daniel.teixeira@cpeanet.com²; cristian.granzotto@cpeanet.com³; leonardo.marquesani@cpeanet.com⁴; cristina.goncalves@cpeanet.com⁵; patricia.silverio@cpeanet.com⁶.

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais graves de contaminação de águas subterrâneas é atribuído aos compostos hidrocarbonetos aromáticos, sendo os de maior preocupação os compostos BTXE, devido a sua toxicidade e maior solubilidade em água em relação a outros hidrocarbonetos do petróleo. Tais compostos podem ser nocivos à saúde humana, tendo tolueno, etilbenzeno e xilenos efeitos sobre o sistema nervoso central e o benzeno, efeitos metabólitos no organismo, que podem levar à formação de câncer.

Dada a preocupação de áreas contaminadas por compostos BTXE, diversos tipos de reagentes oxidantes vêm sendo utilizados na remediação de solo e água subterrânea contaminados por compostos hidrocarbonetos aromáticos voláteis. Dentre eles, destaca-se o reagente de Fenton, o qual envolve a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio a formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior que do próprio peróxido.

Os radicais hidroxila formados provocam a auto-oxidação dos compostos BTXE, tendo como produto final, CO₂ e H₂O.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência do reagente de Fenton modificado, para degradação de compostos BTEX em amostras de água subterrânea, nas condições naturais de pH, e posterior aplicabilidade deste reagente no processo reativo *in situ*.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O preparo das amostras para os testes experimentais, por técnicos da CPEA, assim como as análises, pelo método USEPA 5021/8021B, foi realizado no laboratório CEIMIC Análises Ambientais Ltda., localizado na cidade de São Paulo. As amostras foram preparadas com as diferentes concentrações do reagente e analisadas, pelo laboratório supracitado, em um prazo de até 48 horas após a preparação.

É importante destacar que o laboratório responsável pelas análises é acreditado, pelo INMETRO, na norma ISO 17025:2005 para a metodologia empregada para análise de BTXE em águas subterrâneas.

3.1. Teste com reagente de Fenton

Foi coletada uma amostra de água subterrânea de área contaminada por BTXE para realização dos ensaios, a qual se manteve refrigerada a temperatura 6°C, sem congelar, até o início dos testes de bancada.

Inicialmente, partiu-se da adição de peróxido de hidrogênio nas concentrações 0,01; 0,05; 0,1 e 1% e solução de ferro (II). Foram realizados dois testes, um sem adição de complexante de Fe (II) e sem ajuste de pH (a amostra apresentava pH levemente ácido, em torno de 5) e outro com adição de complexante de Fe(II), também sem ajuste de pH.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Teste com reagente de Fenton

Os resultados analíticos apresentados pelo laboratório CEIMIC para a amostra bruta e para as amostras provenientes dos testes realizados com o reagente de Fenton, sem adição de complexante de Fe(II), são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração de BTEX, em $\mu\text{g/L}$, na amostra bruta e após testes com reagente de Fenton.

| AMOSTRA | DESCRIÇÃO | BENZENO ($\mu\text{g/L}$) | TOLUENO ($\mu\text{g/L}$) | ETILBENZENO ($\mu\text{g/L}$) | XILENOS ($\mu\text{g/L}$) |
|---------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| AB | Bruta | 1566 | 271 | 1363 | 6921 |
| T1 | Adição de 0,01% Fenton | 1511 | 255 | 1257 | 6264 |
| T2 | Adição de 0,05% Fenton | 1401 | 252 | 1173 | 5852 |
| T3 | Adição de 0,1% Fenton | 1528 | 254 | 1315 | 6546 |
| T3 | Adição de 1% Fenton | 1197 | 201 | 1008 | 4980 |

*Relatório de ensaio Ceimic 1207060

A ineficiência da reação residiu no fato de que o ferro bivalente, catalisador da reação de Fenton, foi rapidamente convertido a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mesmo com o pH levemente ácido da amostra. Em pH baixos, certamente o íon Fe^{2+} estaria em solução, favorecendo, assim, a reação de oxidação; porém, há uma preocupação com a adição de ácidos minerais, com ácido clorídrico, nítrico ou sulfúrico, por exemplo, para redução de pH pela possibilidade de mobilização de metais do solo para a água subterrânea, tornando-os biodisponíveis. Assim, buscou-se um agente complexante de Fe^{2+} , o qual pudesse estabilizá-lo, permitindo atuar como catalisador da reação e sem causar alteração significativa de pH na água subterrânea.

As amostras foram analisadas 48 horas após a adição do reagente modificado. Também foram realizados testes adicionando-se 6,25 ‰ de agente tensoativo. Este último foi adicionado, uma vez que agentes tensoativos tendem a diminuir a tensão superficial da água, facilitando, assim, a passagem dos compostos BTXE da fase orgânica para a aquosa; desta forma, sua adição pode propiciar uma melhora na eficiência da reação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de BTEX, em µg/L, na amostra bruta e após testes com reagente de Fenton modificado.

| AMOSTRA | DESCRIÇÃO | BENZENO | TOLUENO | ETILBENZENO | XILENOS |
|---------|----------------------------|---------|---------|-------------|---------|
| | | (µg/L) | (µg/L) | (µg/L) | (µg/L) |
| AB | Bruta | 1733 | 296 | 1566 | 7678 |
| T1 | Adição de 0,02% Fenton (A) | 180 | 18 | 144 | 784 |
| T2 | Adição de 0,02% Fenton (B) | 252 | 25 | 209 | 671 |
| T3 | Adição de 0,05% Fenton (A) | <1 | <1 | <1 | <1 |
| T3 | Adição de 0,05% Fenton (B) | <1 | <1 | <1 | <1 |

*Relatório de ensaio Ceimic 1207086

A – sem adição de agente tensoativo; B – com adição de agente tensoativo;

Observa-se uma degradação de 90% dos compostos BTXE com a concentração a 0,02% e a degradação completa foi alcançada com a concentração de 0,05%. Não foi observada melhora na eficiência com a adição de agente tensoativo. Desta forma, os testes demonstraram que o reagente Fenton modificado, em concentrações a partir de 0,05% H₂O₂ são eficientes para promover a oxidação dos compostos BTXE em águas subterrâneas.

5. CONCLUSÕES

Foi realizado teste laboratorial com reagente de Fenton modificado, obtendo-se resultados satisfatórios somente quando utilizado um complexante para o Fe²⁺, impedindo sua oxidação para Fe³⁺. Para este reagente, não houve a necessidade de redução de pH, como observado para os reagentes de Fenton clássicos, o que pode promover a mobilização de metais do solo para a água subterrânea, tornando-os biodisponíveis. Testes futuros devem ser realizados em escala piloto, *in situ*, a fim de avaliar a eficiência deste método nas condições ambientes.