

Uso de modelagem analítica para avaliar o transporte de nanopartículas de ferro em um solo argiloso

Cleomar Reginatto

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, cleomarreginato@hotmail.com

Iziquiel Cecchin

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, iziquielc@gmail.com

Guilherme Schmidt

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil,
guilherme.deoliveiraschmidt@gmail.com

Antonio Thomé

Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, Brasil, thome@upf.br

Karla Heineck

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, karla@cpgec.ufrgs.br

RESUMO: As mais diversas atividades humanas, interferem e contaminam o solo e água subterrânea promovendo riscos ao meio ambiente e a saúde humana. Diante desta realidade, é necessário o desenvolvimento de técnicas de remediação de solos e águas subterrâneas eficientes, de menor custo e viáveis na prática de engenharia. Recentemente, a aplicação de nanomateriais (NMs) vêm sendo estudada como técnica de remediação de solos e águas. A mobilidade destes materiais pode ser limitada devido às suas propriedades físico-químicas e ao meio onde são aplicados, sendo necessário conhecer o comportamento do material nas condições de aplicação. O objetivo do trabalho foi avaliar o comportamento do nano ferro zero valente (nFeZ) em solo argiloso residual de basalto, através da modelagem dos resultados obtidos por ensaios de coluna. Foram utilizados dois tipos de nFeZ, sendo um sem estabilizante e outro com. Os resultados mostraram que o transporte de nFeZ foi influenciado por um fenômeno de filtração das partículas no solo, e que o uso de estabilizante reduziu este efeito.

PALAVRAS-CHAVE: Nanoferro, Remediação, Modelagem, Filtração.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e águas subterrâneas é um dos principais problemas ambientais e de saúde humana hoje, devido à existência de grande quantidade de locais poluídos e com substâncias químicas em concentrações que apresentam riscos à saúde (HU et al., 2006).

Nos Estados Unidos, a USEPA (United States Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental dos Estados

Unidos) estima a existência de 500 mil a 1 milhão de áreas contaminadas. Considerando a taxa atual de descontaminação, seriam necessários entre 30 e 35 anos para realizar a maioria dos trabalhos, com um custo médio anual de 6 a 8 bilhões de dólares (USEPA, 2004).

Na Europa, mais de 342 mil áreas contaminadas foram identificadas e estima-se que existam 2,5 milhões de sítios potencialmente contaminados. Para

descontaminação das áreas já identificadas, o custo previsto é de, aproximadamente, 6 bilhões de Euros/ano (PANAGOS et al. 2013).

No Brasil, atualmente é desconhecido o número total de áreas contaminadas. Mas esforços vêm sendo realizados pelos órgãos de meio ambiente para obter esse quantitativo. Em maio de 2002, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas no Estado de SP, registrando a existência de 255 áreas contaminadas. Esse registro vem sendo constantemente atualizado e, em 2013, atingiu o número de 4771 áreas contaminadas (CETESB, 2013).

Segundo a USEPA (2004) o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias de remediação mais rápidos, econômicos e efetivos será incentivado, visando a redução dos investimentos e do tempo necessário. Reddy (2013) afirma que tecnologias antigas de remediação de solo contaminado, como *dig-and-haul* (cavar e levar embora), e águas subterrâneas contaminadas, como a tradicional *pump-and-treat* (bombear e tratar), são consideradas ultrapassadas e ineficientes.

Pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de criar novas tecnologias de remediação *in situ* eficientes, por serem mais práticas, simples, rápidas e, geralmente, de menor custo. Dentre estas tecnologias está a aplicação de nanomateriais (NMs) no solo.

A remediação por nanomateriais tem o potencial de reduzir os custos de projetos de grandes áreas e, através de tratamento *in situ*, reduzir o tempo de descontaminação, dispensar a necessidade de tratamento e disposição de solo contaminado e reduzir a concentração do contaminante a valores próximos a zero.(KARN, 2011). Os nanomateriais podem remediar tanto solo como águas contaminadas (FU et al.,2015; WANG et al., 2016).

As pesquisas sobre os NMs buscam conhecer o potencial reativo dos materiais e o comportamento quando aplicado em solos. Em mais de 90 % dos estudos, o material utilizado foi o nanoferro na valência zero-nFeZ (YAN et al., 2013). Este material apresenta como

vantagens a baixa toxicidade e menor custo de produção em relação aos demais.

O comportamento do transporte do nFeZ no solo difere do comportamento de substâncias diluídas em solução aquosa. Quando uma suspensão de nFeZ é aplicada no solo, ocorre um fenômeno de filtração. A mobilidade das nanopartículas pode ser limitada pela filtração mecânica das partículas pelo solo, por interações hidrofílicas e hidrofóbicas, heterogeneidade ou interação com o solo (REDDY, 2010; SALEH et al., 2007; TOSCO et al., 2014). Reddy et al. (2014) estudou o transporte do nFeZ em suspensão aplicada no solo. Os autores utilizaram diferentes modelos matemáticos para representar o transporte e verificaram comportamentos diferentes, inserindo um novo parâmetro, (filtração) nos modelos utilizados.

A principal estratégia que tem sido adotada para aumentar a estabilidade de nFeZ é realizar a modificação das características das NPs, reduzindo a sua reatividade e aumentando sua dispersão. A forma mais comum que tem sido utilizada é através da adição de produtos que “encobrem” as NPs, técnica denominada coating (SCHRICK et al. 2004).

Para o uso como estabilizante tem se preferido a utilização de compostos que tenham carga negativa, pois assim a reatividade com as partículas do solo (geralmente carregadas negativamente) é reduzida e, também, a aglomeração das partículas diminui devido à repulsão entre elas, garantindo a dispersão (PETOSA et al., 2010).

Para que a tecnologia do uso de nanopartículas (NPs) seja futuramente introduzida na prática de engenharia no Brasil, é necessário desenvolvê-la através de estudos que forneçam o conhecimento do comportamento dos compostos em solos brasileiros.

O objetivo do trabalho foi avaliar o comportamento do nFeZ em solo residual típico de Passo Fundo / RS, sendo o nFeZ aplicado com e sem estabilizantes. Para tal, foi aplicada a solução analítica desenvolvida por Reddy et al. (2014) em resultados de ensaios de coluna realizados pelo Grupo de Pesquisa em Geotecnia Ambiental da Universidade de Passo Fundo.

2 METODOLOGIA

2.1 Solo e local de estudo

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental, situado no Centro de Tecnologia (CETEC) da Universidade de Passo Fundo, no município de Passo Fundo. Foram moldados corpos de prova indeformados de solo argiloso coletado a 1,2 metros de profundidade (horizonte B) em uma trincheira aberta no solo do campo experimental de Geotecnia. A Figura 1, apresenta o perfil granulométrico do solo de estudo.

O solo, é derivado de rocha basáltica e apresenta como principais características: Umidade natural: 34%, Peso Específico real: 26,7 kN/m³, Limite de liquidez: 53%, Limite de plasticidade: 42%, Grau de saturação: 75,7%, pH H₂O: 5,4, Matéria Orgânica: <0,8% e apresenta também elevada porcentagem de argila (68%)

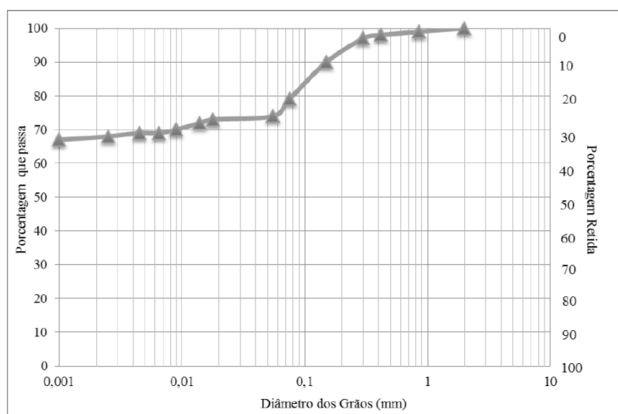


Figura 1. Perfil granulométrico do solo de estudo.

A classificação pedológica é de um Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (unidade Passo Fundo). Do ponto de vista geotécnico, é classificado como CH, ou argila de alta plasticidade. (STRECK, 2008).

O solo apresenta pH ácido, alto teor de argila, baixo teor de matéria orgânica e baixa capacidade de troca catiônica (CTC), típica de solos com predominância do argilo-mineral caulinita (STRECK, 2008).

2.2 Ensaio de coluna

O ensaio foi realizado em coluna de parede flexível, montado seguindo a norma ASTM D4874 (1995). O ensaio de coluna permite avaliar a condutividade hidráulica de diferentes concentrações de um composto no solo, bem como as interações deste com o meio.

Nesse ensaio o corpo de prova é confinado através da inundação do reservatório no qual ele se encontra, sendo saturado com água destilada, e logo após, a solução com agente redutor é forçada a percolar de forma ascendente, através do corpo de prova, permitindo avaliar ao longo do tempo a concentração de nanoferro na solução passada.

A suspensão de nanoferro foi percolada de forma ascendente através do corpo de prova com dimensões de 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. A pressão utilizada para confinamento foi 30 kPa, enquanto a pressão interna foi de 10 kPa, gerando um gradiente hidráulico de 20.

A Figura 2, apresenta os corpos de prova moldados de forma indeformada, e na Figura 3 está demonstrado o equipamento de coluna pronto para o ensaio.



Figura 2. Corpos de prova utilizados nos ensaios.



Figura 3. Equipamento de coluna utilizado nos ensaios.

As três colunas apresentadas na parte “1” da Figura são preenchidas com solução de nanoferro e ligadas ao corpo de prova; na parte “2” está o reservatório no qual os corpos de prova estão inseridos; e na parte “3” está a coluna d’água através da qual é aplicada a pressão confinante.

Os corpos de prova permanecem envoltos por uma membrana flexível de látex inerte, que o impermeabiliza e ao mesmo tempo permite receber as pressões de confinamento e interna sem que ocorra a deformação.

2.3 Análise da concentração no percolado

Para medir a concentração de nanoferro que passava pelo corpos de prova ao longo do tempo, utilizou-se o método de absorção atômica. As amostras foram coletadas acidificadas, para que todas as partículas ficassem em solução e posteriormente, foi realizada a leitura das concentrações, por meio da absorção atômica.

2.4 Modelagem dos dados

Com o objetivo de modelar o transporte do nFeZ no solo de Passo Fundo / RS, foi feita a aplicação da solução analítica proposta por Reddy et al. (2014) em resultados de ensaios de coluna. Esse modelo unidimensional, é baseado no princípio da conservação de massa e além de incorporar a advecção, dispersão, sorção e reatividade, passa a englobar um novo parâmetro, chamado de parâmetro de filtração. A aplicação foi feita com a utilização do software *MS Excel*.

Os resultados de ensaios de coluna proporcionam o tempo de coleta (t) e o valor de concentração relativa (C / C_0) de nFeZ para cada amostra. Os resultados foram inseridos em gráficos, compondo a curva breakthrough. Foi construído um gráfico para cada corpo de prova (CP). A solução analítica proposta por Reddy et al. (2014) (Eq. 1 e Eq. 2) foi então aplicada para todos os valores de tempo das amostras de ensaios, possibilitando a obtenção de um valor teórico de C / C_0 para cada amostra.

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \exp\left(\frac{x}{2\alpha}\right) \left[\exp\left(\frac{-x\gamma}{2\alpha}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v_s t \gamma / R_d}{2\sqrt{\alpha v_s t R_d}}\right) + \exp\left(\frac{x\gamma}{2\alpha}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v_s t \gamma / R_d}{2\sqrt{\alpha v_s t R_d}}\right) \right] \quad (1)$$

$$\gamma = \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha R_d}{v_s}} \quad (2)$$

Na Eq. 2, λ corresponde à constante de decaimento, parâmetro que representa o fenômeno de filtração.

A aplicação da solução foi feita nas seguintes condições: o valor de x corresponde ao comprimento da trajetória de fluxo, ou seja, o comprimento do CP ensaiado; o valor de α foi obtido pelo próprio grupo de pesquisa (SCHMIDT et al., 2014); foi desconsiderada a interação química (adsorção) do nFeZ no solo, sendo o valor utilizado para R_d igual a 1; foi utilizado um valor inicial aleatório para λ ; foram determinados os resíduos entre os pontos experimentais e os pontos teóricos. Isto é, a diferença entre os valores de C / C_0 das amostras dos ensaios e os valores de C / C_0 resultantes da aplicação da solução analítica. Foram determinados os quadrados dos resíduos e, então, a soma dos quadrados dos resíduos (SQR).

O valor inicial de λ foi variado iterativamente através da ferramenta *Solver*, que é uma ferramenta adicional do *MS Excel*. A variação λ causou a variação dos valores de C / C_0 teóricos e, conseqüentemente, da SQR. O valor foi variado até a minimização do valor da SQR, otimizando o ajuste da solução analítica aos dados experimentais.

2.4 Suspensões de nanoferro

Foram utilizados dois tipos de nFeZ, sendo um sem estabilizante e outro com. Os nomes comerciais são, respectivamente, Nanofer 25 e Nanofer 25S. As suspensões foram doadas pela empresa NANO IRON, s.r.o.

A Tabela 1 apresenta a caracterização do material utilizado.

Tabela 1. Caracterização das suspensões de nFeZ.

Produto	Conteúdo em massa (%)	
	Nanofer 25	Nanofer 25S
Ferro (Fe)	14 a 18	14 a 18
Magnetita (Fe_3O_4)	2 a 6	2 a 6
Carbono (C)	0 a 1	0 a 1
Água (H_2O)	80	77
Estabilizante	0	3

Foram utilizadas as concentrações de 1g/L e 4 g/L de cada umas das suspensões.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 4 a 7, apresentam os resultados das curvas *breakthrough*, dos ensaios realizados.

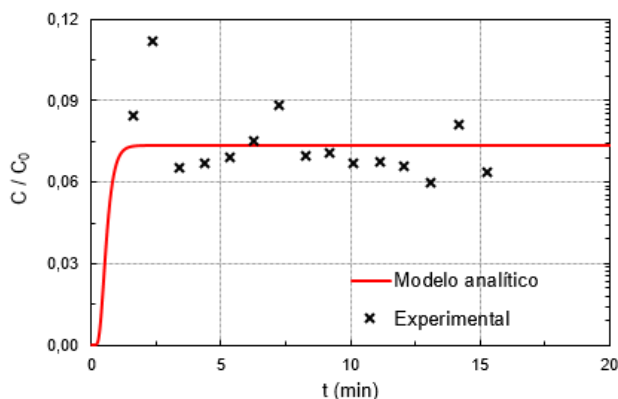


Figura 4. Curva breakthrough de 1g/L sem estabilizante

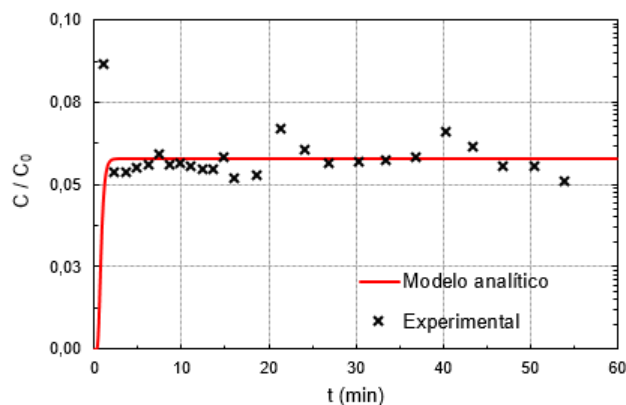


Figura 5. Curva breakthrough de 4g/L sem estabilizante

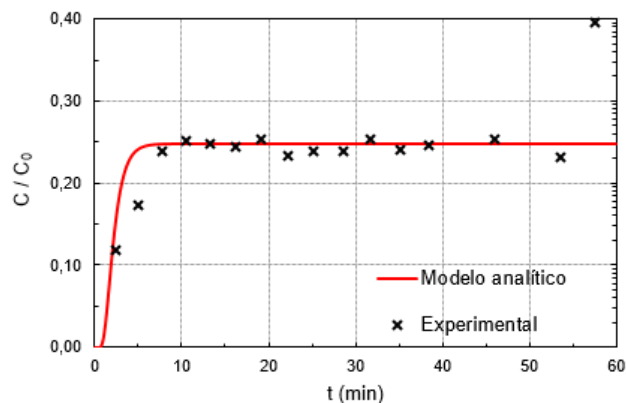


Figura 6. Curva breakthrough de 1g/L com estabilizante

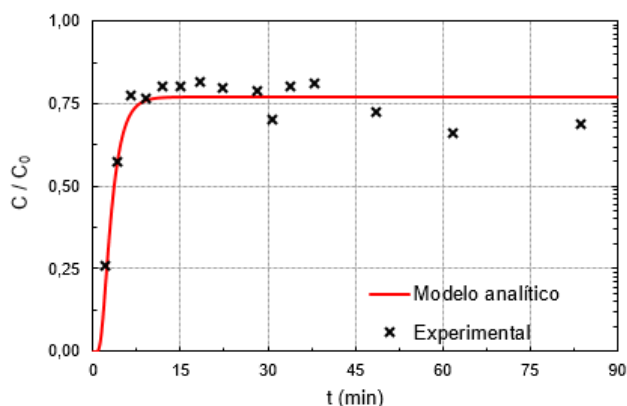


Figura 7. Curva breakthrough de 4g/L com estabilizante

Observa-se que para as amostras com suspensão de nanoferro com estabilizantes, (25S), apresentam um melhor comportamento ao passar pelo solo. O melhor valor de mobilidade, foi no ensaio com o nano 25S com a concentração de 4g/L, chegando a um C/C_0 próximo a 75%. Os baixos valores de C/C_0 evidenciam que está ocorrendo a colmatção dos corpos de prova.

A partir do modelo analítico proposto por Reddy et al. (2014), e dos dados experimentais se determinou o valor para o parâmetro de filtração para todas as concentrações de nFeZ de testados.

Os valores da constante de filtração, foram expressivamente superiores para os Corpos de prova ensaiados sem estabilizante, quando comparados aos com estabilizante, demonstrando a influência do mesmo. O valor médio obtido para os ensaios sem estabilizante, foi de $5,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Com estabilizante, o valor médio dos ensaios foi de $4,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, em torno de uma ordem de grandeza inferior.

4 CONCLUSÕES

A utilização de estabilizantes em suspensões de nFeZ para sua aplicação no solo de Passo Fundo tem grande influência na sua mobilidade.

A mobilidade das nanopartículas de ferro sofre forte influência do fenômeno de filtração, sendo 4g/L a melhor concentração a ser utilizada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Grupo de Pesquisa em geotecnia Ambiental UPF-UFRGS, à FAPERGS, CNPQ e CAPES pelo apoio na realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ASTM: American Society for Testing and Materials –. **D4874**: Standard Test Method for leaching solid material in a Column Apparatus. Philadelphia, 1995.
- Crane, R.A.; Scott, T.B. (2012) Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* Vol. 211–212, p. 112-125.
- Fu, R.; Yingpin Y.; Zhen, X.; Xian, Z.; Xiaopin, G.; Dongsu, B. (2015). The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere*. Vol. 138, p. 726–734.
- Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M. (2011) Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Ciência & Saúde Coletiva*. Vol. 16, p. 165-178.
- Klaine, S.J.; Alvarez P.J.J.; Batley, G.E.; Fernandes, T. E.; Handy R.D.; Lyon D.Y.; Mahendra S.; McLaughlin M.J.; Lead J.R. (2008) Nanoparticles in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 27, p. 1825-1851.
- Mueller, N.C.; Braun, J.; Bruns, J.; Cerník, M.; Rissing, P.; Rickerby, D.; Nowack, B. (2012) Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut.* Vol. 19, p. 550-558.
- NANOIRON s.r.o. (2014) Nanoiron, Future technology. Disponível em <<http://www.nanoiron.cz>>. Acesso em 25. Jul. 2014.
- NANOREM: Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment. (2013). Disponível em : <<http://www.nanorem.eu/index.aspx>>. Acesso em 31 Jul. 2014.
- Petosa, R.; Jaisi, D. P.; Quevedo, I. R.; Elimelech, M.; Tufenkji, N. (2010) Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 44, p.6532-6549.
- Reddy, K. R.; Darko-kagya, K.; Comeselle, C. (2011) Electrokinetic-enhanced transport of lactate-modified nanoscale iron particles for degradation of dinitrotoluene in clayey soils. *Separation and Purification Technology*. Vol. 79, p. 230-237.
- Reddy, K.; Darnault, C.; Darko-kagya, K. (2014) Transport of Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles in Porous Media. *J. Geotechnical and Geoenvironmental Eng.* Vol.140 doi: 10.1061.
- Reddy, K. R. (2010) Nanotechnology for Site Remediation: Dehalogenation of Organic Pollutants in Soils and Groundwater by Nanoscale Iron Particles. In: *Proceedings of the 6th International Congress on Environmental Geotechnics*. New Delhi. India, Vol. 1 p. 163-180.
- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D.; Lowry, G.V. (2007) Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media. *Environmental Engineering Science*, Vol. 24 , p.45-57.
- Schrick, B.; Blough, J.L.; Jones A.D.; Mallouk, T.E. (2002): Hydro dechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel–iron nanoparticles. *Chem. Mat.* Vol. 14 p. 5140-5147.
- Streck, E.V. *Solos do Rio Grande do Sul*. 2. ed. Porto Alegre: EMATER/RS, Brasil, 2008.
- Sun, Y.-P.; Li, X.-Q.; Cao, J.; Zhang, W.-X.; Wang, H.P. (2006) Characterization of zerovalent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* Vol. 120, p. 47-56.
- Tosco, t.; Papini, M. P.; Viggi c. c.; Sethi, R. (2014) Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*, Vol.77, p.10-21.
- USEPA: U.S. Environmental Protection Agency –. Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation. Disponível em: <http://www.cluin.org/techfocus/default.focus/sec/Nanotechnology:_Applications_for_Environmental_Remediation/cat/Application/#3>. Acesso em 06.Dez. 2014.
- Wang, J.; Zhanqiang, F.; Wen, C.; Xiaomin, Y.; Pokeung, E.T.; Dongye, Z. (2016). Higher concentrations of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in soil induced rice chlorosis due to inhibited active iron transportation. *Environmental Pollution*, Vol. 210 p.338-345.
- Zhang, W.-X. (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*. Volume. 5, p. 323-332.
- Zhang, Y., Li, Y.M., Zheng, X.M. (2011) Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite. *Sci. Total Environ.* Vol. 409, p. 625–630.