

Aplicação de Nanoremediação Através de Ferro Zero Valente em um Solo Residual de Basalto Contaminado com Biodiesel

Iziquiel Cecchin

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

Cleomar Reginatto

Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, cleomar@upf.br

Antônio Thomé

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

Fernando Schnaid

Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, fschnaid@gmail.com

Krishna R. Reddy

University of Illinois at Chicago, Chicago, United States of America, kreddy@uic.edu

RESUMO: O objetivo deste trabalho é avaliar o processo de remediação in situ de um solo não saturado contaminado com biodiesel utilizando nanopartículas de ferro zero valente. O solo estudado foi coletado a 1,2 m de profundidade em uma trincheira no campus experimental da Universidade de Passo Fundo. Para a determinação da degradação de compostos orgânicos, foram moldados corpos de prova de 100 g de solo seco, contaminados com biodiesel (40 g/kg), aplicando diferentes massas de nanoferro (0, 1,2 ,3 e 4). Os tempos de análise foram de 24, 72 e 196 horas. A aplicação das nanopartículas de ferro ativo foi realizada utilizando uma suspensão com concentração de 250 g/L. Para a determinação do ensaio de óleos e graxas, o solo foi homogeneizado e coletado amostras de 10 g, sendo as análises realizadas em duplicata para cada corpo de prova através de ultrassom. Como resultado, verificou-se uma rápida degradação inicial do contaminante (17,9%), chegando a valores finais de 32,03% de redução na concentração de 4 g de nanoferro. O processo de degradação das nanopartículas de ferro apresenta resultados interessantes logo nas primeiras horas de ensaio, sendo que, no entanto, sua capacidade de degradação acaba sendo drasticamente reduzida após 192 horas de ensaio.

PALAVRAS-CHAVE: Nano-ferro, Remediação, Biodiesel

1 INTRODUÇÃO

A grande expansão industrial ocorrida durante o século 19 e 20 foi responsável por inúmeros avanços econômicos e tecnológicos, alterando de maneira profunda o rumo da humanidade deste então. A busca por inovações tecnológicas frente a diferentes processos e produtos fizeram com que o equilíbrio ambiental fosse deixado em segundo plano, fomentando o extrativismo

exagerado e a disseminação e descarte de materiais no meio ambiente sem as devidas precauções.

Com base nestes princípios, diversos casos graves de contaminação foram relatados no último século, tais como o caso de Love Canal (EUA), Desastre de Seveso (Itália), dentre outros. Devido a estes casos, o Meio Ambiente passou a se tornar tema recorrente em âmbitos políticos, industriais e principalmente para

saúde pública, fazendo com que políticas ambientais sejam alvo de grandes investimentos para a recuperação destes locais impactados (DABDOUB et al., 2009; HUANG et al., 2012).

Estima-se que nos Estados Unidos existam cerca de 350 mil áreas contaminadas com os mais diversos compostos tóxicos, calculando-se um tempo superior a 30 anos para a efetiva descontaminação destas áreas. Em conjunto com número expressivo de áreas impactadas, segue-se o custo necessário para remediação destes locais, orçado em valores superiores a 8,3 bilhões de dólares/ano, valor este obtido de fontes privadas (quando associado a uma empresa responsável) e de fontes públicas de financiamento (Superfundos) (USEPA, 2004).

No Brasil, os processos de identificação e mapeamento de áreas contaminadas se encontram nos estágios iniciais, existindo poucos dados expressivos sobre o status de contaminação do território brasileiro. Dá-se destaque, no entanto, ao estado de São Paulo, representado pela sua Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, que em maio de 2002 apresentou o primeiro inventário de áreas contaminadas do Brasil, indicando a existência de 255 áreas impactadas no estado de São Paulo. Após este primeiro registro, o inventário vem sendo constantemente atualizado, chegando ao valor de 4771 áreas contaminadas em sua última publicação (CETESB, 2013).

Deste modo, a busca por tecnologias que acelerem a descontaminação destas áreas, bem como reduzam os custos destes processos de remoção do contaminante tornam-se cada vez mais incentivados. Diversas tecnologias se encontram disponíveis para implantação, tanto in situ, fazendo o tratamento da área contaminada no próprio local contaminado, como ex situ, removendo o material contaminado e realizando o tratamento em um ambiente afastado ou em condições controladas. (SHARMA E REDDY, 2004).

Dentre as metodologias recentes de tratamento in situ, pode-se destacar aquelas que envolvem o uso de nanomateriais, que de uma maneira rápida vem se tornando alvo de diferentes pesquisas e aplicações na América do Norte e Europa (USEPA 2012, NANOREM 2013). As principais aplicações realizadas pelos

pesquisadores da área são testes de bancada em ambientes saturados, e algumas aplicações em campo, em lençóis freáticos contaminados (KARN et al. 2011; MUELLER et al. 2012, TOSCO et al, 2013).

Dentre os principais nanomateriais utilizados o nanoferro zero valente é destaque em número de aplicações e trabalhos científicos publicados, sendo responsável por mais de 90% dos trabalhos desenvolvidos na área em virtude de sua baixa toxicidade e custo de produção (YAN et al. 2013). Embora muitos estudos tenham sido realizados com as nanopartículas de ferro zero valente, pouco tem sido desenvolvido para caracterizar sua retenção e distribuição efetiva no meio poroso do solo. Sabe-se que para a efetividade do uso desta tecnologia, a mobilidade do nanoferro no meio poroso deve ser suficiente para conseguir atingir o contaminante. O processo de retenção nas partículas do solo influencia diretamente o transporte, pois quando adsorvidas estas nanopartículas não estarão disponíveis para a sua principal função no solo: a transformação e/ou imobilização dos contaminantes.

Vários estudos demonstram que as reações com as nanopartículas funcionam de forma bem diferente se comparado o solo com a água. Este fato vem a ser comprovado quando analisado a influencia da eletronegatividade dos coloides do solo para com a estabilidade das partículas, fazendo com que a eficiência de degradação seja reduzida (VARANASI et al. 2007; CHENG et al. 2007). Porém, existe pouco estudo sobre sua aplicação tanto para águas subterrâneas e principalmente para descontaminação de solos. Deste modo, faz-se necessário identificar as peculiaridades da aplicação de nanoferro em ambientes saturados e insaturados, bem como as interações entre as nanopartículas e o meio poroso.

Deste modo, o objetivo deste trabalho é avaliar o processo de remediação in situ de um solo não saturado contaminado com biodiesel utilizando nanopartículas de ferro zero valente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2 Solo

Para a realização do experimento, foi utilizado um solo argiloso pertencente ao campus experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, região sul do Brasil, sendo este coletado a 1,2 metros de profundidade (horizonte B) em uma trincheira aberta no local. As amostras de solo foram coletadas em estado deformado, sendo estas utilizadas para a caracterização físico-química do material, bem como a moldagem dos corpos de prova e posterior esterilização. Para a caracterização do solo foram realizadas análises de granulometria, limites de Atterberg (liquidez e plasticidade), massa específica, curva característica de sucção, condutividade hidráulica, densidade dos grãos e porosidade, seguindo as orientações propostas pelas NBRs 6457/1986; 6459/1984; 7180/1984; 7181/1984 e 6508/1984.

A caracterização físico-química foi realizada segundo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1992), sendo definido o pH em água; teor de argila presente no solo; concentração de matéria orgânica; macrossais existentes (N, P, K, S, Ca, Mg); microssais (Mn, Zn, Cu, Fe, Mo, B, Cl); cátions trocáveis (Al, Na); acidez potencial (Al+H); capacidade de troca de cátions (CTC); saturação por bases; saturação por alumínio e; saturação por K.

O solo utilizado para a realização dos ensaios experimentais foi classificado pedologicamente como um Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (STRECK et al. 2009). O mesmo é classificado geotecnicaamente pela classificação unificada de solos como CH, ou argila de alta plasticidade. A Tabela 1 apresenta a caracterização geotécnica e física do solo de estudo.

Conforme se observa na Tabela 1, o solo de estudo apresenta um pH ácido, um alto teor de argila e uma baixa CTC, sendo esta última, segundo Streck et al. (2009), uma característica típica e predominante em solos com predominância do argilomineral caulinita, haja vista a conformação estrutural apresentada por esta.

Segundo os dados expostos na tabela supra, o teor de matéria orgânica presente no solo é inferior a 0,8 %, tal resultado se deve a profundidade de coleta de solo adotada, sendo esta uma característica de solos de maior

profundidade (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002).

Tabela 1: Caracterização Geotécnica, física e química do solo de estudo.

Parâmetro	Valor
Argila (%)	72
Silte (%)	15
Areia (%)	13
Limite de Liquidez (%)	53,0
Limite de Plasticidade (%)	42,0
Peso Específico das Partículas (kN/m ³)	26,7
Índice de Vazios	1,19
Peso Especifico Natural (kN/m ³)	16,3
Grau de Saturação (%)	75,7
Porosidade (%)	54
pH	5,1
Matéria Orgânica (%)	< 0,8
Condutividade Hidráulica (cm/s)	1,39 x10 ⁻³
Fósforo (mg/dm ³)	0,7
Potássio (mg/dm ³)	23
Alumínio (cmolc/dm ³)	2,7
Cálcio (cmolc/dm ³)	1,1
Magnésio (cmolc/dm ³)	0,7
H+Al (cmolc/dm ³)	10,9
CTC (cmolc/dm ³)	12,7
Saturação de Bases (%)	15
Saturação de Alumínio (%)	60

2.2 Contaminante utilizado

O contaminante utilizado foi o biodiesel de soja puro (B100) adquirido junto à empresa BSBIOS, localizada na BR 285, km 294, Distrito industrial de Passo Fundo, RS.

2.3 Delineamento Experimental

O processo de degradação do contaminante pelo nanoferro ativado foi avaliado através do uso de um delineamento experimental simples, sendo as variáveis fixas o tipo de solo (argiloso), o contaminante (biodiesel de soja puro), a umidade do solo (34 %), o índice de vazios (1,22) e o teor de contaminação (40 g/Kg). As variáveis de controle a massa de nanoferro ativado (0, 1, 2, 3 e 4 gramas) e o tempo de ação do nanoferro no meio (0, 24, 72 e 196 horas). Os experimentos foram realizados com duas repetições cada, visando analisar a variação dos resultados obtidos.

2.3 Moldagem dos corpos de prova

Após a coleta e classificação físico-química do solo, este foi passado em uma peneira nº 10 (2,00 mm) tornando o solo o mais homogêneo possível e evitando áreas com variações excessivas de granulometria.

O solo foi posteriormente seco ao ar até atingir a umidade de 8%. Os corpos de prova foram moldados com o auxílio de uma prensa hidráulica, utilizando como molde um tubo de PVC reforçado com diâmetro interno de 66,7 mm e 150 mm de altura, sendo o sistema de prensagem constituído de um cilindro de madeira graduado com 66,5 mm de diâmetro. Para a moldagem dos corpos de prova foi utilizado o método de compactação simples.

Na moldagem dos corpos de prova foram utilizados os valores de índice de vazios e umidade que contemplassem as configurações estabelecidas no planejamento experimental. Visando proporcionar uma melhor homogeneidade dos corpos de prova, optou-se por manter o valor de massa de solo seco utilizado (100 gramas) constante para todos os corpos de prova, não proporcionando variações de superfície de contato entre as unidades experimentais.

A contaminação definida para o experimento foi de 40g.kg⁻¹ de solo seco, simulando desta forma um valor de 4% de biodiesel (B100). Adotou-se o referido valor de contaminação baseando-se em diversos trabalhos publicados, referente ao teor residual de contaminantes orgânicos em solos argilosos (SEABRA, 1997; MENEGHETTI, 2007; REGINATTO, 2012).

A aplicação das nanopartículas de nanoferro ativo foi realizada utilizando uma suspensão com concentração de 250 g/L, sendo esta concentração recomendada pelo fabricante para um melhor resultado de ativação (NANOIRON, 2015). Com base nesta concentração, realizou-se a coleta do volume de suspensão equivalente a massa de nanoferro definida no delineamento experimental. Após moldados, os corpos de prova foram embalados em papel alumínio separadamente e inseridos em béqueres individuais para restringir interações entre as amostras.

Tabela 2: Volumes e massas utilizadas no delineamento experimental

Nzvi ¹	Cont. ²	W ³	Susp. ⁴
0	4,0	30,0	0,0
1	4,0	26,0	4,0
2	4,0	22,0	8,0
3	4,0	18,0	12,0
4	4,0	14,0	16,0

¹ Nanoferro (g), ² Contaminante (g), ³ Volume de água (mL), ⁴ Suspensão de nanoferro (mL).

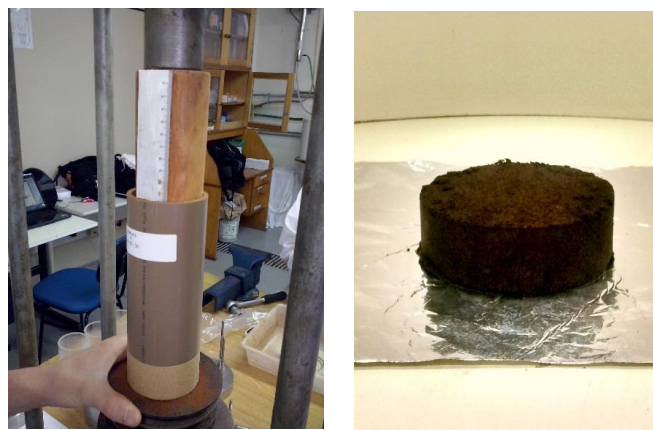


Figura 1: Procedimento de moldagem dos corpos de prova

2.4 Determinações analíticas

Para a determinação do ensaio de óleos e graxas, o solo foi homogeneizado e coletadas amostras de 10 g, sendo as análises realizadas em duplicata para cada corpo de prova através de ultrassom de sonda da (UNIQUE), seguindo a metodologia da EPA 3550B (1996). O método se baseia na transfêrencia do contaminante presente no solo para o solvente (hexano) através de ondas ultrassônicas. O cálculo do teor residual é dado a partir da Equação 1.

$$TR (\%) = \left(\frac{P_{B+C} - P_B}{P_S} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

TR: Teor residual em fase livre de contaminante presente no corpo de prova (%)

Ps: Quantidade de solo em peso seco utilizada na análise (g)

P_B: Peso do béquer (g)

P_{B+C}: Peso do béquer mais o peso do contaminante extraído do solo (g)

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta os resultados de teor de óleo residual obtidos para os experimentos com diferentes massas de nanoferro zero valente.

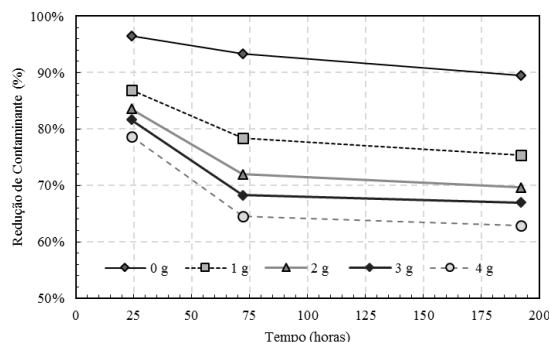


Figura 2: Teor de óleo Residual nos corpos de Prova analisados

Tendo em vista que o solo utilizado foi submetido a um processo de eliminação da matéria orgânica presente em sua estrutura, tem-se que as reações entre o contaminante se deram unicamente entre as nanopartículas de ferro presentes na suspensão e com os argilominerais presentes no solo de estudo.

Pode-se observar na Figura 2 que desde o início do experimento as nanopartículas de ferro proporcionaram uma redução mais efetiva no teor de contaminação de biodiesel. É possível perceber uma tendência clara entre todas as concentrações analisadas, havendo uma queda considerável nas primeiras horas de ensaio, chegando a valores superiores a 17 % após 24 horas de ensaio nos ensaios com 4 gramas de nanoferro.

Observa-se que após 72 horas de ensaio, tem-se uma nova queda considerável na contaminação do solo, sendo que quanto maior a massa de nanoferro inserido no sistema, maior a redução do contaminante no meio. Contudo, após 196 horas de ensaio, percebe-se uma redução na taxa de degradação de 0,75%/hora, nas primeiras 24 horas de ensaio, para 0,21%/hora ao final das 196 horas de ensaio. Este decaimento na taxa de degradação pode ser associado aos efeitos de oxidação que as nanopartículas de ferro sofreram após ser inseridas em um ambiente onde pudesse

interagir com outros elementos, como o oxigênio e o próprio contaminante, fazendo com que a concha de óxido de ferro crescesse e com que o seu núcleo zero valente fosse reduzido drasticamente. A Figura 3 apresenta os resultados de degradação efetiva do contaminante.

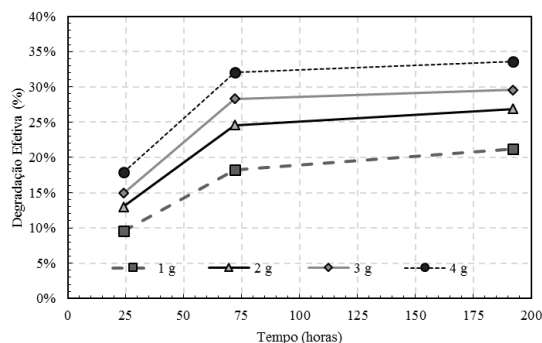


Figura 3: Degradação efetiva do contaminante

A Figura 3 foi obtida através variação dos valores de teor residual de contaminante extraído do solo natural (sem adição de nanopartículas de ferro) e dos experimentos com a adição de nFeZ. Com base na Figura 33, tem-se que nas primeiras 24 horas de ensaio, o experimento com adição de 4 gramas de nanoferro proporcionou a degradação de 17,9% do contaminante. Este valor foi acrescido ao longo do tempo, chegando a 32,03% no tempo 72 horas e 33,64 no tempo 196 horas. Assim como observado na Figura 32, os a taxa de degradação do contaminante acaba reduzindo ao longo do tempo.

4 CONCLUSÕES

O processo de degradação das nanopartículas de ferro resultados significatos de degradação logo nas primeiras horas de ensaio, sendo que, no entanto, sua capacidade de degradação acaba sendo drasticamente reduzida após 192 horas de ensaio.

Os melhores resultados obtidos no processo de degradação de biodiesel com o uso de nanoferro zero valente foi dado nos ensaios que utilizaram a massa de 4 gramas de nFeZ para um teor de contaminação de 40 g/Kg.

REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 6457: Amostras de solo - Preparação de ensaios de compactação e caracterização*. Rio de Janeiro, 1986.
- _____. *NBR 6508: Grãos de solos que passam na peneira 4.8mm – determinação de massa específica*. Rio de Janeiro, 1984.
- _____. *NBR 7180: Solo - Determinação do limite de Plasticidade*. Rio de Janeiro, 1984. 98
- _____. *NBR 6459: Solo - Determinação do limite de liquidez*. Rio de Janeiro, 1984.
- _____. *NBR 7181: Solo - Análise Granulométrica*. Rio de Janeiro, 1984.
- Cheng, R.; Wang, J.-L.; Zhang, W.-X. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe-0 and nanosized Fe-0, *J. Hazardous Material* v (144) p. 334-339. 2007
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB); *Áreas Contaminadas no Brasil*. Disponível em : < <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/O-que-s%E3o-%E1%81reas-Contaminadas/1-oquesao>>. Acesso em Mai. 2015.
- Dabdoub, M. J.; Brozel, J. L.; Rampin, M. Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria. *Química Nova*. v. 32 N° 3, p 776 – 792, 2009.
- Environmental Protection Agency, United States. *Method3550B: Ultrasonic Extraction*. Disponível em : < <http://www.tri.ncoll.edu/~henderson/textfi~1/416%20notes/3550b.pdf>>. Acesso: Jan. 2013
- Huang, D., Zhou,H., Lin,L. Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel. *Energy Procedia*, v. 16, p. 1874-1885, 2012
- Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Ciência & Saúde Coletiva*. v. 16, n.1, 2011. p. 165-178.
- Meneghetti, L. *Biorremediação na descontaminação de um solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel*. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Infraestrutura e Meio Ambiente). Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2007.
- Moreira, F. M. S.; Siqueira, J. O. *Microbiologia e Bioquímica do Solo*. Lavras: Ed. UFLA, 2002.
- Mueller, N.C.; Braun, J.; Bruns, J.; Cerník, M.; Rissing, P.; Rickerby, D.; Nowack, B. Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediationin Europe. *Environ. Sci. Pollut.* v. 19, 2012. p. 550-558.
- NANOIRON s.r.o. *Nanoiron, Future technology*. Disponível em <<http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25s>>. Acesso em 25. Jul. 2015.
- 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.
- Reginatto, C. *Bioventilação em um Solo Argiloso Contaminado com Mistura de Diesel e Biodiesel*. Dissertação (Mestrado em Engenharia: área de concentração: Infra-estrutura e Meio Ambiente). Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2012.
- Seabra, P. N. C. *Uso de Tensoativos na Mobilização e Biodegradação de Óleo Diesel em Solos Impactados*. 1997. Tese (Mestrado em Engenharia Química) COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 1997.
- Sharma, H.D., and Reddy, K.R.,*Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment and Emerging Waste Management Technologies*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004 (ISBN:0-471-21599-6).
- Streck, E. V. *Solos do Rio Grande do Sul*. 2. ed. Porto Alegre: EMATER/RS, Brasil, 2008.
- Tosco, T.; Coisson, M.; Xue, D.; Sethi, R. Zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation: surface and magnetic properties, colloidal stability, and perspectives for field application. In: Chiolerio, A., A.P. (Eds.), *Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering*. Research Signpost, Kerala, 2013. p. 201-223.
- U.S. Environmental Protection Agency - USEPA (2004). *EPA's Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends* (2004 Edition). Disponível: <<http://www.epa.gov/superfund/accomp/news/30years.htm>>. Acesso em 26.Jul.2014.
- U.S. Environmental Protection Agency - USEPA. (2012). *Emerging Contaminants - Nanomaterials Fact Sheet. Solid Waste and Emergency Response*. EPA 505-F-11-009.. Disponível em: <http://www.epa.gov/fedfac/pdf/emerging_contaminants_nanomaterials.pdf>. Acesso em 25. Mar.2015.
- Varanasi, P.; Fullana, A.; Sidhu, S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. *Chemosphere* v. 66, 2007. p. 1031-1038.
- Yan, W., Lien, H.-L., Koel, B.E., Zhang, W.-X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci.: Process. Impacts* v. 15 (1), 63-77. 2013.