

AVALIAÇÃO DO USO DE MgO_2 COMO FONTE DE H_2O_2 PARA A REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA VIA REAÇÃO DE FENTON MODIFICADA

A. C. VELOSA¹, C. A. O. NASCIMENTO¹

¹ Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: acvelosa@gmail.com

RESUMO – A reação de Fenton é bastante conhecida e aplicada no tratamento de efluentes e de solos contaminados. No entanto, no caso dos solos a aplicação direta de H_2O_2 e de Fe^{2+} no aquífero é dificultada pela necessidade de acidificar o meio, que libera metais tóxicos presentes no solo, e pela alta reatividade do H_2O_2 com espécies químicas presentes no solo, levando à necessidade de múltiplas injeções em campo para tratamento de uma área contaminada. Visando sanar estes problemas avaliou-se o uso de MgO_2 como fonte de H_2O_2 para o tratamento de água subterrânea contaminada por pentaclorofenol. O MgO_2 dissolve-se em água elevando o pH do meio e liberando lentamente o H_2O_2 que é então melhor aproveitado na degradação dos contaminantes. Foram estudados diferentes complexos de ferro para a reação em pH 9 e 10 sendo o Fe^{II} -EDTA o mais eficiente. Experimentos em batch e em coluna de areia mostraram que a aplicação do MgO_2 é eficiente e pode servir como substituto para o H_2O_2 .

1. INTRODUÇÃO

O número de áreas contaminadas no Brasil e no mundo vem aumentando à medida que se aumenta a fiscalização, porém as técnicas para remediação destas áreas ainda se encontram em desenvolvimento, seja pelo alto custo de implantação ou pela impossibilidade de aplicação para determinado contaminante. Com base nisso, foi estudada neste trabalho uma via alternativa para degradação de um contaminante modelo, o pentaclorofenol, em pHs básicos e com uso de um peróxido inorgânico que libera H_2O_2 , necessário para a chamada reação de Fenton (eq. 1), ao longo do tempo.



A reação de Fenton libera radicais hidroxila ($\bullet OH$) que são espécies altamente oxidantes e que atacam os compostos orgânicos degradando-os até a completa mineralização, no chamado Processo Oxidativo Avançado (Pignatello et al., 2006). Entretanto, para que esta reação ocorra, o pH do meio deve estar próximo a 2,5, que é o pH ótimo para a reação e onde o Fe^{2+} encontra-se

totalmente solúvel, o que implica em altos custos, quando se pensa na acidificação de um aquífero contaminado, além da mobilização de metais pesados presentes no próprio solo. Outro problema inerente à aplicação da reação de Fenton em áreas contaminadas é que, como o tempo de vida da espécie oxidante é muito pequeno, há a necessidade da injeção de peróxido de hidrogênio em diversos pontos da pluma de contaminação de modo a atingir a maior massa de contaminantes possível, com isso o gasto com tempo, maquinário e reagentes é muito grande, aumentando o custo do processo. Além disso, como o peróxido de hidrogênio é consumido ao longo do caminho pela reação com compostos orgânicos e inorgânicos naturalmente presentes no solo (como ácido húmico e Mn^{2+} , por exemplo), existe a necessidade de injeção de altas concentrações deste reagente para que este alcance o local onde se encontram os contaminantes, porém a injeção de peróxido de hidrogênio em concentrações acima de 10% é muito perigosa pois a reação com este composto é altamente exotérmica (Seol et al., 2003). Diante disso, a possibilidade do uso de compostos que liberem lentamente o peróxido de hidrogênio em subsuperfície é um grande avanço do ponto de vista de aplicação da reação de Fenton para a remediação de áreas contaminadas que poderiam ser aplicados em campo, como mostra a figura 1.

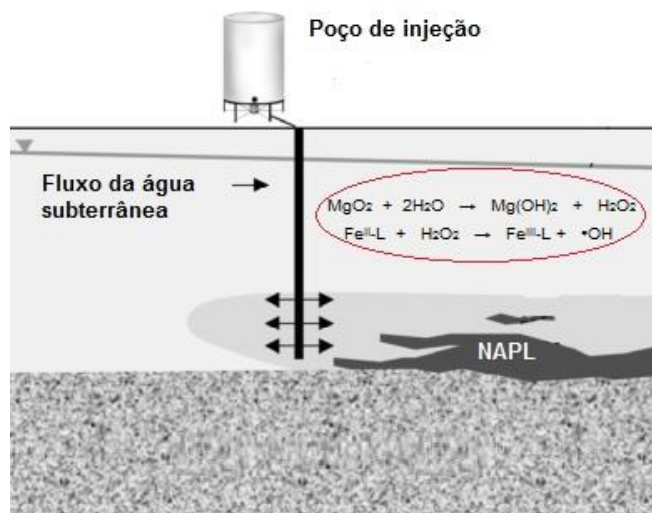
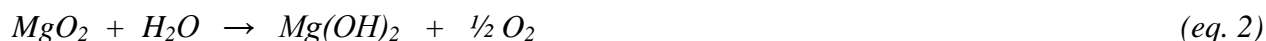


Figura 1 – Processo genérico para injeção em campo de reagentes para tratamento *in situ* e reações químicas envolvidas no processo Fenton proposto

O peróxido de magnésio é um composto geralmente utilizado na remediação de áreas contaminadas mas como fornecedor de oxigênio para o estímulo ao crescimento de bactérias aeróbias num processo de biorremediação, deste modo sua aplicação para a reação de Fenton se torna ainda mais atraente pois já existem diversos trabalhos acadêmicos e em campo mostrando sua possível aplicação em solos (Schmidtke et al., 1999). Neste caso, entretanto, a aplicação para biorremediação não leva em consideração a etapa de geração de H_2O_2 mas somente a passagem direta do peróxido metálico para O_2 (eq. 2).



A reação do MgO_2 com água, no entanto, promove a geração de íons OH^- , elevando o pH do meio até ~pH 10. Assim, para uma possível realização do processo Fenton é necessário que haja complexos de ferro que sejam capazes de coordenar uma molécula de H_2O_2 e gerar o radical hidroxila (espécie oxidante) em meio alcalino.

Neste trabalho foram avaliadas as cinéticas de liberação de H_2O_2 a partir do peróxido de magnésio em diferentes valores de pH. Visando a aplicação deste peróxido na degradação de pentaclorofenol, foram estudados sistemas de degradação em valores de pH elevados (9 e 10) usando-se diferentes ligantes como EDTA/ DPTA/Oxalato/Citrato para complexar o Fe^{2+} , necessário para a reação. Foi ainda verificada a aplicação do peróxido de magnésio na degradação de pentaclorofenol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Experimentos de liberação de H_2O_2 a partir de MgO_2

Em um béquer de 15mL foram adicionados 0,01g do peróxido metálico e 10mL de água Milli-Q. O experimento foi realizado sob agitação magnética sendo retirada uma alíquota para determinação de H_2O_2 que foi filtrada em filtro de 0,45 μm . Para a liberação em pH 9 usou-se H_2SO_4 10% para controlar o pH.

2.2. Determinação de peróxido de hidrogênio via metavanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005)

Em balões de 10mL contendo 1,030mL de solução de NH_4VO_3 – 60mM adicionou-se adequado volume de amostra, avolumou-se para 10 mL medindo-se em seguida a absorbância em 450 nm.

2.3. Avaliação de sistemas de degradação de PCP em meio alcalino

Em um bequer de 250mL, adicionou-se 100mL de solução aquosa de PCP, a quantidade determinada de FeSO_4 e EDTA para cada experimento. Ajustou-se o pH para o valor desejado e adicionou-se o H_2O_2 ou MgO_2 para iniciar a reação. O experimento foi feito sob agitação magnética por um período variável de horas, sendo retiradas alíquotas para determinação da concentração de PCP e de peróxido ao longo do tempo.

2.4. Determinação de PCP por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As condições utilizadas foram: coluna C18 de 12 cm, fase móvel composta por 75% de metanol e 25% de ácido acético a 1%, uma vazão de 0,5 mL/min com 50 μ L de injeção. A determinação da concentração foi realizada em comprimento de onda igual a 213 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os peróxidos inorgânicos como o CaO_2 e MgO_2 têm sido aplicados em campo para estímulo do processo de biorremediação. Neste caso o O_2 liberado pela decomposição do H_2O_2 é aproveitado por bactérias do solo que degradam os contaminantes orgânicos. Devido à formação de hidróxidos de cálcio e de magnésio, respectivamente, é comum que o pH do solo tratado pelos peróxidos aumente a valores que variam de 8 a 10, para MgO_2 e até 12, para CaO_2 . Assim, é importante para este trabalho se verificar a taxa de liberação de H_2O_2 em água nos valores de pH 9 e de pH 10, que são mostrados na figura 2.

Considerando-se que a pureza do MgO_2 usado seja de 20 – 30% espera-se uma concentração final de H_2O_2 aproximada de 5mM para uma solução 0,1% de MgO_2 . Pela figura 2 observa-se que, em água Milli Q pura, a dissolução e liberação de H_2O_2 é extremamente lenta, a uma taxa de 0,8%/ h, aumentando o pH para 10, enquanto que abaixando-se apenas uma unidade de pH essa taxa de liberação aumenta para 16%/ h. Estes valores de taxas são atraentes para aplicação na reação de Fenton *in situ* pois possibilitam que o H_2O_2 gerado seja prontamente transformado em radical hidroxila e, portanto, tenha sua eficiência aumentada uma vez que está menos disponível para reação com componentes do solo/ aquífero.

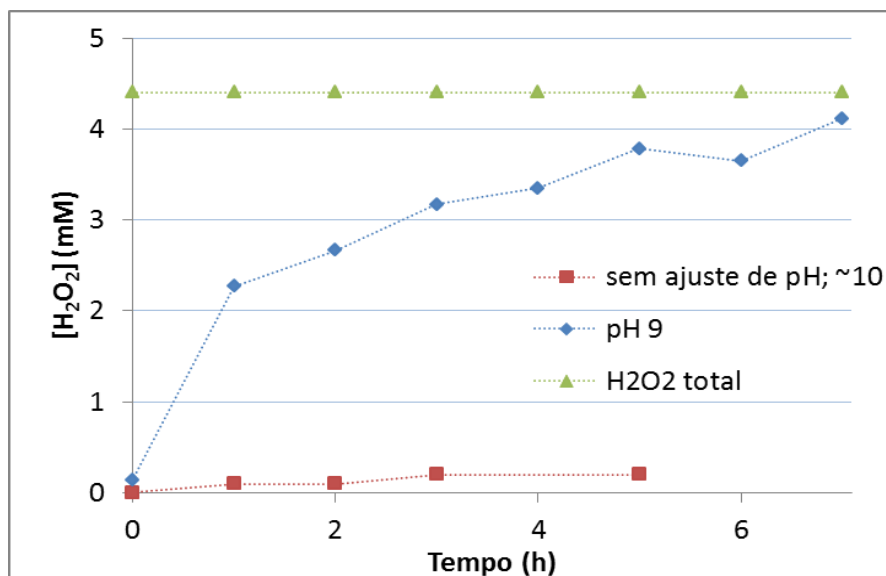


Figura 2 – Liberação de H_2O_2 a partir de 0,1 % MgO_2 em água em função do tempo

Para uma aplicação em subsuperfície espera-se que a reação de Fenton, com o uso de MgO_2 , ocorra entre pH 9 e 10, uma vez que este pH já foi relatado em casos de aplicação do peróxido em

aquífero para biorremediação (SCHMIDTKE et al, 1999). Sendo assim testou-se a eficiência de alguns ligantes na reação de Fenton nesta faixa de pH (figura 3). O citrato, o oxalato e a glicina se mostraram ineficientes quanto à degradação do PCP, enquanto que o EDTA e o DTPA mostraram ser passíveis de uso na reação de Fenton modificada tanto em pH 9 quanto em pH 10. De fato, TAICHEV et al. (2000) já haviam observado a eficiência catalítica de EDTA e DTPA como ligantes de ferro na decomposição de H_2O_2 em pH acima de 9.

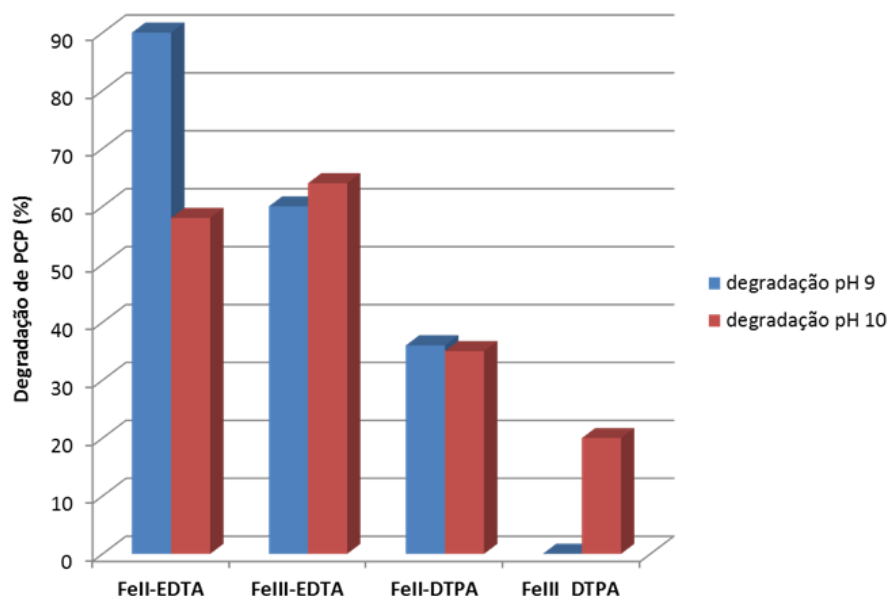


Figura 3 – Porcentagem de degradação de PCP em 90 minutos de reação em função do complexo e do pH da reação.

Para se decidir qual o melhor complexo de ferro a ser aplicado na reação com o pentaclorofenol, comparou-se a eficiência dos ligantes EDTA e DTPA, combinados com Fe^{2+} ou Fe^{3+} , em pH 9 e 10. Avaliando-se a velocidade de degradação do PCP (gráficos não mostrados) percebe-se que, com exceção do complexo de Fe^{III} -DTPA que não promove a reação de Fenton em pH 9, os complexos que apresentam maior degradação do PCP são os ligados ao Fe^{2+} . Dentre os ligantes pode-se afirmar que o EDTA é melhor que o DTPA na degradação de PCP e também que, conforme se aumenta o pH do meio, menor é a taxa de degradação para os complexos com EDTA. A variação do pH não altera a velocidade de degradação do PCP para o complexo Fe^{II} -DTPA.

Com relação ao estado de oxidação do ferro, pode-se concluir que o complexo Fe^{II} -EDTA é o mais eficiente de todos em pH 9 e que não apresenta grande diferença de reatividade em relação ao Fe^{III} -EDTA em pH 10 (figura 3).

A degradação de PCP foi realizada usando-se o MgO_2 como fonte de H_2O_2 , os resultados podem ser observados na figura 4. Observa-se que a velocidade de degradação do PCP segue a mesma cinética de dissolução do peróxido, alcançando *ca.* 25 % após 10 dias de tratamento na

reação sem controle de pH (que atinge valores iguais a 10,4) e *ca.* 55% em 6 horas de reação para o pH 9. Estes resultados mostram que, do ponto de vista prático para aplicação em subsuperfície, a liberação de H_2O_2 é lenta o suficiente para permitir a reação e aproveitamento do peróxido ao longo de dias.

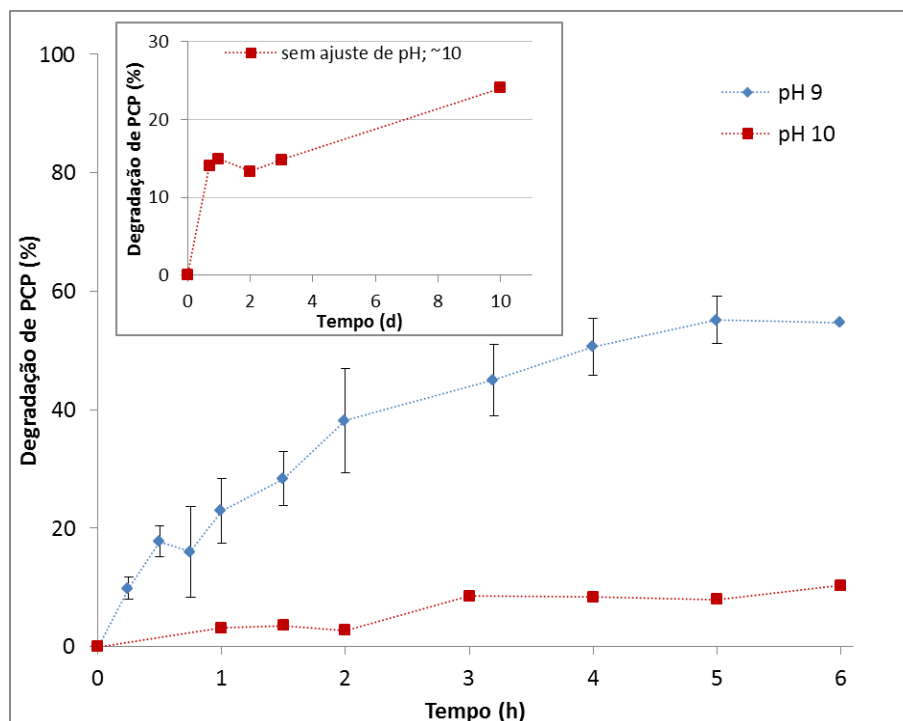


Figura 4 – Degradação de 50uM de PCP em água com o uso de MgO_2 . Condições: 200 uM Fe^{II} -EDTA e 0,1 % MgO_2

Para simular a degradação de PCP em fase dissolvida (pluma de contaminação) utilizou-se uma coluna de vidro preenchida com areia de granulometria média misturada a 100 mg de MgO_2 . O eluente, representando a fase dissolvida, continha 50 uM de PCP e 200 uM de Fe^{II} -EDTA em pH 7. A coluna foi eluída a uma velocidade de $0,04 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e os volumes de poro coletados ao longo do tempo, sendo os resultados mostrados na figura 5.

Nos primeiros volumes de poro eluídos, para todas as condições estudadas, a degradação sofre a influência do caráter ácido da sílica constituinte da areia. Como a sílica apresenta grupos silanóis ácidos, estes provêm íons H^+ que auxiliam a dissolução do MgO_2 , liberando maior quantidade de H_2O_2 , o que explica a maior degradação de PCP nos volumes de poro iniciais. Quando a coluna alcança estabilidade a degradação de PCP cai e fica estável em valores próximos a 12 % para o eluente contendo o complexo Fe^{II} -EDTA.

Ao se observar a degradação para o eluente contendo apenas o PCP, percebe-se que a degradação acontece apenas nos volumes iniciais (estabilização da coluna) de poro. Este resultado

pode ser explicado pela reação direta entre o H_2O_2 gerado e o ferro ($2+$ e/ ou $3+$) presentes nos minerais constituintes da areia. Esta degradação cessa quando a coluna alcança estabilidade, porém, ao se adicionar EDTA ao eluente esta degradação continua ainda por mais alguns volumes de poro (até cerca de 14) e também cessa, mostrando que para um real aproveitamento do H_2O_2 gerado a partir do MgO_2 em campo é necessário que seja adicionado o complexo Fe^{II} -EDTA à água subterrânea antes do local de injeção do MgO_2 .

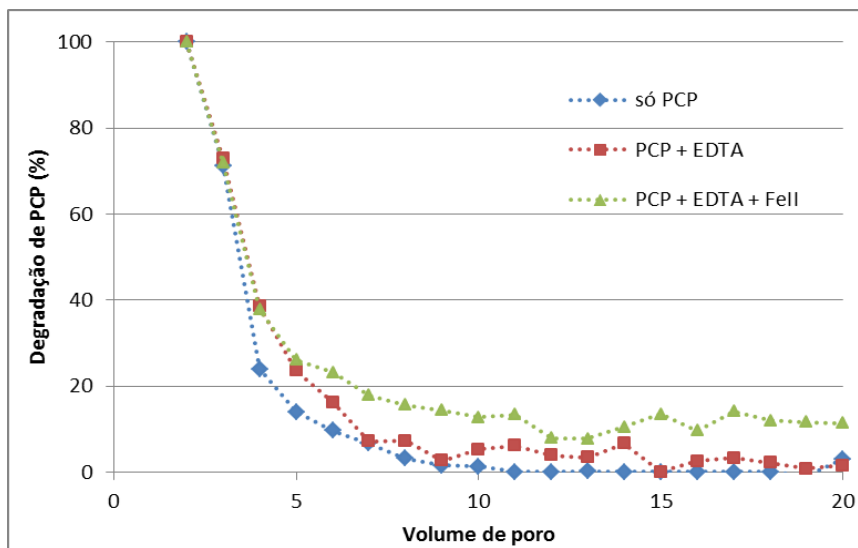


Figura 5 – Degradação de PCP eluído em coluna de areia misturada a 100 mg MgO_2 . Eluente: 50 μM de PCP e 200 μM de Fe^{II} -EDTA em pH 7. Vazão: 0,04 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que: dentre os ligantes estudados, apenas o EDTA e o DTPA são capazes de promover a reação de Fenton em meio alcalino (pH 9 e 10); que em pH 9 a degradação de PCP é mais rápida na presença de EDTA que em pH 10, porém o consumo de H_2O_2 também aumenta em maior proporção; que a degradação de PCP em meio alcalino promovida pela reação de Fenton e desencadeada pela adição de MgO_2 é possível de ser realizada; que a taxa de degradação do PCP é dependente da taxa de dissolução do MgO_2 ; que a degradação de compostos orgânicos dissolvidos (PCP) em plumas de contaminação simuladas em coluna de areia é possível desde que haja a presença do complexo Fe^{II} -EDTA em solução.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio à pesquisa e pela bolsa concedidos (A. C. Velosa) e à FAPESP pelo auxílio pesquisa concedido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66, 86, 2005
- PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1, 2006.
- SCHMIDTKE T.; WHITE, D.; WOOLARD, C. Oxygen release kinetics from solid phase oxygen in Arctic Alaska. *Journal of Hazardous Materials*, 64, 157-165, 1999
- SEOL, Y.; ZHANG, H.; SCHWARTZ, F. W. A Review of *In Situ* Chemical Oxidation and Heterogeneity *Environmental & Engineering Geoscience*, 9, 37- 49, 2003.
- TACHIEV, G.; ROTH, J. A.; BOWERS, A. R. Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition with Complexed and “Free” Iron Catalysts. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32, 24-35, 2000.