

Aplicação de nanotecnologia na remediação ambiental: uso de nanopartículas de ferro zero valente (NZVI) em materiais contaminados

Application of nanotechnology in environmental remediation: use of nanoparticles of zero valent iron (nZVI) in contaminated materials

Fonseca, R.^{1*}, Pinho, C.², Janeiro, A.I.³, Araújo, A.⁴

¹ Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Instituto de Ciências da Terra (ICT), Laboratório AmbiTerra, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59,7002-554 Évora, Portugal,* rfonseca@uevora.pt

² Instituto de Ciências da Terra (ICT), Laboratório AmbiTerra, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59,7002-554 Évora, Portugal

³ Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

⁴ Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Instituto de Ciências da Terra (ICT), Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59,7002-554 Évora, Portugal

Resumo

Realizou-se um ensaio laboratorial para avaliação do efeito da aplicação de nanotecnologia na descontaminação de solos e aluviões com elevados teores de metais pesados (Zn, Cu, Cr, Co, Cd, Pb, Ni) e de As. Recorreu-se à injeção de uma suspensão de nanopartículas de ferro zero valente (nZVI) com 3 concentrações distintas (1 g/L, 3g/L e 7g/L). Para a maioria dos elementos a retenção pelas nZVI foi proporcional à concentração das suspensões injectadas e a evolução foi semelhante. Os metais foram imobilizados por mecanismos de adsorção na camada superficial de óxidos de ferro que reveste as nanopartículas e/ou por mecanismos de complexação, co-precipitação e redução química. Após 60 dias de injeção as nZVI perderam a reactividade, tendo as espécies retidas sido desorvidas e passado de novo para a fase solúvel, situação que se observou ao fim de 120 dias. A avaliação da eficiência das nZVI na diminuição do índice de contaminação destes materiais foi positiva, embora tenha ocorrido uma perda de reactividade após 60 dias de injeção. A baixa permeabilidade da maioria dos materiais dificulta a injeção e a difusão das nZVI, pelo que, uma técnica mais eficaz será a utilização de macro partículas de ferro zero valente, mais estáveis e como enchimento de barreiras reactivas.

Palavras-chave: contaminação, ferro zero valente, metais pesados, nanopartículas, remediação

Abstract

We performed a laboratorial test with the aim of evaluating the effect of the application of nanotechnology in the decontamination of soils and alluvium with high levels of metals (Zn, Cu, Cr, Co, Cd, Pb, Ni) and As. An injection of a suspension of nanoparticles of zero-valent iron (nZVI) with 3 different concentrations (1 g/L, 3g/L and 7g/L), was used. For most of the elements the retention by nZVI was proportional to the concentration of the injected suspensions and the evolution was similar. The metals were immobilized by adsorption on the surface layer of iron oxides covering the nZVI and/or by mechanisms of complexation (co)-precipitation and chemical reduction. After 60 days of injection, the nZVIs lost their reactivity, and the retained species were desorbed and passed back to the soluble phase, a situation which was observed after 120 days. The evaluation of the effectiveness of the nanoparticles in these contaminated materials was positive, although the lost of reactivity 60 days after the injection. The low permeability of most materials makes difficult the injection and diffusion of nZVI, so a more efficient technique will be the use of macroparticles of zero-valent iron, more stable and as filling of reactive barriers.

Keywords: contamination, heavy metals, nanoparticles, zero valent iron, remediation

Introdução

As principais medidas para a remediação de sedimentos e solos contaminados passam por estratégias conjuntas de controlo na fonte e recuperação através de aplicação de medidas de remoção, contenção e tratamento, *in situ* ou *ex situ*, cuja aplicabilidade depende, não apenas da natureza dos contaminantes, mas também das características intrínsecas dos materiais geológicos (Reis et al., 2007). Um conhecimento da complexidade dos processos que estimulam a mobilização dos metais pesados é a base para o *design* das metodologias de remediação.

Na área envolvente a uma indústria de produção de ligas metálicas, em Minas Gerais, Brasil, foi realizado um vasto estudo de caracterização da contaminação por metais pesados e de apresentação de propostas de remediação adequadas à descontaminação de solos e sedimentos de uma planície aluvionar. Os estudos realizados indicaram que o zinco, o cádmio, o chumbo, o cobre e o arsénio, ultrapassam, em muitos locais, os valores críticos. A elevada concentração dos contaminantes em profundidade indica que são maioritariamente transportados na forma de sais, pelas águas subterrâneas. De facto, a avaliação da mobilidade dos metais com base em (1) quantificação dos teores solúveis dos elementos a partir da análise química da água intersticial e (2) determinação da percentagem dos componentes minerais e orgânicos onde os metais se associam, através de processos de extracção selectiva e sequencial, demonstraram que estes elementos se encontram nos materiais, na sua maioria em formas solúveis ou facilmente solubilizáveis (Fonseca et al., 2015).

De forma a testar a eficácia das metodologias de remediação para a descontaminação destes materiais, foram realizados ensaios laboratoriais, com utilização de uma técnica *in situ*, baseada na imobilização dos elementos metálicos através da aplicação de nanopartículas de ferro zero valente (nZVI). Estas partículas à escala nano representam uma nova geração de tecnologias de remediação ambiental que poderá oferecer soluções únicas para situações de recuperação ambiental, sendo uma tecnologia eficaz na

remoção ou na degradação de vários poluentes químicos, incluindo contaminantes orgânicos clorados, metais de transição e metais em solução. Devido ao seu pequeno tamanho, as nZVI, apresentam uma área superficial muito elevada, o que as torna extremamente reactivas e com uma maior capacidade de migração, podendo ser utilizadas para tratamentos *in situ* por injeção directa no solo ou depósitos sedimentares. A reactividade das nZVI está igualmente relacionada com a capacidade de redução do Fe⁰ e contribuição de grupos FeOOH que resultam da hidroxilação da superfície da partícula em meio aquoso (Naftz et al., 2002; Wilkin & McNeil, 2003; Noubactep et al., 2012; Fua et al., 2014).

Metodologia

O ensaio recorreu à injeção de uma suspensão de nZVI (NANOFER 25) através de uma bomba peristáltica, em 3 amostras com elevado grau de contaminação e com características distintas (1 solo e 2 aluviões), colocadas em colunas acrílicas em ambiente hermeticamente fechado para evitar qualquer entrada de oxigénio. Cada amostra foi quadruplicada tendo-se em cada uma injectado 3 concentrações distintas da suspensão (1g/L, 3g/L e 7g/L) e igual volume em água (branco). Fizeram-se extracções de água intersticial, em posição superior e inferior de cada tubo, através da utilização de amostradores do tipo *rhizom sampler*, em períodos de tempo regulares (antes da injeção e após 24, 48 e 72 horas, 1 e 2 semanas, 1, 2 e 4 meses). Após 4 meses de ensaio, retiraram-se as amostras das colunas, homogeneizaram-se e retirou-se, em cada amostra compósita, uma amostra de água intersticial e digeriram-se as amostras sólidas com *aqua regia* em unidade de digestão de micro-ondas.

Em cada amostra foram medidos: pH, Eh e condutividade eléctrica e analisados os teores em metais (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Co, Cd, Pb, Ni) e As, por ICP-OES. Nesta experiência simulou-se uma situação de estio, dado que o sistema ficou fechado, não se tendo repostado a água que se foi extraindo.

Resultados e Discussão

As nanopartículas de ZVI são um importante agente redutor que, em meio aquoso, reagem com o oxigénio dissolvido e transferem electrões para os metais existentes em solução, reduzindo-os. O ferro Fe^0 , ao transferir electrões, oxida, transformando-se em óxidos e hidróxidos de ferro e libertando radicais hidroxilo. Estas reacções com o oxigénio dissolvido, que levam a um consumo de H^+ e uma libertação de OH^- , provocam uma diminuição do potencial redox e um aumento do pH (Naftz *et al.*, 2002; Wilkin & McNeil, 2003; Noubactep *et al.*, 2012; Fua *et al.*, 2014). Contudo, no ensaio realizado, estas reacções de oxi-redução apenas se verificam nos 2 primeiros dias de injeção das nZVI, coincidentes com o aumento do pH. A partir do 3º dia do ensaio as reacções invertem-se, o potencial redox aumenta seguindo uma diminuição do pH. A diminuição do pH, brusca nos 2 a 3 dias após a injeção das nZVI e com valores baixos aproximadamente até 60 dias após o início do ensaio, teve como provável causa a libertação de iões H^+ para a solução por efeito de mecanismos de hidrólise, de acordo com as seguintes equações químicas: (1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$; (2) $6\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 12\text{H}^+$; (3) $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}_3(\text{OH})_4 \downarrow + 8\text{H}^+$; (4) $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH} \downarrow + 8\text{H}^+$. Estes terão sido desencadeados pela saturação permanente do material com água, pelo facto de o ensaio se ter realizado em sistema fechado. A par de um aumento da concentração dos H^+ que não são escoados e que permanecem em solução nas colunas sedimentares, contribuindo para um aumento da acidez, os iões H^+ inibem a formação de (oxi) hidróxidos de ferro à superfície do núcleo de ferro de valência zero das partículas, resultando numa menor adsorção dos cationes metálicos.

Para a maioria dos elementos a retenção pelas nZVI foi proporcional à concentração das suspensões injectadas e a evolução foi semelhante: pequena diminuição da solubilidade após injeção e durante as primeiras 24-48 horas, seguindo-se um aumento da solubilidade até cerca de 30 dias, indicando da formação de novas

espécies metálicas mais solúveis, a maior parte em função da descida dos valores de pH. A partir de 30 e até 60 dias após a injeção, houve diminuição significativa da concentração dos metais em solução, alguns deles para teores situados abaixo dos limites de intervenção. Durante este período não diminuíram, porém, os níveis destes elementos dado que estes não foram extraídos mas apenas, imobilizados. A imobilização fez-se por adsorção na camada superficial de óxidos de ferro das nZVI seguida da redução e passagem dos cationes metálicos a formas elementares, por co-precipitação ou precipitação com os óxidos e hidróxidos da camada de cobertura, de muito menor solubilidade. Após 60 dias de injeção as nZVI perderam a reactividade, tendo as espécies retidas sido desorvidas e passado de novo para a fase solúvel, situação que se observou ao fim de 120 dias.

Considerando os principais contaminante desta área, o zinco e o cádmio, as nanopartículas foram eficazes na retenção destes elementos nas amostras, até 2 meses após a injeção da suspensão. Apenas na amostra com menor permeabilidade e maior índice de contaminação, a retenção não foi tão eficaz. Para além dos elevados teores, ambos os elementos apresentam-se maioritariamente em formas facilmente solubilizáveis, sendo possível que as nZVI injectadas tenham perdido a sua reactividade e se tenham oxidado aproximadamente 2 meses após a sua injeção. Relativamente à reacção com as nZVI existe grande semelhança entre os dois elementos, dado que ambos possuem um potencial redox padrão (E^0) mais negativo ou semelhante ao de Fe^0 , sendo portanto, preferencialmente removidos da fase aquosa dos solos e aluviões sem alteração do seu estado de valência e preferencialmente por adsorção na camada de óxido (hidróxido) de ferro que envolve o núcleo de ferro de valência zero (Fe^0). Uma vez adsorvidos, pode ocorrer uma cimentação revestindo a superfície do núcleo e podendo sofrer posterior redução na superfície exposta das nZVI.

O comportamento do cobre e do arsénio relativamente às reacções com as nanopartículas foi diferente do apresen-

tado pelos restantes elementos metálicos analisados, pelo facto de serem elementos com potencial redox padrão (E0) muito mais positivo do que o Fe^0 , tendo portanto mecanismos de remoção e imobilização distintos. O arsénio ocorre sob forma de complexo aniónico como arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}), sendo geralmente removido da solução por co-precipitação com os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro, com formação de complexos de óxidos de ferro- As^{3+} . A adsorção na superfície das nZVI, quando ocorre, é feita através da formação de complexos de esfera interna com a camada de óxido (hidróxido) das nano partículas.

Conclusões

Nestas amostras não é fácil tirar conclusões quanto ao efeito das nZVI na remoção dos contaminantes. Para além de ter sido um ensaio feito à escala laboratorial, onde não é possível simular as condições de drenagem, difusão, precipitação e escorrência que ocorrem naturalmente, o elevado número de metais contaminantes de natureza antrópica, com concentrações muito acima dos limites legais, torna o sistema muito complexo. Os materiais possuem ainda elevados teores de ferro e manganês, a maior parte de origem litogénica e elevada concentração de sulfatos provenientes dos processos industriais de oxidação dos sulfuretos. De entre estes elementos, incluem-se elementos com diferentes potenciais redox padrão (E0) relativamente ao do Fe^0 , que conduzem à existência de múltiplos mecanismos de retenção, nomeadamente, adsorção, dessorção, redução, oxidação, complexação e co-precipitação. Esta grande diversidade de contaminantes metálicos em fase solúvel diminui a reactividade das partículas nZVI por competição entre os diversos catiões pelos locais de troca ou, no caso de complexos aniónicos como os sulfatos, por redução e transformação em sulfuretos que precipitam juntamente com catiões metálicos na superfície das nano partículas, reduzindo-lhes a sua reactividade. Apesar dos resultados, à primeira vista parecerem promissores os efeitos das

nanopartículas de ferro de valência zero na remoção ou diminuição da solubilidade de alguns metais contaminantes. Para assegurar uma melhor eficácia na remoção destes metais, será necessário evitar a descida de pH, utilizando uma solução tampão simultaneamente com a injeção e realizar uma segunda injeção ao fim de 60 dias, de forma a renovar a reactividade, mantendo assim os metais imobilizados. A baixa permeabilidade da maioria dos materiais dificulta a injeção e a difusão das nZVI, pelo que, uma técnica mais eficaz será a utilização de macro partículas de ferro zero valente, de maior estabilidade e como enchimento de barreiras reactivas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro à empresa brasileira Votorantim Metais S.A., através do projecto de consultoria “Proposta de estratégia de remediação da área dos córregos Consciência e Barreiro Grande e ao Projecto INALENTEJO – Quadro de Referência Estratégica Nacional 2007-2013 (QREN) através dos projectos ALENT-07-0262-FEDER-001867 e ALENT-07-0262-FEDER-001876.

Referências

- Fonseca, R., Araújo, A., Martins, L., Dias, N., Gomes, C., Carneiro, J., Cavacundo, O., Borges, J., Caldeira, B., Costa, I., Janeiro, A.I., Matos, J. 2015. Final Report on Remediation Strategies of Consciência and Barreiro Grande waterways – 2nd phase. Votorantim Metais, Inc. (Brazil), 587 pp and 5 annexes.
- Fua, F., Dionysiou, D., Liuc, H., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 194–205.
- Naftz, D., Morrison, S. J., Fuller, C. C., Davis, J. A., 2002. Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers: applications to radionuclides, trace metals, and nutrients. Academic Press, 539 p.
- Noubactep, C., Caré, S., Crane, R., 2012. Nanoscale Metallic Iron for Environmental Remediation: Prospects and Limitations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 1363–1382.
- Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S. 2007. Survey of sediment remediation technologies. International Centre for Science and High Technology. http://www.cluin.org/download/_contaminantfocus/sediments/Survey-of-sediment-remediation-tech.pdf (01.10.2014).
- Wilkin, R. T., & McNeil, M. S., 2003. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, 53, 7, 715-725.