

TECNOLOGÍAS IN-SITU DE REMOCIÓN DEL ARSÉNICO: ANÁLISIS CRÍTICA

António M.A. Fiúza, Aurora Silva

CIGAR, Centro de Investigação Geo-Ambiente e Recursos, Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

correo electrónico: afiuza@fe.up.pt

Las tecnologías in-situ de remoción del arsénico, con bombeo y tratamiento en la superficie empezaron a ser consideradas como una alternativa viable con relación a los procesos ex-situ solamente en los últimos diez años. Podemos considerar tres alternativas fundamentales: las barreras reactivas permeables (BRP), el tratamiento químico in-situ y la electrocinética.

Las BRP son paredes construidas con una conductividad hidráulica superior de manera de interceptar el acuífero, en las cuales se inserta, mezclado con un medio inerte, un reactivo capaz de retener el arsénico. Se desarrollaron cuatro tipos de barreras: con un sorbente, con hierro elemental, con escorias y barreras compuestas constituidas por una sección de material orgánico seguido de una segunda sección de hierro elemental.

La electrocinética se fundamenta en la aplicación de corrientes eléctricas de baja densidad entre electrodos colocados en el suelo, movilizándolo el arsénico en una forma iónica que se moviliza en dirección al ánodo. También se han ensayado combinaciones múltiples de estas tecnologías.

El tratamiento químico in-situ consiste en la inyección en el subsuelo de un oxidante (normalmente permanganato de potasio o oxígeno) que promueve la oxidación de As(III) a As(V) que coprecipita con los óxidos de hierro. Se han ensayado otros reactivos o combinaciones de ellos.

IN-SITU TECHNOLOGIES FOR ARSENIC REMOVAL: A CRITICAL REVIEW

António M.A. Fiúza, Aurora Silva

CIGAR, Centro de Investigação Geo-Ambiente e Recursos, Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

email: afiuza@fe.up.pt

Only in the last decade the in-situ technologies for the removal of arsenic from groundwater begun to be considered as a viable option in relation to the ex-situ processes, with pumping and treatment, known and used for many years.

Permeable reactive barriers (PRB) consist in walls, intercepting the aquifer, built with a higher hydraulic conductivity, where a reactive compound that can transform and retain the arsenic, is inserted together with an inert medium (generally sand) providing for permeability. Four basic types of barriers were developed for the arsenic. They distinguish by the active

reactant used as well as by the corresponding mechanisms of in-situ fixation: barriers with a sorbent (for instance, activated alumina), with zero valent iron, with different types of slags and multifunctional barriers constituted by a section of a compost-based material followed by a second section based on elemental iron.

Electrokinetics is an in-situ technology that is based on the application of low density electric currents between electrodes inserted in the soil, mobilizing the arsenic in an ionic form that moves towards the anode. Coupled technologies have also been tested such as an electrokinetic process coupled with a PRB.

In-situ chemical oxidation, or in-situ chemical fixation, normally consists on the direct injection in the subsoil of an oxidant (normally potassium permanganate or oxygen) that promotes the oxidation of arsenic (III) to V followed by its co-precipitation with iron (ferric) oxides. Other alternatives have been tested using other reactants, or combination of reactants, such as FeSO_4 and CaCO_3 .

O conceito de barreiras reativas permeáveis (BRP) é relativamente simples. Consiste na construção de uma barreira com permeabilidade superior ao do aquífero; é geralmente constituída por um material inerte e por um reagente sólido capaz de reagir com o contaminante e de o transformar numa forma ambientalmente inócua. A barreira deve interceptar a pluma de contaminação sendo normalmente construída perpendicularmente ao sentido de escoamento do aquífero. Na maioria destas barreiras utiliza-se ferro metálico Fe(0) como meio reactivo para converter os contaminantes em espécies não tóxicas ou pouco móveis. O ferro metálico tem, por exemplo, a capacidade de desalogenar os hidrocarbonetos convertendo, o tricloroeteno em eteno. Também tem a capacidade de precipitar aniões e oxianióes sendo exemplo a conversão das espécies aniónicas de Cr(VI), solúveis, em hidróxido de Cr(III), insolúvel. Em algumas BRP utilizam-se materiais orgânicos para degradar biologicamente contaminantes aniónicos, tais como nitratos e sulfatos.

São normalmente construídas em duas configurações básicas: as BRP **contínuas** e o sistema **funil e comporta**. Ambas requerem escavações pelo que a sua aplicação tem sido limitada a profundidades entre os 15 e os 20 m. O sistema de funil e comporta utiliza barreiras impermeáveis clássicas, dispostas de uma forma afunilada, para dirigir a pluma para a “comporta” constituída pela barreira reactiva permeável. Este sistema altera mais o padrão de escoamento da água subterrânea que o sistema de barreira contínua. Em qualquer dos sistemas a permeabilidade da zona reactiva deve ser igual ou superior à permeabilidade do aquífero para evitar desvios da água subterrânea em torno da barreira reactiva.

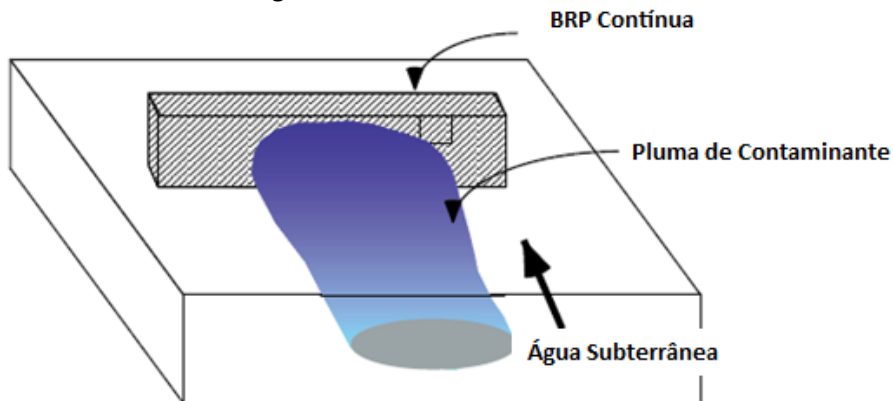


Fig. 1 – Barreira Reactiva Permeável Contínua

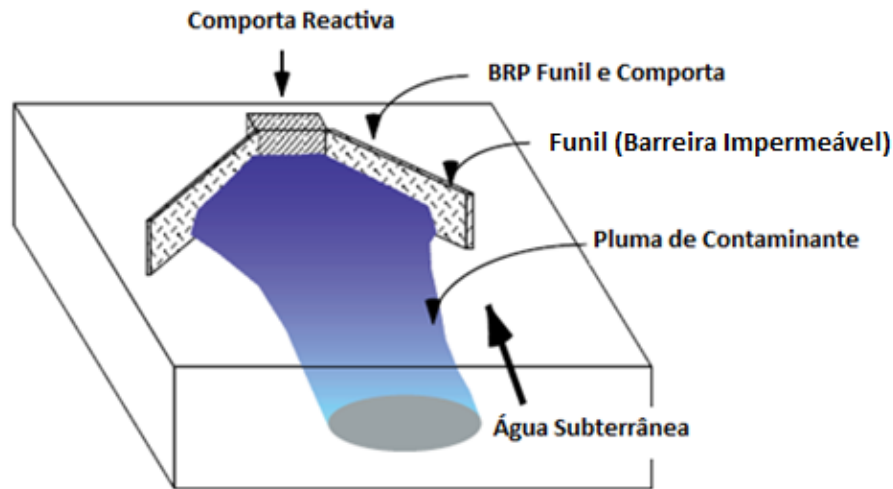


Fig. 2 – Barreira Reactiva Permeável “Funil e Comporta”

Hoje em dia são possíveis configurações mais complexas, utilizando por exemplo cartuxos amovíveis preenchidos com um sorbente ou por resinas de permuta iónica que são retirados e substituídos quando a sua capacidade de carga foi atingida.

Tipos de barreiras reactivas permeáveis para tratamento do Arsénio da água subterrânea

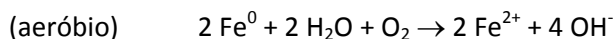
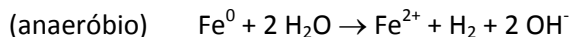
No tratamento do arsénio da água subterrânea têm sido testados e construídas barreiras com vários materiais. Referimos aqui os que têm tido mais aplicação: a) ferro elementar; b) escórias dos fornos de siderurgias; c) materiais sorbentes tais como misturas de hidróxidos de ferro e alumina activada; d) barreiras multi-funcionais, múltiplas ou compósitas, constituídas por uma primeira barreira de composto, ou outro material orgânico que promova a redução microbiana dos sulfatos, seguido de uma segunda constituída por ferro elementar ou outro material sorbente.

Barreiras com Ferro Elementar

O Fe^0 é eficiente na remoção do As(III) e do As(V) sendo o mecanismo principal a precipitação na superfície e a adsorção. Outra vantagem do ferro elementar é o facto de ser barato e não tóxico. A reacção envolvida é a seguinte: quando o ferro é oxidado produz-se na sua superfície FeOOH , que tem a capacidade de adsorver metais e metalóides, tais como arsénio (Nikolaidis, 2003). O Fe^0 é um redutor muito eficaz, podendo remover quer As inorgânico quer orgânico. O Fe elementar é especialmente eficiente na remoção de As a pHs baixos e em água com concentrações elevadas em sulfuretos. Apesar da capacidade de redução do Fe elementar diminuir significativamente a pH neutro, as espécies hidroxadas formadas na superfície do Fe^0 são locais efectivos de adsorção do As(III) e do As(V) a pHs neutros e básicos. A adsorção de As pelo $\text{Fe}(0)$ sofre grandes interferências dos seguintes aniões, ordenados por ordem decrescente de influência: fosfatos, silicatos, cromatos e molibdnatos, seguidos de carbonatos e nitratos e, finalmente, boratos e sulfatos.

Quando a água reage com o $\text{Fe}(0)$ há um aumento de pH, o potencial redox diminui e a concentração em oxigénio dissolvido aumenta. O aumento do pH favorece a precipitação dos carbonatos de cálcio e de ferro, bem como dos hidróxidos metálicos insolúveis. A diminuição

do potencial origina a redução dos metais e metalóides. Finalmente, o aumento da pressão parcial de oxigénio suporta a actividade de microrganismos quimotróficos que utilizam o hidrogénio como fonte de energia, especialmente as bactérias redutoras dos sulfatos e do ferro. O anião arsenato – As(V) – na presença da água liga-se ao ferro provocando a sua oxidação em ião ferroso, segundo mecanismos aeróbios ou aneróbios



A cinética é rápida: p.e., McRae (1997) observou a remoção de As(V) de concentrações de 1000 para $<3 \mu\text{g L}^{-1}$ em cerca de 2 horas. A cinética é também muito rápida com misturas de As(III) e As(V). Estudos mineralógicos mostram que o As(V) é reduzido e co-precipita com o Fe que fica na forma de goetite na superfície das partículas de ferro elementar.

Bang (2005) estudou o efeito do oxigénio dissolvido (OD) e do pH na remoção de As com ferro elementar. A remoção de As é drasticamente afectada pela concentração de OD e pelo pH. Em condições óxicas a remoção do As(V) é consideravelmente mais rápida que a remoção do As(III). A pH 6 mais de 99,8 % do As(V) foi removido enquanto a remoção do As(III) foi de 82,6%, depois de 9 horas de contacto. Quando o OD foi removido (por purga com azoto) menos de 10% do As total foi removido. Concentrações elevadas em OD e baixos pH aumentam a corrosão do ferro. A remoção do As pelo Fe(0) é atribuída à sua adsorção na superfície dos hidróxidos de ferro gerados pela corrosão óxica do ferro elementar. Em testes de coluna verificou-se que a colocação de um filtro de areia podia ser utilizada para tratar a água contaminada com As.

Em Junho de 2005 foi instalada uma barreira experimental perto da cidade de Helena, no Montana (EUA), com um comprimento de 9,1m, uma espessura de 7,6 m e uma largura variável entre 1,8 e 2,4 m. A barreira ficou localizada perto de uma antiga fundição de chumbo e destinava-se a tratar água subterrânea com concentrações moderadas em As(III) e As(V). A barreira foi construída em 3 dias, utilizando equipamento de escavação modificado para permitir a construção de trincheiras profundas que eram preenchidas com uma polpa de um bio-polímero. O meio reactivo era totalmente constituído por ferro elementar granulado. Construíram-se 40 piezómetros para amostragem da água subterrânea. As concentrações de As a montante da barreira eram superiores a 25g L^{-1} . Das 80 amostras recolhidas a jusante da barreira 11 excediam $0,50 \text{mg As L}^{-1}$, 62 tinham concentrações inferiores a $0,05 \text{mg As L}^{-1}$, e 24 eram inferiores ao limite aceitável de $0,010 \text{mg As L}^{-1}$. Depois de 2 anos de operação as concentrações a jusante da barreira eram significativamente inferiores (Wilkin, 2008 e 2009).

Barreiras com escórias dos fornos das siderurgias

Baker (1998) utilizou como meio reactivo escórias constituídas por uma mistura de óxidos de ferro, óxidos de cálcio e calcário. O seu objectivo inicial era estudar a adsorção e co-precipitação de fósforo existente na água subterrânea. Este meio foi sem seguida testado para avaliar a capacidade de remoção do As. Os testes demonstraram a capacidade de remoção não só de As(V), mas de misturas de As(III) e As(V), desde concentrações de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ até concentrações inferiores a $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

Esta alternativa foi implementada à escala real. A barreira de “Dupont Site”, construída no leste de Chicago, em 2002, utiliza escória base do forno de oxigénio (BOFS) na reabilitação de água subterrânea contaminada com As. A escória é rica em ferro e oxi-hidróxidos de cálcio. O meio reactivo oxida o As(III) a As(V) que depois é sorbido na superfície da escória. O pH subiu e chegou a atingir o valor de 12. O sistema é constituído por 2 barreiras permeáveis afastadas de 5 m.

McRae (2000) testou como materiais de remoção, susceptíveis de serem utilizados em BRP, misturas de escórias da produção de aço (BOF – *Basic Oxygen Furnace slag*), que promovem a oxidação do As(III) a As(V), com alumina activada, que sorbe o As, quer nos estados de oxidação +5 quer +3. A mistura testada tinha 10% de escória e 20% de alumina activada inseridos numa mistura de calcário e areia de sílica. O mecanismo de atenuação é, neste caso, a sorção. No entanto, a utilização de escória sem outros componentes apresentou resultados pouco satisfatórios, não constituindo uma opção viável.

Barreiras com materiais sorbentes tais como misturas de hidróxidos de ferro e alumina activada

O hidróxido de ferro granular (GFH – *Granular Ferric Hydroxide*) e o óxido de ferro granulado (GFO – *Granular Ferric Oxide*) são excelentes adsorventes do arsénio. Os GFH são preparados a partir de uma solução de cloreto férrico precipitada com hidróxido de sódio, depois lavada, centrifugada e granulada sob pressão (Driedhaus *et al*, 1998). A sílica aquosa reduz a capacidade de remoção do As(V) pelo GFH.

A tabela seguinte exemplifica alguns sorbentes baseados no Ferro (IBS)¹ disponíveis no mercado. A adsorção é de natureza química e, portanto, irreversível. São materiais que podem ser utilizada em colunas de leito fixo, idênticas às colunas com Alumina Activada (AA), e que são também susceptíveis de utilização em BRP.

Exemplo de Sorbentes Baseados no Ferro		
Nome do produto	Companhia	Tipo de Material
Adsorpas	Universidade Técnica de Berlim	Hidróxido de ferro granulado, α -FeOOH
ARM 300	BASF	Óxidos de ferro (Hematite, α -Fe ₂ O ₃)
G2	ADI International	Ferro modificado; Diatomitos revestidos a hidróxido de ferro
SMI III	SMI	Ferro / Enxofre
GEH	U.S. filter / General Filter Products	Hidróxido de ferro granular; Fe(OH) ₃ e FeOOH Akagenéite (β -FeOOH)
Bayoxide E33	Bayer AG	Óxido de ferro; 90% α -FeOOH (Goethite)

A afinidade para o arsénio destes sorbentes em condições naturais de pH é muito mais elevada do que a da AA. Esta circunstância permite que os IBS tratem um volume total de leitos muito mais elevado sem necessidades de ajustamento de pH. Contudo, tal como com a AA, o melhor comportamento dos IBS é obtido a pHs baixos. Em colunas, as condições operatórias recomendadas referem um tempo de residência de 5 minutos e

¹ IBS – Iron Based Sorbents

uma carga hidráulica de $0,2 \text{ (m}^3/\text{min)}/\text{m}^2$. Os fosfatos competem com o As(V) pelos locais de adsorção. Cada acréscimo de $0,5 \text{ mg/L}$ em fosfato, acima do limiar de $0,2 \text{ mg/L}$, reduz a capacidade de sorção em cerca de 30%.

Sven-Olaf Ipsen (2005) numa investigação sobre a identificação e testes de materiais que poderiam ser utilizados em barreiras reactivas permeáveis referiu que os sorbentes que mostraram melhor comportamento eram os materiais baseados na akaganeite/ferrihidrite ($\beta\text{-FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). O produto comercial GEH tinha uma capacidade de carga de 36 g de As/kg mostrando um comportamento melhor que os outros materiais testados. Os minerais do tipo goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$), melhorados pela incorporação de titânio, evidenciaram capacidades de carga manifestamente inferiores.

Num artigo recente, Jang (2007) mostrou que o óxido de ferro hidroso amorfo incorporado em diatomitos naturais (silicatos de alumínio) era mais eficiente que o ferro elementar na remoção do arsénio. Não foram ainda construídas barreiras baseadas em AA ou em IBS.

Silva et al. (200) estudaram como materiais adsorventes do arsénio para eventual aplicação em barreiras reactivas permeáveis óxido de ferro hidroso simples (HFO), óxido de ferro hidroso carregado em carvão activado (HFO/AC) e o sorbente ARM 300. Este último material apresentou a maior capacidade de carga, $49 \pm 20 \text{ g/kg}$, seguido pelo HFO, $38 \pm 2 \text{ g/kg}$ e finalmente pelo HFO/AC – apenas $5,5 \pm 0,5 \text{ g/kg}$.

Barreiras Compósitas

O quarto tipo de concepção para BRP é a barreira compósita ou barreira funcional múltipla. Baseia-se no seguinte: numa primeira barreira, em que o material reactivo é matéria orgânica, geralmente composto ou aparas de madeira, promove-se a redução dos sulfatos, mediada biologicamente, com a subsequente precipitação de sulfuretos metálicos. Esta barreira ficaria localizada a montante da fonte de contaminação em As. A jusante deste local constrói-se uma segunda barreira convencional, p.e. com Fe(0). Ocorrem os seguintes mecanismos: por um lado os sulfuretos libertados pela matéria orgânica podem iniciar a dissolução redutiva do As carregado nos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Isto provoca um aumento das concentrações em As durante um curto período de eluição do As e reduz o tempo de reabilitação. Por outro lado a precipitação dos sulfuretos de As reduz as emissões de As aumentando o tempo de vida da barreira de jusante. As precipitações ocorrem na forma de As_2S_3 ou por co-precipitação com sulfuretos de ferro. Se a concentração em sulfatos da água subterrânea for muito baixa, esta poderia ser aumentada por dissolução de gesso. Vários investigadores estudaram este tipo potencial de barreira, entre os quais Köber (2005) e Gibert.

Electro-cinética

O termo electrocinética (*electrokinetic remediation – EK*) designa, na realidade, uma série de tecnologias distintas. Podemos considerar essencialmente duas grandes variantes.

A primeira baseia-se na remoção de iões (e/ou de compostos orgânicos polares) utilizando a electromigração, ou seja fazendo os iões deslocarem-se sob a acção directa de um campo eléctrico; esta abordagem apareceu teoricamente esboçada entre 1958 e 1981, tendo sido

comercializada a partir de 1988. O objectivo da tecnologia é portanto promover a electromigração com recirculação externa dos electrólitos, bombeados a partir dos compartimentos envolvendo os eléctrodos que são criados colocando paredes físicas permeáveis aos iões mas com capacidade para conter o ânólito e o católito. A segunda variante, iniciada por Casagrande em 1947 (Lageman et al, 2005) e posteriormente desenvolvida por Honig em 1987 (Lageman et al, 2005), privilegia a electro-osmose e baseia-se no movimento da água através da dupla camada electrónica criada no meio poroso. Os contaminantes são transportados através da camada de água que se movimenta em direcção ao cátodo ou em direcção a um meio adsorvente colocado na sua trajectória, não existindo recirculação de electrólitos. Esta abordagem foi iniciada no MIT (1989). Destas duas abordagens a primeira, electro-migração, tem vindo progressivamente a desalojar a abordagem preferencialmente electro-osmótica.

Quando se colocam eléctrodos, submetidos a um determinado potencial, numa solução aquosa, ou num solo húmido, o primeiro fenómeno que ocorre é a electrólise da água. A solução torna-se ácida no ânodo devido à produção de hidrogeniões e à libertação de oxigénio enquanto no cátodo a solução fica alcalina, produzindo-se aniões hidróxido e a libertação de hidrogénio. Enquanto no ânodo o pH pode cair para valores inferiores a 2, no cátodo pode ultrapassar 12, dependendo da intensidade da corrente aplicada.

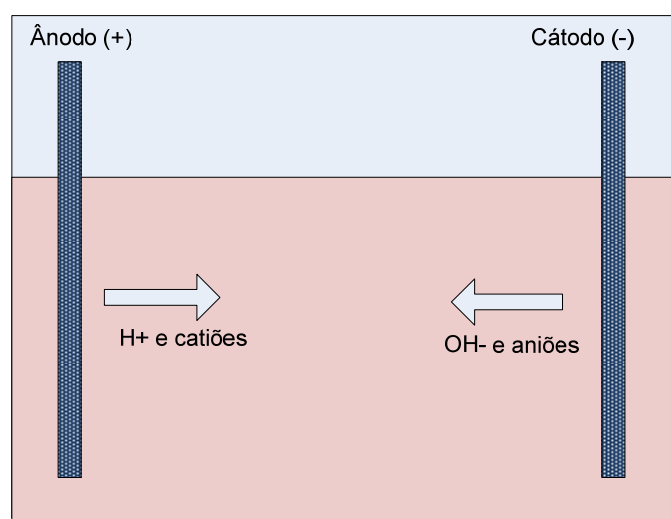
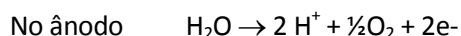
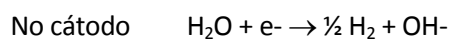


Figura 3 – Movimento dos iões na EK

A maior parte dos solos são condutivos devido à presença de iões dissolvidos na água do solo, tais como o cálcio, sódio, potássio, carbonatos, ácidos gordos, nitratos, fosfatos, sulfatos e cloretos. Uma humidade de 5% é suficiente para permitir a movimentação destes iões. Cria-se então, sob a acção da corrente eléctrica, uma frente ácida que se move do ânodo para o cátodo por migração e advecção originando a desorção dos contaminantes do solo. Como o ião H^+ tem uma mobilidade bastante superior à dos outros iões, transportará uma fracção elevada e desproporcionada da corrente total. O processo origina uma acidificação temporária da zona do solo que se encontra em tratamento, não sendo possível prever teoricamente o tempo

necessário para que posteriormente se venha a estabelecer um novo equilíbrio. A mobilidade do catião hidrónio é cerca de duas vezes superior à do ião hidróxido, e significativamente superior à dos iões metálicos. Contudo, no solo, o catião hidrónio é rapidamente sorvido pelos locais de permuta iónica aí existentes, libertando os iões metálicos para o electrólito. Ao mesmo tempo ocorre um movimento similar, mais lento e em sentido contrário, de aniões hidróxido que se movimentam do cátodo para o ânodo, desorvendo os aniões sorvidos nas partículas do solo. O encontro dos catiões metálicos com a frente de aniões OH⁻, movimentando-se em sentido contrário, pode originar uma zona de precipitação. Na prática evita-se esta formação tornando o católito ligeiramente ácido.

Os factores principais a considerar na concepção de uma instalação para remoção do As por electrocinética são as seguintes:

- Criação de compartimentos catódicos e anódicos através de invólucros permeáveis aos iões (membranas aniónicas ou catiónicas), com um diâmetro de 100 a 120 mm, que são colocados no meio contaminado e ligados a um sistema centralizado de gestão dos electrólitos. Cada invólucro tem um eléctrodo no seu interior. Constroem-se filas alternadas de ânodos e de cátodos. Os electrólitos são circulados em circuito fechado entre os invólucros dos eléctrodos e o sistema de gestão dos electrólitos (SGE). Através desses electrólitos o pH será mantido a um valor determinado.
- Aplica-se então uma diferença de potencial aos eléctrodos. A água é electrolisada nos eléctrodos, formando-se no ânodo iões H⁺ e O₂↑; no cátodo forma-se OH⁻ e H₂↑. Estes iões migram através dos compartimentos para o solo originando uma considerável variação temporária de pH que desorve os iões contaminantes. Não é necessário fazer adições de ácido para o solo.
- Uma vez desorvidos os iões contaminantes migram para os respectivos eléctrodos sob a acção do gradiente de tensão aplicado (electromigração). Os aniões migram para os ânodos, os catiões para os cátodos. Passam através dos invólucros dos eléctrodos e entram no sistema de circulação de electrólitos;
- O ponto crítico no controlo do sistema é a gestão cuidadosa do pH e de outras condições do electrólito nos compartimentos dos eléctrodos.
- Os contaminantes são recuperados a partir da solução proveniente da circulação dos electrólitos.

Quando a condutividade dos electrólitos atinge aproximadamente 20 S/m os electrólitos são bombeados para uma instalação de tratamento associada. Dependendo do tipo de contaminantes podem ser tratados por:

- NaOH para precipitar hidróxidos metálicos, que são depois removidos por um filtro prensa. A quantidade de bolo produzido depende não só da concentração em metais pesados mas também das concentrações de ferro, metais alcalino terrosos e iões alcalinos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, magnésio, etc. Como regra aproximada entre 0,05 a 0,1 % do volume do solo tratado é recolhido como resíduo;
- Permuta iónica;

- Outro adsorvente (no caso do arsénio: alumina activada, óxidos e hidróxidos de ferro, etc).

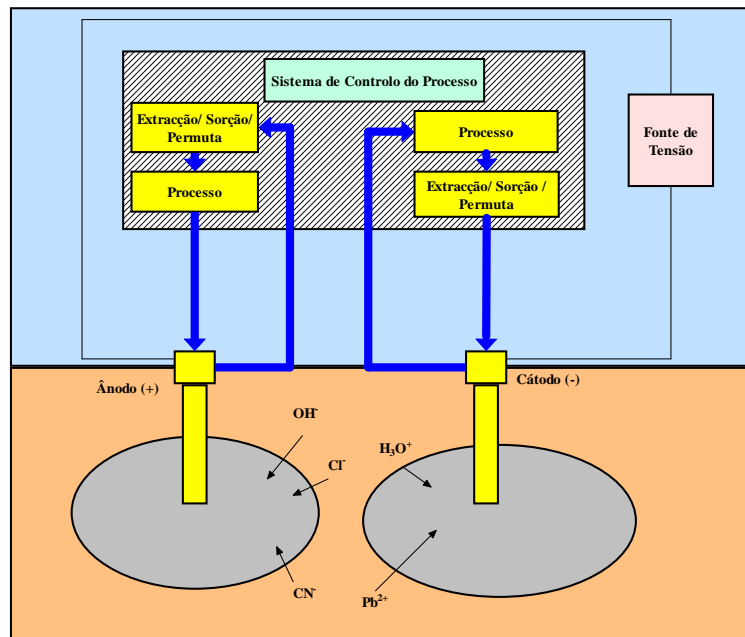


Fig. 4 – Esquema do tratamento por EK baseado na electromigração

Em meio alcalino as espécies de arsénio são fracamente adsorvidas, apesar de o As(V) ser mais facilmente adsorvido que o As(III). As condições alcalinas favorecem a electromigração do arsénio, apesar de esta ser muito lenta (Virkytyte et al, 2002). Para melhorar o processo de electromigração adiciona-se hipoclorito de sódio no compartimento catódico. Nas experiências feitas por Hécho (1998) adicionou-se hipoclorito directamente no compartimento catódico. Algum arsénio começou a ser recolhido no anólito passados 15 dias. Depois a reabilitação aumentou rapidamente: passados 20 dias 60% do arsénio tinha sido eliminado, após o que a velocidade de eliminação voltou a diminuir. A eliminação completa demorou 41 dias tendo as análises mostrado que a concentração residual de arsénio no solo era inferior a 1 ppm.

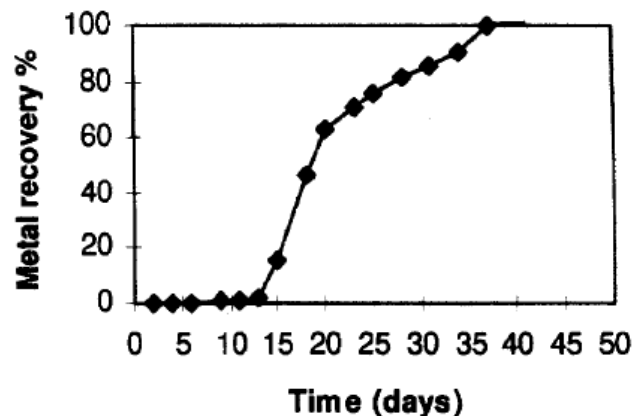


Fig. 5 – Eliminação cumulativa de Arsénio no comportamento catódico (Hécho et al, 1998).

Outra alternativa é a adição de agentes complexantes, tais como o EDTA, que competem favoravelmente com o solo na captação de metais. Normalmente pode-se

adicionar uma combinação entre três tipos de reagentes: agentes quelantes, soluções ácidas e surfatantes catiónicos. Yuan (2008) testou comparativamente a EK de um mesmo solo em quatro diferentes condições operatórias: 1) com a água subterrânea tal-qual, e adicionando 2) cloreto de cetilpiridínio, 3) ácido cítrico e 4) EDTA. Os sistemas com aditivos mostraram um melhor comportamento que a água natural. O melhor comportamento foi o evidenciado pelo sistema EK-EDTA com um gradiente de tensão de 3,3 V/m; ao mesmo tempo verifica-se uma diminuição da permeabilidade electro-osmótica. Verifica-se ainda, neste tipo de tratamento, que a eficiência da remoção depende mais dos mecanismos de electro-migração do que dos mecanismos da electro-osmose. Com efeito, o intensivo fluxo electro-osmótico para o cátodo originou uma retardação na electromigração do As para o ânodo. A quantidade de As recolhida no compartimento anódico foi 2,4 vezes superior à quantidade recolhida no compartimento catódico.

Leszczynska (2006) estudou a remoção por electrocinética de um pesticida denominado arsenato de crómio e cobre. Os estudos foram feitos com caulino artificialmente contaminado, utilizando uma fonte de corrente contínua. Comparou-se o comportamento do sistema tal-qual e com adições de reagentes – NaOH e NaOCl. Os sistemas com aditivos comportaram-se de uma forma mais eficiente com remoções de 74,4% (NaOH) e 78,1% (NaOCl).

Realizações

Uma instalação de tratamento de As por EK foi construída em Loppersum, uma pequena cidade no norte da Holanda. O solo do local, de natureza argilosa, estava contaminado por As, com concentrações da ordem dos 400-500 mg/kg até uma profundidade máxima de 2 m. A fonte da poluição era o composto $\text{Na}_2\text{HSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ usado na preservação da madeira. Havia duas áreas contaminadas: uma de 10x10x2 e outra de 10x5x1 m. Aplicou-se inicialmente um gradiente de potencial de 40 V/m, que em seguida diminuiu para 20 V/m, com uma densidade de corrente de 4 A/m² (a área transversal total era de 110 m²). Criaram-se 10 furos de monitorização. Depois de 65 dias cerca de 75% da área já tinha uma concentração inferior à fixada como objectivo – 30 mg/kg. A reabilitação da restante área foi efectuada com uma cinética mais lenta. Decidiu-se então parar com a reabilitação e escavar o solo. Verificou-se que existiam objectos metálicos que alteravam as trajectórias da corrente eléctrica, atrasando a reabilitação dos solos na sua vizinhança. Em resumo, foram tratado 250 m³ de solo, com a concentração média em arsénio de 115 mg/kg e uma concentração máxima de 500 mg/kg. A concentração média final foi de 10 mg/kg e a máxima de 29 mg/kg. O consumo de energia foi de 150 kWh/ton. A duração da operação foi de 80 dias de 18 horas, tendo a EK removido 38 kg de As tendo os restantes 14 sido removidos por escavação.

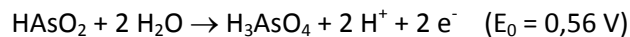
Outro local na Holanda foi testado com esta técnica – Rijsbergen.

Tratamento Químico In-situ

Denominamos tratamento químico in-situ ao conjunto de tecnologias que têm comum o facto de se introduzir por injeção um reagente químico no seio de um aquífero, a montante do local contaminado; este reage com o contaminante transformando-o numa forma inócua; eventualmente pode-se bombear um determinado caudal de água a jusante que poderá ser recirculada para a injeção. Temos a considerar simultaneamente duas acções:

- Aumento da velocidade de escoamento da água subterrânea através da zona contaminada através do aumento do gradiente hidráulico obtido pelas acções de injeção (elevação do nível hidrostático) e de extracção (rebaixamento do nível hidrostático);
- Reacção química de transformação do contaminante no seio do aquífero.

No caso do arsénio a tecnologia mais consagrada envolve a introdução faseada, no aquífero, de duas soluções: uma de peróxido de hidrogénio e outra de cloreto férrico. O peróxido de hidrogénio oxida o As(III) a As(V). A reacção é a seguinte



O cloreto férrico estabiliza o As por co-precipitação na forma de arsenato férrico e outros precipitados insolúveis. A reacção de precipitação é a seguinte



As duas soluções podem ser injectadas sequencialmente. Como a reacção de oxidação pelo peróxido tem uma cinética bastante rápida o FeCl_3 pode ser injectado pouco tempo depois.

Esta tecnologia foi utilizada na reabilitação de um local em Tacoma (E. Ipsen, 2005), estado de Washington, onde existiam contaminações na água subterrânea originadas por arsenito de sódio. As soluções foram injectadas, quer utilizando o “direct-push injection”, com um espaçamento entre os locais de 4,5 m, quer furos de injeções para introdução de maiores volumes. O projecto do sistema de injeção é o critério essencial no sucesso da tecnologia.

Outra alternativa tecnológica disponível é a fixação química in-situ em que se pretende, através da injeção de reagentes apropriados no subsolo, favorecer a formação de fases sólidas insolúveis que incluam arsénio presente no solo ou na água subterrânea, diminuindo drasticamente a sua solubilidade. Por exemplo, os solos com compostos de As relativamente solúveis, tal como o caso de solos contaminados por aplicação do herbicida trióxido de arsénio, As_2O_3 , podem ser tratados introduzindo no subsolo por injeção de reagentes que formem compostos de As mais insolúveis, tais como FeSO_4 e KMnO_4 , diminuindo drasticamente a lixiviabilidade do arsénio. Li Yang et al (2007) estudaram a aplicação de várias soluções tendo concluído que o reagente mais eficiente era o sulfato ferroso. Seidel (2005) estudou a fixação do arsénio contido nos resíduos mineiros (tailings) através da formação de precipitados de ferro no interior de uma barragem de armazenamento. Os precipitados de ferro eram originados in-situ pelo tratamento aeróbio de soluções de sulfato ferroso que eram injectadas no local.

Outras abordagens

Outra abordagem que foi testada experimentalmente (Ching Yan et al, 2007) é a conjugação da electrocinética com uma barreira reactiva permeável. Estes investigadores ensaiaram a nível laboratorial a inserção de uma barreira reactiva permeável no interior de uma célula electrocinética. Os melhores resultados foram obtidos uma barreira construída com FeOOH , utilizando um gradiente de tensão de 2 V cm^{-1} . A electromigração predomina sobre o fluxo

electro-osmótico e o As é removido por adsorção e precipitação nos hidróxidos de ferro, sendo encontrado numa camada de passivação que envolve os grânulos dos hidróxidos.

BIBLIOGRAFIA

Bain J., Spink L, Blowes D., Smyth D, “The Removal of Arsenic from Groundwater Using Permeable Reactive Materials”, International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, Florida 2001

Baker M.J., Blowes D.W., Ptacek C.J., “Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorous from onsite wastewater disposal systems”, Environ. Sci. Technol. 32, 2308–2316, 1998

Bang S., Korfiatis G. P., Meng ., “Removal of arsenic from water by zero-valent iron”, Journal of Hazardous Materials 121, 61–67, 2005

Beak . D. G., Wilkin R.T., “Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 2. Geochemical modeling and solid phase studies”, Journal of Contaminant Hydrology 106, 15–28, 2009

Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C.W.T., Bennett T.A., Puls R.W., “Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers”, Journal of Contaminant Hydrology 45, 2000. 123–137, Elsevier, 2000

Driehaus, W., Jekel, M. and Hildebrandt, U., “Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water”, Blackwell Science Ltd. J. Water SRT- Aqua 47, 30 – 35, 1998

Gibert O., Pablo J., Cortina J-L, Ayora C., Cama J., “In-Situ removal of arsenic from groundwaters by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone mixtures”, 2004.

Hécho L. I., Tellier S. and Astruc M., “Industrial Site Soils Contaminated with Arsenic or Chromium: Evaluation of the Electrokinetic Method”, Environmental Technology, 19:11, 1095 – 1102, 1998

Ipsen E., Slater J.T., Wolf F., Magee B., “In-Situ Chemical Remediation of Arsenic in Groundwater using Ferric Chloride”, Proceedings Consoil 2005, 1516-1525

Ipsen S-O., Gerth J., Förstner U., “Identifying and testing materials for arsenic removal by permeable reactive barriers”, Consoil 2005, 1815-1817

Jang M., Min S_H, Park J.K. and Tlachac E., “Hydrous ferric oxide Incorporated diatomite for remediation of arsenic contaminated groundwater”, Environ. Sci. Technol., 41, 3322-3328, 2007

Köber R., Daus B., Ebert M., Mattush J., Welter E., Dahmke A., “Compost-based permeable reactive barriers for the source treatment of arsenic contaminations in aquifers: column studies and solid-phase investigations”, Environ. Sci. Technol. 39, 7650-7655, 2005

Köber R., Giarolli F., Dahmke A., “Development of up and downstream permeable reactive barrier systems for remediation of arsenic and voc groundwater contaminations”, University of Kiel, Institute of Geosciences,

Lageman R. , Ottosen L. M, Ribeiro A., “Electrochemical remediation of CCA polluted soil”, disponível em www.bfafh.de/inst4/43/pdf/6electro.pdf

Lageman R, Clarke R.L., Pool W., “Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution”, Engineering Geology 77, 191–201, Elsevier, 2005

- Leszczynska D., Ahmad H., "Toxic Elements in Soil and Groundwater: Short-Time Study on Electrokinetic Removal of Arsenic in the Presence of other Ions", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 3(2), 196-201, 2006
- Maurice C., Kumpiene J., "Stabilisation of CCA-Contaminated Soils – Assessment of Amendments for Immobilization of Arsenic", *Proceedings Consoil 2005*, 1775-1783,
- McRae, C.W.T., "Evaluation of reactive materials for in situ treatment of arsenic III, arsenic V and Selenium VI using permeable reactive barriers: laboratory study", MSc Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 1999
- Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., Lackovic, J.A., "Arsenic removal by zerovalent iron: field, laboratory and modeling studies", *Water Research* 37, 1417–1425, 2003
- Seidel H., Görsch K., Amstätter K, Mattusch J., "Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment", *Water Research* 39, 4073–4082, 2005
- Silva A., Freitas O., Figueiredo S., Vandervliet B., Ferreira A., Fiúza, "Arsenic Removal Using Synthetic Adsorbents: Kinetics, Equilibrium and Column Study", 12th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment. 7 June 2009, Stockholm, Sweden, 2009
- Smyth D. J.A, Blowes D.W., McRae C.W.T., Ptacek C.J., Spink L., "The Removal of Arsenic from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers (PRBs)".
- Vaxevanidou K., Papassiopi N., Paspaliaris I., "Indirect Mobilization of Arsenic From Contaminated Soils Through the Microbial Reduction of Fe(III)-Oxides", *Proceedings Consoil 2005*, 2372-23482
- Virkutyte J., Silanpää M., Latostenmaa P, "Electrokinetic soil remedion – critical overview", *The Science of Total Environment*. Elsevier, 289, 97-121, 2002.
- Wilkin R. T., Acree S. D., Beak D. G., Ross R. R., Lee T. R., Paul C. J., "Field application of a permeable reactive barrier for treatment of arsenic in ground water", Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Ada, Oklahoma 74820, EPA , 2008
- Wilkin R. T., Acree S. D., Ross R. R., Beak D. G., Lee T. R., "Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 1 - Hydrogeochemical studies", *Journal of Contaminant Hydrology* 106, 1–14, 2009
- Yang L., Donahoe R.J., Redwine J.C., "In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: an experimental study", *Science of the Total Environment* 387, 28–41, 2007
- Yuan C., Chiang T-S, The mechanisms of arsenic removal from soil by electrokinetic process coupled with iron permeable reaction barrier, *Chemosphere* 67, 1533–1542, Elsevier, 2007
- Yuan C., Chiang T-S, *Journal of Hazardous Materials* 152, 309–315, Elsevier, 2008