

REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ATRAZINA POR SOIL-WASHING ASSOCIADO A PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Remediation of contaminated soil by atrazine for soil-washing process followed by advanced oxidation processes

Caio Cardinali Rebouças¹
Maristela Fioresi Amadori²
Patricio Peralta Zamora³

Dirección de contacto: Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química – Jardim das Américas – Curitiba – Paraná – CEP: 91531-990 – Brasil
Tel.:+55(41)3361-3297 – Fax: +55(41)3361-3186. e-mail: caio.cardinali@gmail.com

ABSTRACT

Because of the complex processes involving remediation of contaminated soils, the association of different remediation techniques has proven to be an interesting alternative in order not only to reduce costs, but most of all to achieve a maximum performance of treatment. Thus, this work deals to study the remediation of soils contaminated with atrazine in bench scale, using soil-washing process followed by photo-Fenton treatment of the liquid phase generated. The results showed a high efficiency of soil-washing process using different types of washing fluid, allowing the removal of approximately 100% of atrazine in the soil. Four optimal conditions were obtained using washing fluids containing low percentages of ethanol or acetone. The treatment of these liquid phases by photo-Fenton process, showed a suitable strategy depending on the high percentages of atrazine degradation. Thus, it can be concluded that the association of a process (flushing-soil) that transfers the pollutant phase, a procedure that promotes the complete degradation of the same can be an interesting alternative for the effective remediation of soils contaminated with persistent and resistant pollutants to the processes of biological remediation.

KeyWords: Atrazine, Contaminated-soil, Fenton process, Soil-washing

Universidade Federal do Paraná. Bacharel em Química (2009) pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, mestre em Química Analítica (2012) pela Universidade Federal do Paraná – UFPR, e doutorando em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. caio.cardinali@gmail.com

² Universidade Federal do Paraná.

³ Universidade Federal do Paraná.

REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ATRAZINA POR SOIL-WASHING ASSOCIADO A PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Resumo

Em função da complexidade envolvendo processos de remediação de solos contaminados, a associação de diferentes técnicas de remediação tem se mostrado como uma alternativa interessante com o objetivo, não apenas de reduzir custos, mas sobretudo de se alcançar uma máxima performance de tratamento. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo estudar a remediação de solos contaminado com atrazina em escala de bancada, utilizando o processo de lavagem soil-washing seguido de tratamento por foto-Fenton da fase líquida gerada. Os resultados mostraram uma elevada eficiência do processo soil-washing utilizando diferentes tipos de fluídos de lavagem, possibilitando a remoção de praticamente 100% da atrazina presente no solo. Quatro condições ótimas foram obtidas utilizando fluidos de lavagem contendo baixos percentuais de etanol ou acetona. O tratamento destas fases líquidas por processo foto-Fenton, mostrou-se uma estratégia adequada em função dos elevados percentuais de degradação da atrazina. Deste modo, pode-se concluir que a associação de um processo (soil-flushing) que transfere o poluente de fase, a um procedimento que promove a completa degradação do mesmo, pode ser uma alternativa interessante para a efetiva remediação de solos contaminados com poluentes persistentes e refratários aos processos de remediação de natureza biológica.

Palavras chave: Atrazina, Processo Fenton, Remediação, Solo contaminado.

Introdução

Em função da necessidade de se garantir produtos alimentícios para a crescente população, as técnicas agrícolas têm evoluído consideravelmente nas últimas décadas. Dentre outras ações de relevância o uso de defensivos agrícolas merece especial destaque, não apenas em razão de maximizar a produção combatendo pragas indesejáveis, mas também em função do seu elevado potencial poluente. De maneira geral, o uso indiscriminado, e não raro, irresponsável deste tipo de substâncias, algumas de comprovado caráter tóxico e persistência, como a atrazina, (Verliefde *et al.*, 2007) contribui de maneira decisiva com o processo de contaminação dos solos e, em função da dinâmica particular de cada espécie, das águas superficiais e subterrâneas, potencializando o risco ao meio ambiente e a saúde pública (Cimino-Reale *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2009).

Em geral, a remediação de solos contaminados se mostra extremamente complexa, principalmente em razão da também complexa natureza da matriz de solo e da reconhecida resistência de muitos poluentes de relevância frente a processos de natureza biológica (Mecozzi *et al.*, 2003). Desta forma, a procura por novas alternativas de tratamento se mostra relevante, especialmente quando envolve espécies químicas de uso praticamente universal, como o herbicida atrazina, que apesar de banido em muitos países europeus (Wu *et al.*, 2003) e de ser considerado um potencial interferente endócrino (Cimino-Reale *et al.*, 2007), tem sido amplamente utilizado nas lavouras de milho e cana de açúcar no Brasil para controle de ervas daninha.

Em função das dificuldades encontradas no tratamento *in-situ* de solos contaminados, principalmente no que tange ao controle das condições de degradação, técnicas *ex-situ* tem sido exploradas com frequência, mesmo implicando custos adicionais com a remoção da matriz contaminada. Dentro deste conjunto de alternativas é possível destacar os processos de lavagem (*soil-washing*), fundamentados no uso de diversos solventes.

Contudo, tal processo apenas transfere o poluente de fase, e por esta razão, o emprego de um processo degradativo após a lavagem do solo se faz necessário. Neste sentido, os processos oxidativos avançados destacam-se como uma alternativa interessante na medida em que promovem uma completa degradação de substratos orgânicos na presença de radicais hidroxila (OH[•]) gerados no processo, e que possuem elevado poder oxidativo (Chan y Chu, 2003; Yárdin *et al.*, 2007).

Objetivos

O principal objetivo da presente proposta está representado pelo estudo da associação de dois processos para remediação de solos contaminados com atrazina. O estudo envolve processos de remediação *ex-situ*, fundamentados em sistemas de lavagem em batelada (*soil-washing*), com posterior tratamento das fases líquidas empregando processos oxidativos avançados como o processos foto-Fenton.

Metodologia

Foi utilizado como padrão cromatográfico atrazina (2-cloro-4isopropilamina-6-etilamina-1,3,5-triazina) com grau de pureza de 98,9 % (Sigma-Aldrich). Nos demais experimentos, foi utilizado atrazina comercial (Nortox 500) na forma de suspensão concentrada com pureza de 50 % (m/v). Os solventes utilizados no processo de preparo das amostras e nas determinações cromatográficas do substrato em estudo foram de grau cromatográfico de pureza (JTBaker). Para o preparo de todas as soluções foi utilizado água ultra pura (Millipore). Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico P.A.

As amostras de solo (Latosolo Vermelho Distroférico), foram coletadas em uma área de 100 m² pertencente ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAP – Pato Brando-PR, Brasil), em profundidades de 0 a 10, 10 a 30 e 30 a 50 cm. Em seguida, as amostras foram secas a 40 °C, separadas em fração granulométrica menor que 2 mm e conservadas a 4 °C. A avaliação dos principais parâmetros físico-químicos do solo (Tabela 1) permitiu verificar uma capacidade de troca catiônica relativamente baixa, um teor médio de matéria orgânica da ordem de 5%, e características ácidas. Além disso, destaca-se a textura argilosa do solo e o teor de ferro.

O teor médio de carbono e nitrogênio correspondem a $2,68 \pm 0,15\%$ e $0,21 \pm 0,01\%$, respectivamente, o que implica relações C/N da ordem de 13. De acordo com antecedentes discutidos por Kiehl (1998), processos de biodegradação são favorecidos em solos que apresentam relação C/N de 30/1. Por este motivo, o valor de referido parâmetro (C/N:13) sugere uma baixa propensão à biodegradação dos compostos orgânicos presentes no solo.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos analisados em relação a diferentes profundidades do solo estudo.

Parâmetros	Profundidade (cm)		
	0 – 10	10 – 30	30 – 50
Matéria Orgânica (%)	5,36	4,24	3,35
pH (0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂)	5,10	4,70	4,60
% Carbono	$2,68 \pm 0,15$	$2,41 \pm 0,27$	$2,05 \pm 0,06$
% Hidrogênio	$1,86 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,08$	$1,74 \pm 0,06$
% Nitrogênio	$0,21 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,02$
Fe (mg dm ⁻³)	14,66	20,27	43,83
Zn (mg dm ⁻³)	1,68	3,75	5,87
Cu (mg dm ⁻³)	2,12	2,06	2,19
Mn (mg dm ⁻³)	77,6	40,41	26,7
CTC (cmol kg ⁻¹)	15,7	12,4	12,6
Densidade (g cm ⁻³)	2,47	2,48	2,51

Os estudos de lavagem do solo contaminado com atrazina foram inicialmente realizados na forma de um planejamento fatorial objetivando avaliar o efeito da polaridade do solvente extrator e da razão volumétrica entre o solo e o fluido de extração. Para tanto, amostras de 2 g de solo contaminado ($5,0 \text{ mg kg}^{-1}$) foram deixadas em contato com volumes de 10 a 20 mL de água destilada, etanol (1 a 2%) ou acetona (1 a 2%) durante 30 minutos sob agitação orbital de 2000 rpm. Em seguida, as fases líquidas obtidas foram centrifugadas, filtradas e analisadas por cromatografia em fase líquida (HPLC) a fim de se obter o percentual ótimo de remoção da atrazina do solo nas diferentes condições analisadas.

A eficiência das metodologias de tratamento propostas para degradação da atrazina foi avaliada essencialmente por cromatografia em fase líquida (HPLC), utilizando-se cromatógrafo Varian (920-LC), equipado com detector com arranjo de diodo ($\lambda = 220$ nm), coluna C18 (Microsorb, 250 x 4,6 mm, 5 μ m) e pré-coluna C8. A eluição foi realizada em modo isocrático com fase móvel constituída de água milli-Q e acetonitrila (50:50, v/v), utilizando-se vazão de 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 μ L. Curvas analíticas foram elaboradas com seis pontos, cobrindo a faixa entre 0,01 e 1,00 mg L⁻¹.

Os estudos de degradação foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada (Figura 1), no qual foram tratados volumes de amostras de 200 mL, em pH 3. O tratamento por foto-Fenton foi realizado por meio da adição de quantidades previamente otimizadas de sulfato ferroso (FeSO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), na presença de radiação UV-A (320-400 nm), proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro.

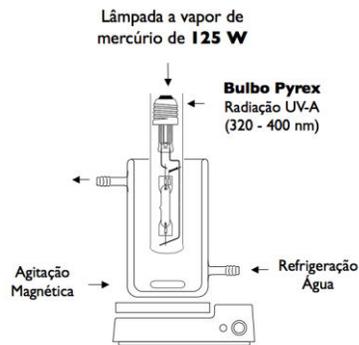


Figura 1: Representação do reator fotoquímico de bancada.

As fases líquidas obtidas dos processos de lavagem foram tratadas por processo foto-Fenton nas condições otimizadas descritas acima, em uma cinética de 120 minutos com adições sucessivas de H₂O₂ em intervalos de 30 minutos. Para a avaliação da eficiência do tratamento, as amostras foram filtradas a vácuo em membranas de 0,22 μ m e analisadas por HPLC e determinação da DQO.

Resultados e Discussão

Os estudos envolvendo a otimização da degradação por processo foto-Fenton aplicado a soluções aquosas contaminadas com atrazina mostraram uma eficiência de degradação da ordem de 90%, utilizando-se pH 3,0 e concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ de 15 e 150 mg L⁻¹, respectivamente. Os resultados cromatográficos mostram uma completa degradação da atrazina em apenas 3 minutos. Adicionalmente, o teor de carbono orgânico total foi reduzido em aproximadamente 99%, o que atesta um elevado grau de mineralização para tempos de tratamento de 60 minutos.

Uma vez otimizado o processo Fenton, estudos envolvendo a degradação da atrazina foram realizados empregando o processo foto-Fenton nas mesmas condições aplicadas ao processo Fenton. O monitoramento cromatográfico mostrou uma completa degradação da atrazina em 1 minuto de tratamento, além do surgimento de subprodutos de degradação, grande parte dos quais se sucedem conforme avança o processo degradativo, o que faz com que picos cromatográficos se formem e permaneçam até no maiores tempos monitorados.

Em função deste antecedente, determinações envolvendo o teor de carbono orgânico total foram realizadas com o intuito de avaliar a eficiência do processo Fenton e foto-Fenton na mineralização da atrazina, e indicaram que apesar da atrazina ser completamente degradada em 1 min, a efetiva mineralização ocorre somente em maiores

tempos de reação. Nas condições de trabalho, aproximadamente 95% do teor de TOC foi removido em tratamentos de 60 minutos.

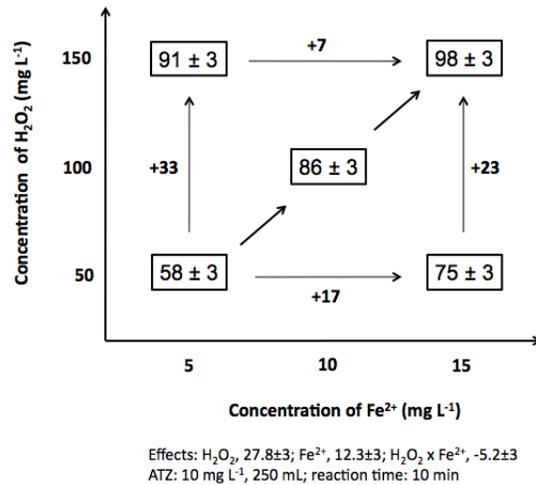


Figura 3: Representação geométrica do planejamento fatorial executado com as variáveis: razão solo/fluido e etanol.

A representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimizar o processo de *soil-washing* (Figura 3) indica que a eficiência da extração é fortemente influenciada pela presença de etanol e pela razão solo/fluido, variáveis estas que apresentam importantes efeitos de primeira ordem. Uma vez constatado o baixo rendimento de extração nos níveis estudados, o planejamento foi complementado com os pontos apresentados na mesma figura. Nesta operação evolucionária foi constatada maior eficiência de extração com a utilização de soluções de etanol 1% e razão solo/ fluido de 2/25, com 97% de recuperação da atrazina.

Em função da elevada solubilidade da atrazina em acetona, ensaios similares ao anterior foram realizados com soluções aquosas deste solvente, também em concentração de 1 e 2% (v/v). Esta estratégia possibilitou a obtenção de outros dois pontos ótimos de remoção da atrazina (Figura 4), sendo eles alcançados com as seguintes combinações: 2% de acetona com razão solo/fluido de 2/20 e 2/25.

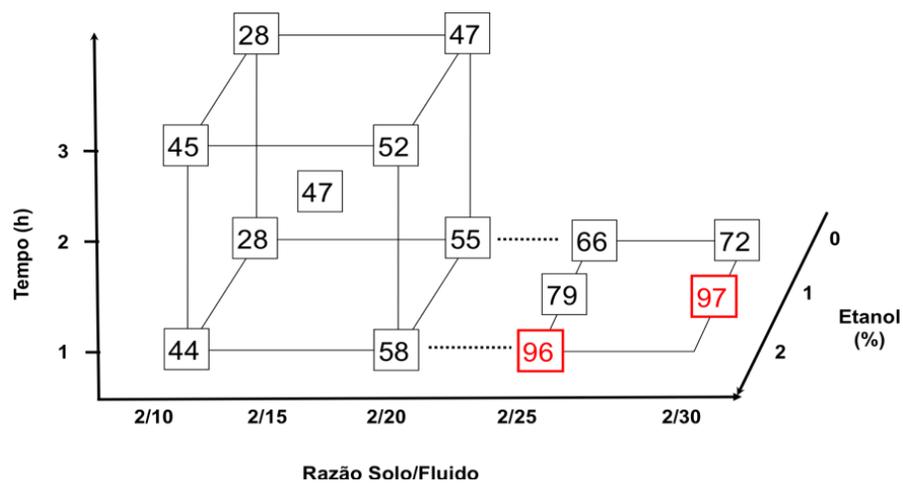


Figura 3: Representação geométrica do planejamento fatorial executado com as variáveis: razão solo/fluido e etanol.

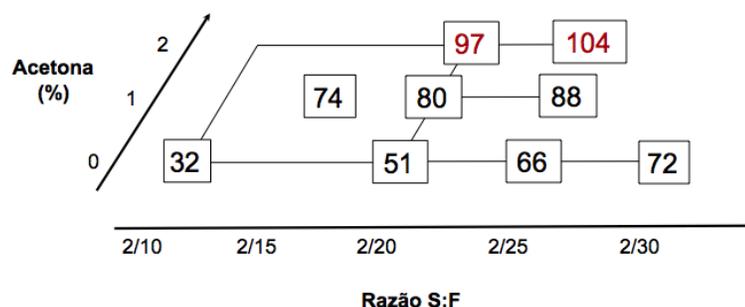


Figura 4: Representação geométrica do planejamento fatorial executado com as variáveis: razão solo/fluido e acetona.

Uma vez otimizados os processos de remoção da atrazina do solo por processo *soil-washing*, a etapa seguinte foi submeter tais fases líquidas a tratamento por processos foto-Fenton, objetivando a degradação da atrazina removida do solo. O tratamento empregado mostrou-se eficiente, com uma completa degradação da atrazina em 30 minutos de tratamento, para a condição envolvendo 1% de etanol e uma razão solo/fluido de 2/30, de acordo com o monitoramento cromatográfico. As sucessivas adições de H_2O_2 durante o tratamento promoveram ainda uma redução de 32% da demanda química de oxigênio.

Os resultados obtidos após tratamento das demais fases líquidas obtidas nas quatro condições ótimas são apresentadas na tabela 1. Nota-se que o uso de maiores concentrações de solvente diminui a capacidade de degradação do sistema, o que implica na necessidade de maiores tempos de reação e na obtenção de menores taxas de remoção de DQO. Tal constatação pode ser explicada em virtude do aumento da concentração de matéria orgânica na fase líquida resultante do processo de lavagem.

Tabela 1: Degradação da atrazina e redução da DQO após tratamento por foto-Fenton das fases líquidas obtidas por processo *soil-washing*

Condições	Degradação Atrazina (%)	Tempo (min)	Redução da DQO após 120 min (%)
1% Etanol; S/F 2/30	98,6	30	32
2% Etanol; S/F 2/25	89,5	60	17
2% Acetona; S/F 2/25	93,4	60	19
2% Acetona; S/F 2/30	91,8	45	21

Em virtude de uma eventual lixiviação/dessorção de espécies metálicas para a fase líquida oriunda do processo de lavagem do solo, ainda que os experimentos tenham sido efetuados em condições bastante brandas em relação a este fim, um estudo envolvendo a determinação de 14 espécies metálicas foi realizado por espectrometria de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES).

Nos resultados apresentados na Tabela 17 é possível constatar, como esperado, a baixa ou nenhuma influência da adição de etanol e acetona nos fluidos extratores em relação à lixiviação/dessorção de tais espécies. Os valores encontrados para Al, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn não superam os limites estabelecidos pela Resolução n 430/2011 para descarte de efluentes, enquanto que outras espécies (As, Ba, Cd, Co, Cu e Pb) se apresentaram em concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 17. Concentração de espécies metálicas nas fases líquidas resultantes do processo *soil-washing* de solos contaminados com atrazina.

Condições Analisadas	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
Água S/F 2/20	10 ± 3	9,0 ± 0,4	14 ± 3	11,0 ± 9,0	≤ 1	217 ± 38
1% Etanol S/F 2/25	32 ± 7	8,0 ± 1,0	18 ± 2	10,0 ± 1,0	3 ± 1	98 ± 52
2% Etanol S/F 2/30	78 ± 10	7,0 ± 1,0	54 ± 4	8,0 ± 0,5	2 ± 1	162 ± 23
2% Acetona S/F 2/20	62 ± 10	9,0 ± 1,0	43 ± 8	10,0 ± 2,0	≤ 1	68 ± 10
2% Acetona S/F 2/25	72 ± 33	7,0 ± 1,0	53 ± 18	8,0 ± 1,0	≤ 1	143 ± 121
CONAMA, n° 430/2011	NL	1100*	15000	1000	2000	5000

NL - não legislado

* Soma das concentrações permitidas de Cr^{6+} e Cr^{3+}

CONCLUSÃO

Nas condições operacionais otimizadas, a completa degradação da atrazina se processa em poucos minutos de tratamento por foto-Fenton, enquanto que a completa mineralização dos intermediários de reação ocorre apenas após tratamentos mais prolongados.

O processo de remediação por sistema de *soil-washing* com solução de etanol e acetona, de composição máxima de 2% (v/v), permitiu recuperações superiores a 95% da atrazina presente no solo em quatro condições distintas. Estudos de degradação por processo foto-Fenton das fases líquidas obtidas em ambos os procedimentos de lavagem do solo utilizando o modelo previamente otimizado em solução aquosa mostraram eficiência de remoção superior a 89%, sendo a máxima de 98,6%, com redução média da DQO de 22%. Pode-se constatar ainda que a degradação é retardada em função da presença de matéria orgânica, tanto do solo como da composição dos fluidos de lavagem empregados.

Face aos resultados apresentados, é possível considerar que, ainda que esta proposta de trabalho não represente uma solução definitiva a processos de remediação desta natureza – dado que muitas das questões que envolvem um processo desta complexidade fogem ao escopo deste trabalho, esta pesquisa oferece de alguma maneira, subsídios que atestam a eficiência da associação dos sistemas de lavagem de solos (*soil-washing*) com processos oxidativos avançados, para remoção e degradação da atrazina originalmente presente no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Mecozzi R., Di Palma L., Merli C. (2006) Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil, *Chemosphere*, **6**, 1481-1489.
- Graymore M., Stagniti F., Allison G. (2001) Impacts of atrazine in aquatic ecosystems, *Environmental International*, **26**, 483-495.
- Verliefde A., Cornelissen E., Amy G., Van Der Bruggen B., Van Dijk H. (2007) Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, **146**, 281-289.
- Cimino-Reale G., Ferrario D., Brustio B., Diodovich R., Colotta C., Vathier M., Gribaldo L. (2007) Combined in-utero and juvenile exposure of mice to arsenate and atrazine in drinking water modulates gene expression and clonogenicity of myeloid progenitors, *Toxicology Letters*, **180**, 59-66.
- Chan K.H., Chu W. (2003) The system design of atrazine oxidation by catalytic oxidation process through a kinetic approach, *Water Research*, **37**, 3997–4003.
- Mecozzi R. Di Palma L., Merli C. (2006) Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil, *Chemosphere*, **6**, 1481-1489.
- Yardin G., Chiron S. (2006) Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin, *Chemosphere*, **62**, 1395-1402.

Wu M., Quirindongo M., Sass J., Wetzler A. (2009) Poisoning the well – How the EPA is ignoring atrazine contamination in surface and drinking water in the central United States. NRDC – The Earth's Best Defense.