EMPREGO DO PROCESSO SOIL-FLUSHING ASSOCIADO AO FOTO-FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA

Soil-Flushing process associated with photo-Fenton for remediation of contaminated soil by atrazine

Caio Cardinali Rebouças[1]
Maristela Fioresi Amadori[2]
Patricio Peralta Zamora[3]

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
Due to the efficiency and economic benefits found in the in-situ treatment of contaminated soils, such techniques have been applied frequently, especially the washing process called soil-flushing. However, this process only transfers the pollutant of phase, and for this reason the employment of a process that degrades the atrazine present in the liquid phase resulting is required. The present work aims to study the remediation of soils contaminated with atrazine by soil-flushing process using a soil washing system in glass columns, followed by treatment of the liquid phases by photo-Fenton process. The results showed that using a washing fluid containing 2% of ethanol was possible to remove 98% of atrazine in the soil. After treatment of the liquid phase by photo-Fenton process, it was possible to degrade 85% of atrazine after 45 minutes of treatment. Thus, it can be concluded that the combination of different processes of remediation proves an interesting strategy to maximize the outcome of the remediation of contaminated soils.

KeyWords: Atrazine, Contaminated-soil, Fenton process, Remediation, Soil-flushing

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 eficiência e dos benefícios econômicos encontrados no tratamento *in-situ* de solos contaminados, tais técnicas tem sido aplicadas com bastante freqüência, podendo-se destacar os processos de lavagem denominado de *soil-flushing*. Contudo, em função de tal processo apenas transferir o poluente de fase, o emprego de um processo que degrade a atrazina presente na fase líquida resultante da remediação por *soil-flushing* se faz necessário. O presente trabalho tem por objetivo estudar a remediação de solos contaminados com atrazina por processo soil-flushing utilizando um sistema de lavagem do solo em colunas de vidro, seguido por tratamento da fases liquidas resultantes por processo foto-Fenton. Os resultados mostram que utilizando um fluido de lavagem contendo 2% de etanol foi possível remover 98% da atrazina presente no solo. Após tratamento das fases líquida por processo foto-Fenton, previamente otimizado, foi possível degradar 85% da atrazina após 45 minutos de tratamento. Assim, pode-se concluir que a associação de diferentes processos de remediação mostra-se uma estratégia interessante ao potencializar o resultado do processo de remediação de solos contaminados com o herbicida atrazina.

Palavras chave: Atrazina, Processo Fenton, Remediação, Soil-Flushing, Solo contaminado.

Introdução

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 biorremediação. 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 e de ser considerado um potencial interferente endócrino (Wu *et al*, 2009; 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 da eficiência e dos benefícios econômicos encontrados no tratamento *in-situ* de solos contaminados, tais técnicas tem sido aplicadas com freqüência. Dentro deste conjunto de alternativas destacam-se os processos de lavagem denominado de *soil-flushing*, fundamentados no uso de diversos fluidos de lavagem como água, solventes orgânicos, biosurfactante, que são injetados através de cavidades situadas no subsolo, sendo os mesmos coletados em outros poços e bombeados a superfície. Contudo, tal processo apenas transfere o poluente de fase, e por esta razão, a associação de diferentes processos de remediação mostra-se uma estratégia interessante ao potencializar o resultado do processo. Por esta razão, o emprego de um processo que degrade a atrazina presente na fase líquida resultante da remediação por *soil-flushing* se faz necessário.

Neste sentido, os processos oxidativos avançados ocupam uma posição de destaque entre as técnicas modernas de tratamento de resíduos contendo poluentes orgânicos, ao promovem uma completa degradação de substratos orgânicos, por meio da geração de radicais hidroxila ($OH^{\bullet}$) no processo que apresenta elevado poder de oxidação frente a substratos orgânicos (Chan y Chu, 2003)

Dentre os processos oxidativos avançados, pode-se destacar os processos Fenton, fundamentados na geração de um radical hidroxila ($OH^{\bullet}$) que apresenta elevado poder de oxidação frente a substratos orgânicos. Tal geração é viabilizada pela reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, denominados de reagente de Fenton, de acordo com a reação abaixo:

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}} \qquad \text{(reação 1)}$$

Referido processo pode alcançar a máxima eficiência quando assistido por radiação ultravioleta, na medida em que esta acelera a reação do reagente de Fenton, em função da foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (reação 2), devido a fotossensibilidade apresentada pelos complexos de Fe^{3+} (Kavitha *et al*., 2004), possibilitando a geração de radicais hidroxila adicionais, levando a uma maior taxa de degradação, fornecendo ao sistema foto-Fenton maior capacidade de mineralização do substrato (Yardin *et al*., 2006).

$$Fe^{3+} + hv + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^{\cdot} \quad \text{(reação 2)}$$

Objetivos

Face ao exposto, 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 *in-situ*, fundamentados em sistemas de lavagem em colunas (*soil-flushing*), 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). Sulfato ferroso (Isofar, 99%) e peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30%), foram utilizados em solução aquosa. Os demais reagente utilizados (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico P.A.

A eficiência das metodologias de tratamento propostas para degradação da atrazina foi avaliada essencialmente por cromatografia em fase liquida (HPLC), utilizando-se cromatografo Varian (920-LC), equipado com detector com arranjo de diodo (220 nm), coluna C18 (Microsorb, 250 x 4,6 mm, 5 µm) e pré-coluna C8. A eluição foi realizada em modo isocrático com fase móvel constituída de H_2O:ACN (50:50, v/v), utilizando-se vazão de 1,0 mL min^{-1} e volume de injeção de 50 µL. Curvas analíticas foram elaboradas com seis pontos, cobrindo a faixa entre 0,01 e 1,00 mg L^{-1}. A determinação de carbono orgânico total (TOC) foi realizada em um Shimadzu (TOC-VCPH).

Foi empregado um protocolo analítico para realizar a extração da atrazina presente no solo, que consistiu na utilização de 2,0 g de solo (previamente seco a 40 ˚C em estufa), sob o qual foi adicionado em um recipiente de 25 mL, 3 mL de acetonitrila, seguido de agitação mecânica por 30 minutos em um total de 3 ciclos de extração contínua. Numa etapa seguinte as amostras foram centrifugadas e filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e enviadas para determinação cromatográfica.

As amostras de solo (Latossolo Vermelho Distroférrico), depois de coletadas, foram secas a 40 ºC, separadas em fração granulométrica menor que 2 mm e conservadas a 4 ºC. A avaliação dos parâmetros físico-químicos do solo permitiu verificar uma capacidade de troca catiônica relativamente baixa (15,7 cmol kg^{-1}), um teor de matéria orgânica da ordem de 5%, e características ácidas (pH 5,10). Além disso, destaca-se a textura argilosa do solo, equivalente a 75% (m/m) e o teor de 14% (m/m) de ferro.

Os estudos de remediação por processos *soil-flushing* foram conduzidos em um sistema de coluna, formado de 4 segmentos de vidro de 40 mm de diâmetro interno por 50 mm de comprimento, acoplados por um sistema de flanges com um volume útil total de aproximadamente 250 cm^3 (Figura 1(1)). A coluna foi montada simulando um perfil de solo de 20 cm, sendo recheada com 200 g de solo, o qual foi adensado com bastão de vidro até densidade equivalente do solo sob estudo (2,49 g cm^{-3}). Em seguida, o solo foi contaminado com atrazina em quantidade três vezes superior a estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, totalizando 7,5 kg hec^{-1}, o que equivale a uma massa de atrazina de 950 µg.

Em uma etapa seguinte, uma coluna foi lavada com água destilada, e outras duas com fluidos de lavagem contendo 1 % ou 2 % de etanol, em um total de 3,0 L cada coluna. Tais fluidos de lavagem foram injetados na parte superior das colunas (Figura 1(2)) utilizando uma bomba peristáltica (280 mL h^{-1}). Depois de lavagem do solo as colunas foram desmontadas, seguido da retirada do solo contido em cada segmento. As amostras foram então secas a 40 ºC, e por fim, realizada a extração da atrazina com solvente (acetonitrila/água ultra pura) sob agitação mecânica por 90 minutos. Adicionalmente, a fase líquida percolada foi reservada em porções de 500 mL para quantificação por cromatografia em fase líquida e tratadas por processos foto-Fenton, de acordo com procedimento descrito a seguir.

Os estudos de degradação foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada, 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 ($FeSO_4$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 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(3)).

Em outra etapa, utilizando o mesmo sistema de colunas, foram realizados experimentos envolvendo a remediação de solo por meio da injeção de 2,50 L de H_2O_2 a 1 % (v/v) na parte superior da coluna de solo. Neste procedimento, conhecido como tratamento por *like*-Fenton, baseia-se na utilização do ferro endógeno, goethita e magnetita presente no solo para catalisar a decomposição do H_2O_2, levando a formação de radicais hidroxila *in situ*, viabilizando assim a ocorrência do processo Fenton na própria coluna. Terminado o processo, a fase líquida obtida foi também submetida a tratamento por processo foto-Fenton.

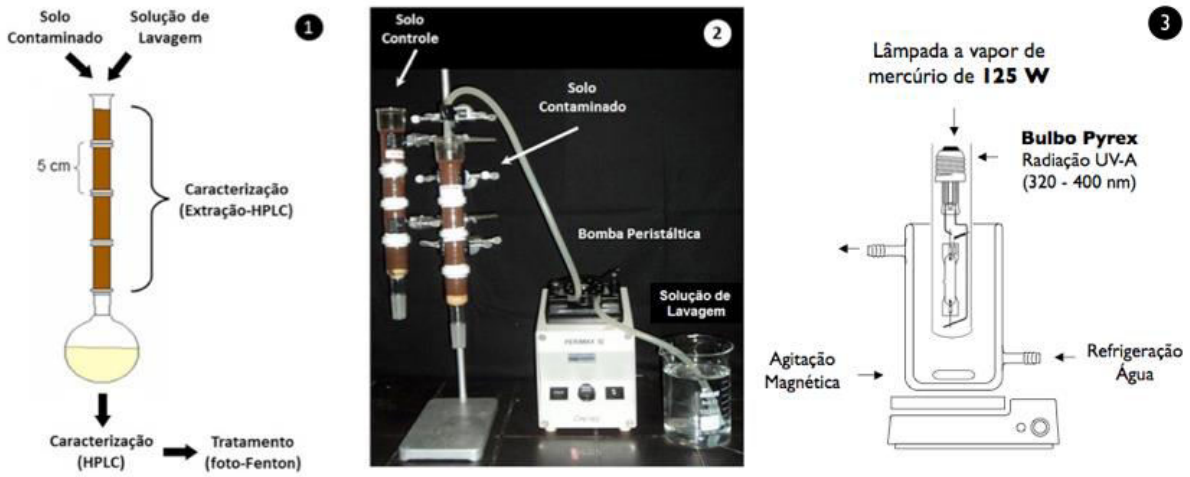

Figura 1: Representação esquemática do sistema *soil-flushing* empregado na lavagem (1), sistema em condições reais de operação (2) e reator fotoquímico de bancada utilizado para o tratamento por foto-Fenton das fases líquidas oriundas do processo *soil-flushing* (3).

Resultados e Discussão

Inicialmente, os estudos envolvendo a degradação da atrazina em solução aquosa por processo Fenton foram realizados por meio de um planejamento fatorial de experimentos (2^2), tendo como variáveis de relevância as concentrações de íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Tal estratégia mostrou-se eficiente para avaliar os efeitos antagônicos e sinérgicos dos níveis estudados, sendo possível constatar efeitos positivos envolvendo o aumento ao nível máximo das concentrações das espécies Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e H_2O_2 (150 mg L^{-1}) em pH 3, possibilitando assim alcançar percentuais de degradação de 98% de atrazina após 10 minutos de tratamento.

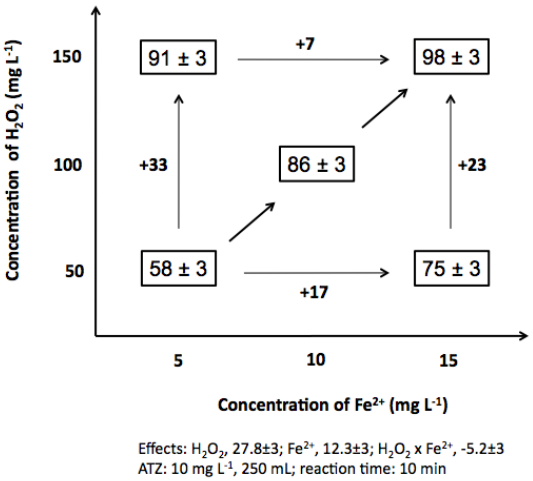

Figura 2: Representação geométrica do planejamento fatorial (2^2) empregado para otimização da degradação da atrazina por processo Fenton

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 (Figura 3), 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.

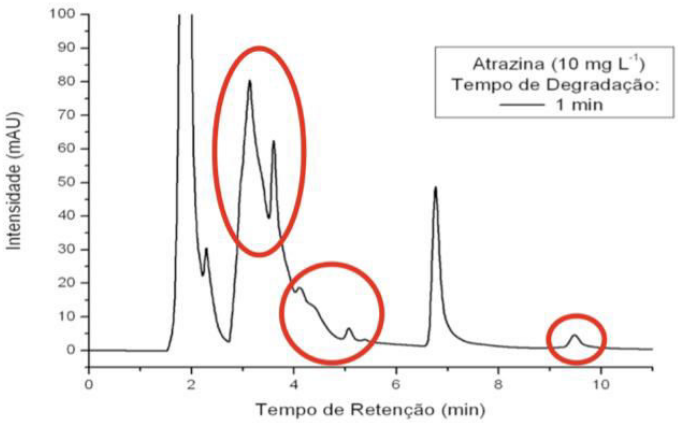

Figura 3: Perfil cromatográfico obtido após 1 minuto tratamento por foto-Fenton (Atrazina identificada em tempo de retenção de 6,80 minutos).

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.

Os ensaios de remediação por lavagem em sistema de colunas promoveram uma eficiente remoção da atrazina, sobretudo quando utilizado solução de lavagem contendo etanol (3L, 2% v/v), condição que permitiu remoções de atrazina superiores a 98%. Monitorando-se as diversas frações líquidas obtidas no processo (Figura 3), constatou-se que as maiores quantidades de atrazina foram lixiviadas na terceira e quarta fração de 500 mL, observando-se quantidades significativamente menores a partir destas frações. Quando utilizado 1% de etanol,

menores taxas de remoção (aproximadamente 76%) foram obtidas, principalmente em função do favorável efeito da concentração do solvente na solubilidade deste composto.

O tratamento das fases líquidas por foto-Fenton promoveu uma remoção da atrazina da ordem de 93 e 85%, para as soluções de lavagem contendo 1 e 2% de etanol, respectivamente, após tratamentos de 45 minutos. Sendo compreensível a menor performance quando aplicado a fase liquida contendo 2% de etanol, uma vez que a presença de uma maior concentração de matéria orgânica afeta negativamente o processo foto-Fenton.

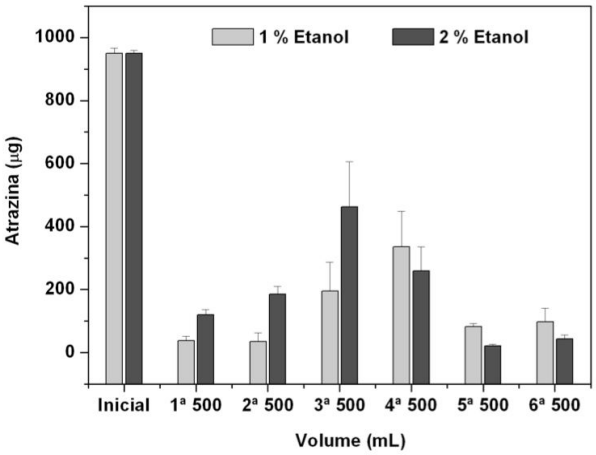

Figura 3: Massa de atrazina lixiviada durante o processo de lavagem do solo com soluções de 1 e 2 % de etanol.

Em função do elevado teor de ferro no solo, um aspecto importante pode ser destacado tendo em vista a adição de H_2O_2 no solo, na medida que este pode favorecer a aplicação do processo Fenton *in-situ* no solo, uma vez que óxidos férricos podem atuar como catalizadores na decomposição do H_2O_2, em processos denominados *like*-Fenton, viabilizando a geração de radicais hidroxila por meio de mecanismos de reação em cadeia sobre a superfície das partículas dos óxidos [5].

Neste sentido, a lavagem do solo utilizando um fluido de lavagem composto por peróxido de hidrogênio a 1%, mostrou, através do balanço de massa, que aproximadamente 80% da atrazina aplicada no solo pode ser removida por lixiviação. Adicionalmente, a presença de elevadas concentrações de atrazina na solução de lavagem sugere que a decomposição do H_2O_2 ao longo do processo é inferior a sua velocidade de escoamento, o que faz com que a fração realmente degradada corresponda a aproximadamente 10% da quantidade de atrazina. Somado a isto, a formação de caminhos preferenciais e a alteração na textura do solo após a adição do H_2O_2, explicam tanto a lixiviação da atrazina quanto a presença de H_2O_2 na fase líquida. Contudo, a fase liquida obtida pode ser eficientemente tratada por processo foto-Fenton, viabilizado pela adição de Fe^{2+} e pela presença de H_2O_2 residual. O monitoramento cromatográfico mostrou remoções de atrazina da ordem de 90%, em tratamento de 60 minutos.

CONCLUSÕES

Os ensaios de remediação por fundamentados no processo *soil-flushing*, promoveram uma eficiente remoção da atrazina, principalmente utilizando-se solução de lavagem contendo 2% de etanol, permitindo remoções de atrazina superiores a 98%. A aplicação do processo foto-Fenton nas fases líquidas obtidas possibilitaram a remoção da atrazina após 45 minutos de tratamento, atingindo percentuais da ordem de 93 e 87 % para as soluções de lavagem contendo 1 e 2 % de etanol, respectivamente.

A remediação de solos utilizando processo *soil-flushing* assistido por H_2O_2 mostrou que a degradação da atrazina é de apenas 10%, e que aproximadamente 80% é lixiviada durante a lavagem, sendo que concentrações residuais permanecem no solo após o processo. Evidenciando assim, a necessidade de adição de ferro solúvel ao solo, de modo a propiciar de maneira mais efetiva a geração de radicais hidroxila.

Face aos resultados apresentados, é possível concluir que a associação de diferentes processos de remediação é uma alternativa interessante na medida em que os entraves apresentados por uma tecnologia, possam ser minimizados pelas vantagens apresentadas por outro processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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 clonogeniticy 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.

Kanel S.R., Neppolian B., Jung H., Choi H. (2004) Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries, *Environmental Engineering Science*, **21**, 741-751.

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) Poisoing the well – How the EPA is ignoring atrazine contamination in surface and drinking water in the central Uniter States. NRDC – The Earth's Best Defense.