

Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com *p,p'* DDT

R. D. Villa¹, R. F. P. Nogueira^{1*}

UNESP – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química,
CP 355, CEP 14801-970 Araraquara – SP

*nogueira@iq.unesp.br

Resumo: Neste trabalho foram estudados dois sistemas utilizando reações de Fenton para a remediação de um solo contaminado com *p,p'* DDT. O primeiro envolveu a formação de uma lama com o solo contaminado, na qual foram adicionados os reagentes de Fenton. No segundo, não houve a formação de lama e os reagentes foram adicionados diretamente ao solo por meio de um “tubo injetor”. Foram avaliados alguns parâmetros que podem influenciar a reação de Fenton, tais como minerais de ferro naturalmente presentes no solo e a irradiação solar. A principal espécie mineral de ferro encontrada no solo é a hematita (Fe₂O₃), que teve pouca influência na degradação do contaminante. Nos experimentos com lama sem adição de ferro solúvel a porcentagem de degradação do *p,p'* DDT foi inferior a 25% após 24 horas de reação. Nos ensaios com lama na presença de ferro solúvel, a degradação do *p,p'* DDT atingiu 70% em 32 horas, enquanto que nos experimentos sem lama, a porcentagem de degradação foi de 32% no mesmo intervalo de tempo. Em ambos os sistemas, a irradiação solar teve pouca influência na degradação do contaminante. Os resultados indicam que para um processo de remediação deste solo, há necessidade de adição de ferro solúvel e que o sistema em lama resulta em maior eficiência de degradação de *p,p'* DDT.

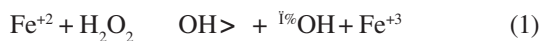
Palavras-chave: DDT; Degradação; Fenton; Solo.

Introdução

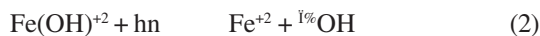
A contaminação de solos é um problema que atinge grande parte do mundo [1]. Estudos feitos na Grã-Bretanha mostram que mais de 90% da carga de contaminantes orgânicos que entram no ambiente acabam atingindo o solo [2]. O problema torna-se ainda mais grave quando envolve substâncias persistentes, como os organoclorados, que podem permanecer no solo por vários anos.

A crescente contaminação do solo e seu papel na contaminação da atmosfera e de ambientes aquáticos tem tornado essa matriz objeto de inúmeros estudos, principalmente os de remediação [3]. A remediação de solo é ainda uma atividade em estudo [4], com muitos processos em vários estágios de de-

envolvimento, tais como: lavagem de solo, eletromigração, vitrificação, extração com fluido super crítico e os processos oxidativos avançados (POA), que são considerados como uma alternativa promissora a muitos processos convencionais [5]. Os POA são baseados em reações oxidativas iniciadas por radical hidroxila ([•]OH) [6]. O elevado potencial de redução deste radical (2,8 V contra o eletrodo normal de hidrogênio), possibilita a oxidação, não seletiva, de uma variedade de contaminantes orgânicos. Uma das formas mais simples de se gerar o radical hidroxila é por meio das reações de Fenton que consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisada por Fe²⁺ em meio ácido (Equação 1).



Os íons férricos formados nesta reação são hidrolisados, formando hidróxi complexos. A irradiação dessas espécies na região do UV e UV-vis, produz Fe^{2+} que é consumido na reação de Fenton, e radicais hidroxilas, como mostrado na Equação 2.



A eficiência de processos de remediação, utilizando reações de Fenton, é fortemente influenciada pela quantidade de ferro e H_2O_2 utilizada [7] e pela irradiação solar, que é intensa em países tropicais como o Brasil. O H_2O_2 é um reagente de custo relativamente baixo e amplamente disponível no mercado. O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e ocorre em diversas espécies minerais principalmente na forma de óxidos [8]. Trabalhos recentes sugerem que esses minerais podem catalisar a reação de Fenton, dispensando a adição de ferro solúvel nos processos de remediação de solo [9-10].

O presente trabalho teve como objetivo degradar o pesticida clorado *p,p'* DDT (DDT) em solo utilizando-se reação de Fenton. No estudo foram testados um sistema em lama e um sistema sem lama, que pode ser adaptado para tratamentos *in situ*. Também foram avaliados fatores que podem influenciar as reações de Fenton tais como: o efeito irradiação solar, de minerais de ferro naturalmente presentes no solo e a concentração de peróxido de hidrogênio. Neste trabalho foi utilizado um solo proveniente de uma contaminação pontual ocorrida no Estado do Mato Grosso envolvendo altas concentrações de DDT.

Material e Métodos

Reagentes e soluções

Os padrões primários de DDT, com grau pureza de 99%, foram fornecidos pela SUPELCO no kit de pesticidas organoclorados. As soluções padrão de trabalho foram preparadas por diluição dos padrões primários em isoctano Mallinckrodt Chemical. Nas extrações dos pesticidas do solo foram utilizados os solventes n-hexano J. T. Baker e diclorometano Mallinckrodt Chemical, ambos grau pesticida, e colunas de vidro de 44 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno empacotadas com óxido de alumínio (Vetec) com granulometria 70 – 290 mesh. As soluções de H_2O_2 utilizadas foram preparadas por diluição de uma solução 30% (m/v) de H_2O_2 (Merck). As soluções de Fe^{2+} foram preparadas a partir da dis-

solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) em solução 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 (Synth). O pH dos experimentos foi ajustado por adições de NaOH (Synth) e/ou H_2SO_4 (Synth). A limpeza da vidraria foi feita com solução 10% (volume/volume) de detergente Extran MA-01 alcalino (Merck).

Solo utilizado no estudo

O solo utilizado neste trabalho foi coletado em um antigo depósito de pesticidas da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) localizado na cidade de Várzea Grande no Estado de Mato Grosso. Este solo foi fortemente contaminado por pesticidas organoclorados como consequência do mau armazenamento dessas substâncias.

Em uma área de 180 m^2 foram tomadas porções de solo em cinco pontos distintos, a uma profundidade de 4 cm. Cada uma dessas porções, pesando aproximadamente 2,0 kg, foi misturada e homogeneizada afim de constituir a “amostra bruta”. Esta foi peneirada, com uma peneira de malha 3 mm, e posteriormente seca ao ar, formando a “subamostra”. O solo utilizado nos experimentos foi retirado da subamostra por processo de quarteamento.

Experimentos de degradação

Experimentos sem lama

Nestes experimentos a adição das soluções de Fe^{2+} e de H_2O_2 ao solo foi feita através de um “tubo injetor” e uma bomba peristáltica, como indicado na Figura 1.

As soluções de ferro e peróxido de hidrogênio ficaram armazenadas em frascos separados, e foram misturadas instantes antes do contato com o solo, em uma câmara de mistura, evitando que a decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} ocorresse antes do contato com o solo. Em cada um destes experimentos foram utilizados 2,0 kg de solo, 650 mL da solução 20,0 mmol L^{-1} de ferro e 650 mL da solução 1,32 mol L^{-1} de H_2O_2 . Nos primeiros 10 minutos de experimento a vazão de injeção no tubo injetor foi de 50 mL min^{-1} , quando o solo foi completamente umedecido. A partir daí foram feitas novas injeções, a uma vazão de 10 mL min^{-1} , para manter o solo umedecido com os reagentes. O tempo total de experimento foi de 46 horas, nesse intervalo foram tomadas amostras em 1, 7, 32 e 46 horas de reação.

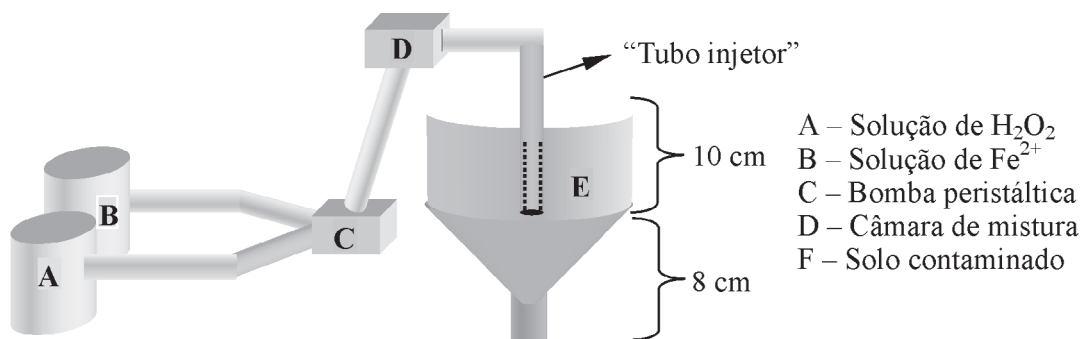


Figura 1. Representação esquemática do sistema de adição dos reagentes de Fenton nos experimentos sem lama.

Experimentos com lama

Nos experimentos sem adição de ferro solúvel a lama foi preparada pela mistura de 500 mL de solução $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com 150 g de solo contaminado. Nos ensaios utilizando ferro solúvel a razão entre massa de solo e o volume de solução foi mantida, porém a solução de ácido sulfúrico foi substituída por soluções 3,0, 6,0 e 12 mmol L^{-1} de Fe^{2+} . Em todos os ensaios a lama teve o pH ajustado para 2,5 que é o pH ótimo para o tratamento de solo utilizando reações de Fenton [10].

Determinações

Para a determinação do DDT em solo, foi utilizada uma adaptação do método descrito por Polese e colaboradores [11]. Esta adaptação foi feita devido aos elevados níveis de contaminação do solo estudado. Em resumo, o solo após estar devidamente seco foi pulverizado com almofariz. Então por quartearamento tomou-se 0,50 g deste solo em triplicatas, e este foi misturado com 1,0 grama de alumina desativada. Esta mistura foi transferida para colunas cromatográficas, empacotadas com 2,0 g de alumina neutra, onde o pesticida foi eluído com 210 mL de uma solução extratora de n-hexano:diclorometano (7:3). Os extratos provenientes das eluições foram concentrados em rota evaporador e retomados com 6 mL de hexano. A quantificação do DDT foi feita por cromatografia gasosa acoplada a detector de captura de elétrons. O cromatógrafo utilizado é da marca SHIMADZU, modelo 14B, equipado com uma coluna capilar DB-5 (0,32 mm id x 30 m de comprimento). Este equipa-

mento operou nas seguintes condições: temperatura do injetor 280°C ; temperatura inicial do forno 110°C ; temperatura final do forno 250°C , taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$; temperatura do detector 330°C , o gás de arreste utilizado foi o nitrogênio a uma vazão de 5 mL min^{-1} . A eficiência do método adaptado foi testada fazendo-se a fortificação de amostras de solo nos seguintes níveis, em triplicata: 1000, 2000 e 8000 mg/g de DDT. As recuperações médias do DDT variaram de 95 a 101% com coeficientes de variação de 7 a 10%. A abundância relativa dos minerais presentes no solo foi feita utilizando-se técnicas baseadas em fluorescência de raios X em equipamento SHIMADZU modelo EDX-800. O método utilizado para determinação da matéria orgânica do solo baseia-se na oxidação da matéria orgânica por dicromato de potássio, que é empregado em excesso, em meio ácido. O dicromato residual é então titulado com sulfato ferroso. A granulometria do solo foi determinada pelo método da pipetagem [12].

Resultados e Discussão

As características do contaminante e do solo contaminado têm forte influência sobre a eficiência dos processos remediação de solos. O DDT é um pesticida organoclorado de baixa polaridade, mundialmente conhecido pela sua toxicidade e persistência no ambiente [13]. As características físico-químicas do solo estudado e a concentração de DDT são dadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do solo estudado.

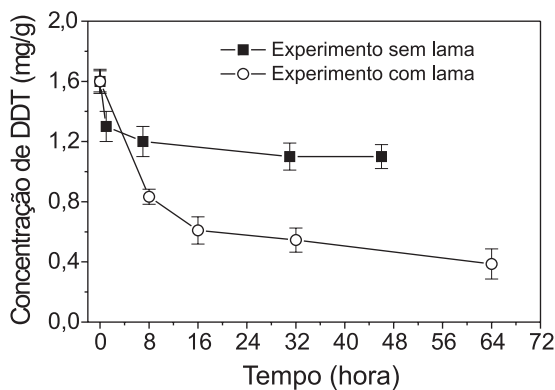
p,p' DDT (g kg^{-1})	1,6
Matéria orgânica (%)	4,6
Areia (%)	41
Silte (%)	47
Argila (%)	12
pH (H_2O)	5,7
SiO_2 (%)	48
Al_2O_3 (%)	32
Fe_2O_3 (%)	15
K_2O (%)	3,4
TiO_2 (%)	1,1
ZrO_2 (%)	0,1

De acordo com os dados granulométricos mostrados na Tabela 1, o solo coletado apresenta textura arenosa. Pode ser observado também que o solo é levemente ácido com uma quantidade de matéria orgânica relativamente baixa. A hematita (Fe_2O_3) é o terceiro mineral mais abundante no solo estudado. Essa composição mineral é característica de solos de outras regiões brasileiras [14].

Experimentos sem lama versus experimentos com lama

A Figura 2 mostra o decaimento da concentração de DDT no solo em função do tempo de reação, contado a partir do momento em que a mistura de Fe^{2+} e H_2O_2 entrou em contato com o solo em experimentos com e sem lama. No experimento sem lama, observa-se que cerca de 19% do contaminante foi degradado na primeira hora de reação. Nas horas seguintes a degradação foi mais lenta, atingindo 32% em 7 horas. Após esse tempo, mesmo com a adição contínua dos reagentes de Fenton, não houve mais degradação do contaminante.

A adsorção é provavelmente o tipo mais importante de interação entre pesticidas e solo e uma das principais responsáveis pela posterior passagem do pesticida adsorvido para solução [15]. Há também inúmeras evidências de que o tempo de contato entre pesticida e o solo favorece a intensidade da adsorção e aumenta a recalcitrância do contaminante adsorvido [15]. O solo utilizado no estudo foi contaminado há sete anos. Este tempo pode ter intensificado a adsorção de uma fração do contaminante, dificultando sua degradação.

**Figura 2.** Degradação do DDT nos experimentos com lama e sem lama feitos no escuro.

Com base nesses argumentos a degradação nas primeiras 7 horas de experimento provavelmente está relacionada com a fração do contaminante mais fracamente adsorvida, que pode ser oxidada em solução. Segundo Sheldon e Kochi [16] substratos adsorvidos dificilmente são atacados por radical hidroxila devido a limitações causadas por transferência de massa.

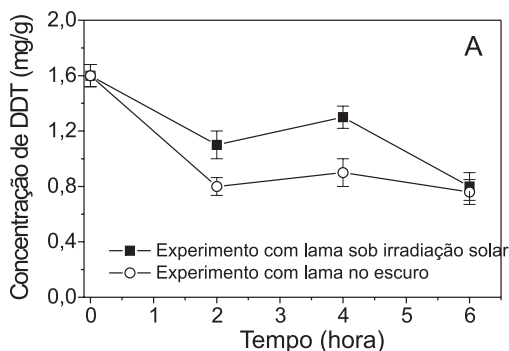
Prakash e colaboradores [17] conseguiram a degradação de 89% do DDT presente em uma solução metanólica na concentração de 5 mg/mL. Esses autores atribuíram a degradação do DDT ao radical $^{\cdot}\text{OH}$. Isso reforça ainda mais o argumento de que o DDT não degradado no experimento sem lama, após as primeiras horas de experimento não está sendo atacado por radicais hidroxila, provavelmente pelo fato de estar mais fortemente adsorvido.

Watts e colaboradores [18] propuseram dois mecanismos para oxidação de compostos hidrofóbicos adsorvidos ao solo. No primeiro, em condições oxidantes agressivas, associadas a altas concentrações de H_2O_2 é possível ocorrer a transferência do radical hidroxila através da interface sólido-líquido e oxidar o contaminante adsorvido. No segundo, altas concentrações de H_2O_2 podem proporcionar a dessorção do contaminante, facilitando sua passagem para solução, onde ocorre sua oxidação.

Essas considerações motivaram a realização de um experimento utilizando um excesso de H_2O_2 e uma lama do solo contaminado, pois num sistema com lama a razão entre a massa de solo e o volume de solução é muito menor e favorece a dessorção do contaminante. Neste experimento foi utilizada

solução 6 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e um volume de 160 mL de solução $7,02 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , adicionado em porções de 1 mL a cada 25 minutos. Segundo Kong e colaboradores [19] a adição seqüencial de H_2O_2 é mais eficiente na oxidação de compostos orgânicos que adição única.

Em experimento com lama, houve um aumento considerável na degradação do DDT com um excesso de H_2O_2 (Figura 2). Após 64 horas de experimento, cerca de 75% do contaminante foi degradado. Observa-se também, que nos experimentos com lama uma fração de aproximadamente 50% do DDT é oxidada nas primeiras oito horas de experimento e que a fração restante é oxidada lentamente nas horas seguintes.



Efeito da irradiação solar

A fim de avaliar os efeitos da irradiação solar sobre os sistemas foram feitos experimentos no escuro e sob irradiação solar. Nos ensaios com lama foi utilizada solução $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , e 3,0 mL de solução $7,02 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , adicionados em três porções de 1,0 mL em intervalos de 2 horas. Como pode ser observado na Figura 3A, a concentração final do contaminante nos experimentos com lama irradiada e no escuro é estatisticamente a mesma, indicando que a irradiação solar teve pouca influência no processo. Nos experimentos sem lama a irradiação solar também teve pouca influência sobre do processo de degradação (Figura 3B).

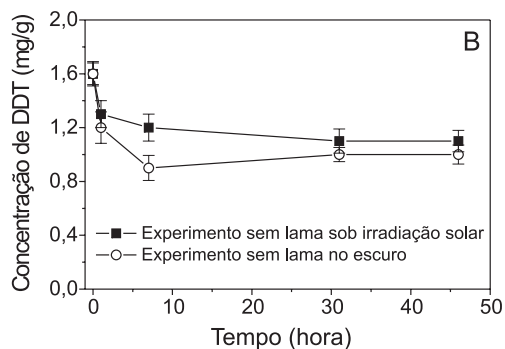


Figura 3. Comparação entre os resultados obtidos dos experimentos com (A) e sem (B) lama feitos no escuro e sob irradiação solar para degradação do DDT.

Em meio aquoso, as reações fotoquímicas desempenham um importante papel na degradação de contaminantes orgânicos [20 – 21]. Contudo, no solo não foram observadas diferenças significativas na degradação do contaminante em experimentos feitos com e sem irradiação solar devido à limitada penetração de luz nos sistemas. No sistema sem lama, apenas a superfície do solo é irradiada, não sendo surpreendente que o efeito da irradiação seja pequeno. Nos experimentos com lama a situação não é muito diferente, pois existe uma grande quantidade de material particulado em suspensão que impede a penetração da irradiação.

Efeito dos minerais de ferro naturalmente presentes

Para avaliar o efeito dos minerais de ferro naturalmente presentes no solo no processo de degradação de DDT por reações de Fenton foram feitos dois experimentos: um sem adição de ferro solúvel e outro empregando solução 12 mmol L^{-1} de Fe^{2+} . O volume total de H_2O_2 adicionado em cada experimento foi de 3,0 mL de solução $7,02 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , adicionados em três porções de 1,0 mL em intervalos de duas horas.

Na Figura 4 pode ser observado que no ensaio utilizando ferro solúvel as porcentagens de degradação do DDT após seis horas de experimento foram próximas a 50% enquanto que no experimento sem a adição de ferro a porcentagem foi inferior a 25%.

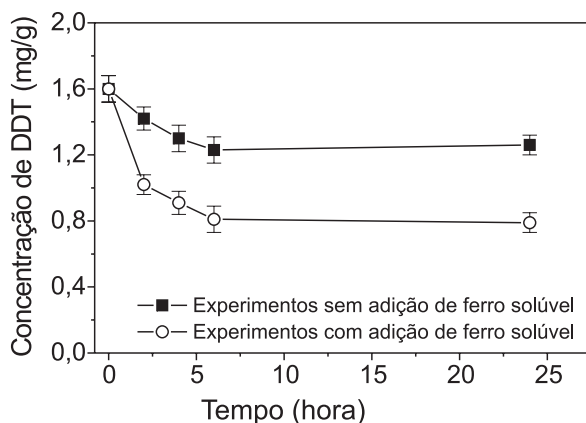


Figura 4. Influência da concentração de ferro solúvel na degradação de DDT com o tempo em sistema com lama.

Watts e colaboradores [22] estudaram a degradação do pentaclorofenol na presença de H_2O_2 , hematita e magnetita. Quando foi utilizado pentaclorofenol a 200 mg por kg de areia silicosa, e magnetita a 16%, o contaminante foi completamente degradado em 12 horas. Quando a hematita foi utilizada também a 16% (m/m) como fonte de ferro, apenas 12% do contaminante foi degradado. A explicação desses autores para a melhor degradação quando se usa a magnetita em relação à hematita, consiste no fato da magnetita ser constituída de Fe^{2+} e Fe^{3+} enquanto que a hematita é constituída basicamente de Fe^{3+} , espécie que catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio com menor velocidade. O solo estudado é rico em hematita, o que pode explicar as baixas porcentagens de degradação nos experimentos sem adição de ferro solúvel.

Conclusões

Tanto o sistema com lama quanto o sem lama apresentaram resultados significativos na degradação do contaminante, evidenciando a potencialidade de aplicação das reações de Fenton ao tratamento de solos contaminados por organoclorados. Embora o sistema sem lama tenha apresentado uma menor porcentagem de degradação, este tem uma grande importância do ponto de vista de aplicação, pois pode ser adaptado para tratamentos *in situ*, o que é restrito a muitos poucos processos de remediação de solos.

A hematita, mineral de ferro mais abundante nos solos brasileiros, não é um bom catalisador para as reações de Fenton. Com isso, no Brasil processos de remediação de solos envolvendo reações de Fenton provavelmente necessitarão da adição de ferro solúvel.

Em ambos os sistemas testados a irradiação solar teve pouca influência nas porcentagens de degradação de DDT, provavelmente devido à limitada penetração da irradiação solar nestes sistemas.

Nos experimentos com lama com uma quantidade relativamente baixa de H_2O_2 foi possível oxidar cerca de 50% do DDT em poucas horas de reação. Esses resultados sugerem que pode ser economicamente viável utilizar o processo proposto como pré-tratamento de solo em casos em que alta concentração do contaminante pode limitar ou encarecer outros processos de remediação tais como os biológicos e os de lavagem de solo.

Agradecimentos

À professora Maria Lucia Ribeiro (IQ/UNESP/Araraquara) pela disponibilização do cromatógrafo, à professora Maria Olímpia (IQ/USP/São Carlos) por ceder o padrão de DDT e à FAPESP pelo apoio financeiro (Processo nº.02/11894).

Recebido em: 20/04/2005

Aceito em: 30/05/2005

Abstract: In this work, two different systems were studied using Fenton reactions for the remediation of a soil contaminated with *p,p'* DDT. The first involved the generation of a slurry with the contaminated soil, where the Fenton reagents (Fe^{2+} and H_2O_2) were added. The second system, a slurry was not formed and the reagents were added by an injector tube directly to the soil. The parameters that may influence the Fenton reaction such as the presence of iron mineral and solar irradiation were evaluated. The main mineral iron species in the soil is hematite (Fe_2O_3), which had little influence on the contaminant degradation. In the slurry experiments without soluble iron addition, the degradation percentage of *p,p'* DDT was below 25% in 24 hours of reactions. In the slurry experiments in the presence of soluble iron, the degradation of *p,p'* DDT reached 70% in 32 hours, while in experiments without slurry the degradation reached only 32% in the same time. In both systems, the solar irradiation had little influence on the contaminant degradation. The results indicate that for the remediation of this soil, it is necessary to add soluble iron and that the slurry system results in higher efficiency of *p,p'* DDT degradation.

Keywords: DDT; Degradation; Fenton; Soil.

Referências

- [1] E. J. Joner, D. Hirmann, O. H. J. Szolar, D. Todorovic, C. Leyval, A. P. Libner, Environ. Pollut. 128 (3) (2004) 429.
- [2] I. T. Cousins, A. J. Beck, K. C. Jones, Sci. Total Environ. 228 (1) (1999) 5.
- [3] K. M. Spark, R. S. Swift, Sci. Total Environ. 298 (1) (2002) 147.
- [4] F. I. Khan, T. Husain, R. Hejazi, J. Environ. Mgmt. 71 (2) (2004) 95.
- [5] R. J. Watts, M. D. Udell, P. A. Rauch, Haz. Wastes Haz. Mater. 7 (4) (1990) 335.
- [6] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem. Rev. 93 (2) (1993) 671.
- [7] B. Utset, J. Garcia, J. Casado, X. Domenech, J. Peral, Chemosphere, 41 (8) (2000) 1187.
- [8] G. W. vanLoon, S. J. Duffy, Environmental Chemistry, Oxford University Press, New York, 2000, chap. 17.
- [9] A. L. Teel, C. R. Warberg, D. A. Atkinson, R. J. Watts, Water Res. 35 (4) (2001) 977.
- [10] R. J. Watts, B. C. Bottemberg, T. F. Hess, M. D. Jensen, A. L. Teel, Environ. Sci. Technol. 33 (19) (1999) 3432.
- [11] L. Polese, E. V. Minelli, E. F. G. Jardim, M. L. Ribeiro, Fresenius. J. Anal. Chem. 354 (4) (1996) 476.
- [12] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Manual de métodos de análise de Solo, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 1997, 2ª ed.
- [13] World Health Organization (WHO), DDT and its derivatives', Environmental Health Criteria, Geneva, 1989, 9.
- [14] V. Leins, S. E. Amaral, Geologia geral, Companhia Editora Nacional, São Paulo, 14ª ed., 2001, cap. 2.
- [15] B. Gevao, K. T. Semple, K. C. Jones, Environ. Pollut. 108 (1) (2000) 3.
- [16] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Metal catalyzed oxidation of organic compounds: Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical processes, Academic Press, New York, 1981.
- [17] S. Prakash, G. S. Tandon, T. D. Seth, P. C. Joshi, Biochem. Biophys. Res. Commun. 199 (3) (1994) 1284.
- [18] R. J. Watts, S. Kong, M. Dippre, W. T. Barnes, J. Hazard. Mater. 39 (1) (1994) 33.
- [19] S. Kong, R. J. Watts, J. Choi, Chemosphere, 37 (8) (1998) 1473.
- [20] J. J. Pignatello, Environ. Sci. Technol. 26 (5) (1992) 944.
- [21] A. Safarzadeh - Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, J. Adv. Oxid. Technol. 1 (1) (1996) 18.
- [22] R. J. Watts, P. C. Stanton, Water Res. 33 (6) (1999) 1405.