



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS À
REMEDIÇÃO DE SOLOS BRASILEIROS CONTAMINADOS COM
PESTICIDAS**

Tese de Doutorado

Martha Mayumi Higarashi

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Março de 1999

9915960

UNIDADE	IQ
N.º CLASSE A:	UNICAMP
	H534p
V.	Ex.
TOMBO BC	38515
PROC.	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/08/99
N.º CPD	

CM-00134291-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

1.000

H534p Higarashi, Martha Mayumi
Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas / Martha Mayumi Higarashi. - - Campinas, SP:[s.n.],1999.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Dióxido de Titânio. 2.Fenton. 3. Organoclorados.
I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

RESUMO

Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas

Autora: Martha Mayumi Higarashi

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

A remediação de solos contaminados com herbicidas organoclorados utilizando processos oxidativos avançados foi avaliada neste trabalho através do estudo dos seguintes sistemas: a) Dióxido de Titânio (TiO_2); b) Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2); c) Reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) e d) tratamentos combinados $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2$ e Reagente de Fenton + TiO_2 . Todos os tratamentos foram realizados sob iluminação UV/Vis (solar ou artificial) sendo que a luz solar demonstrou ser mais eficiente que a luz negra. Os experimentos foram realizados em placas de Petri contendo 50 g de solo contaminado com 100 mg.kg^{-1} de pesticida. Foram avaliados três herbicidas (Diuron Nortox®, Tordon® e Pentaclorofenol) em quatro matrizes [areia, solo arenoso e dois solos argilosos contendo 0,3% e 1,6% (m/m) de matéria orgânica]. Nos sistemas contendo TiO_2 incorporado 1% (m/m) foram obtidos $t_{1/2}$ de 10 à 40 h conforme o pesticida estudado. A concentração de TiO_2 (0,1 a 2%) e de herbicida (10 a 100 mg.kg^{-1}) bem como a adição de Ca(OH)_2 , não afetam a fotodegradação. Entretanto, a adição de H_2O [10%(m/m)] duplica a sua velocidade. Nos processos com Reagente de Fenton ($18,1 \text{ g.kg}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,2 \text{ g.kg}^{-1}$ de Fe^{2+}) e H_2O_2 , a degradação apresentou $t_{1/2}$ inferiores a 60 min.. Nos tratamentos combinados, não foi observada a diminuição no $t_{1/2}$ utilizando o reagente de Fenton + TiO_2 comparado ao reagente de Fenton sozinho. Entretanto, para $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2$, a redução é bastante expressiva. Nos experimentos com solos, a degradação catalisada por TiO_2 ocorre mais lentamente, sobretudo em solo com mais matéria orgânica, com $t_{1/2}$ de 20 à 120 h e a aplicação do tratamento com reagente de Fenton aos solos apresentou eficiência somente para aqueles com menor teor de matéria orgânica, pois nenhuma degradação foi verificada no solo argiloso com 1,6% (m/m) de matéria orgânica.

ABSTRACT

Advanced Oxidative Processes Applied to the Remediation of Pesticides-Contaminated Brazilian Soil

Author: Martha Mayumi Higarashi

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

The remediation of chlorinated herbicides using Advanced Oxidative Processes was assessed in this work studying different systems: a) Titanium Dioxide (TiO_2), b) Hydrogen Peroxide (H_2O_2), c) Fenton Reagent ($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$) and d) $\text{H}_2\text{O}_2+\text{TiO}_2$ and Fenton Reagent+ TiO_2 . All treatments were carried out under UV/Vis light (sun and artificial), but the sun light was more efficient than Black light in all processes. The experiments were carried out in Petri dish with 50 g of contaminated soil (100 mg.kg^{-1} of pesticide). Three herbicides (Diuron Nortox®, Tordon® and Pentachlorophenol) in four different matrices (sand, sandy soil and two clay soil with 0.3 and 1.6% of organic matter) were studied. The $t_{1/2}$ (half-life time) obtained from the treatment of sand with TiO_2 (1% w/w) varied from 10 to 40 h according to the pesticide. The concentration of TiO_2 (from 0.1 to 2%) and pesticide (from 10 to 100 mg.kg^{-1}) as well as the spike of Ca(OH)_2 have no effect in the degradation of pesticides. However, water (10% w/w) increases twice the degradation rate. In the experiments with Fenton reagent (18.1 g.kg^{-1} of H_2O_2 and 0.2 g.kg^{-1} of Fe(II)) and H_2O_2 , the $t_{1/2}$ of all pesticides were below 60 min. In the treatment using Fenton reagent+ TiO_2 , there are no difference in the degradation compared to the Fenton reagent only. On the other hand, for $\text{H}_2\text{O}_2+\text{TiO}_2$ the degradation is faster than H_2O_2 alone. In the experiments with soils, the degradation rates are smaller than in the sand, mainly in soil with high organic content, with $t_{1/2}$ from 20 to 120 h, and for the Fenton Reagent, the treatment was efficient only for soil with low organic content, and no degradation was observed in clay soil with 1.6% of organic matter.

CURRÍCULO

1) Formação Acadêmica:

-(1992) Bacharelado e Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Maringá.

2) Pós-Graduação:

-(1994) Mestrado em Química Aplicada - Controle do Meio-Ambiente pela Universidade Estadual de Maringá.

Título da Dissertação: Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Glicose em Sistema de Análise por Injeção em Fluxo com Cella tipo "Wall-Jet".

3) Participação em Eventos Científicos

- Participação no 1st International Meeting on Environmental and Occupational Health.

Período: 7 e 8 de Dezembro de 1998, Rio de Janeiro - RJ.

- Apresentação de Trabalho na XI Chemrawn Meeting on Environmental Chemistry - Latin American Symposium on Environmental Analytical Chemistry

Título: "Tratamento de Solo Contaminado Utilizando Processos Oxidativos Avançados"

Período: 15 a 20 de Março de 1998. Montevideu - Uruguai

- Apresentação de Trabalho na 1998 Pittsburgh Conference

Título: "Pesticides degradation in soil mediated by TiO₂"

Período: 1 a 5 de Março de 1998. New Orleans - Louisiana

- Apresentação de Trabalho na 20^a Reunião Anual SBQ

Título: "Fotodestruição de 2,4-Diclorofenol e Pentaclorofenol em Solo"

Período: 24 a 27 de Maio de 1997. Poços de Caldas - Minas Gerais

- Participação no Painele: Abordagem Internacional sobre Pesticidas e Aditivos Alimentares

Faculdade de Engenharia de Alimentos - Unicamp

Campinas, 20 de Junho de 1996

- Participação no Regional Conference on Global Change

USP - SP. São Paulo, 4 a 6 de Dezembro de 1995

- Apresentação de Trabalho na 18ª Reunião Anual SBQ

Título:"Utilização de Reator Enzimático de Glicose-Oxidase em sistema de Análise por Injeção em Fluxo com Cella Tipo "Wall-Jet" para Determinação de Glicose em Sangue" . 30 de Maio a 2 de Junho de 1995, Caxambú - Minas Gerais

- Apresentação de Trabalho na 17ª Reunião Anual SBQ

VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica

Título:"Desenvolvimento de Métodos para Determinação Glicose em Sistema de Análise por Injeção em Fluxo com Cella tipo "Wall-Jet"

Período: 24 a 27 de Maio de 1994. Caxambú - Minas Gerais

- Participação no I Encontro de Química da Região Sul

Período: 02 a 04 de Dezembro de 1993. Florianópolis - Santa Catarina

- Participação na VII Semana da Engenharia Química

Instituição: Centro Acadêmico de Engenharia Química (CAEQ)

Departamento de Engenharia Química (DEQ)/UEM

Período: 09 a 13 de Novembro de 1987. Maringá - Paraná

4) Publicações e Patentes:

- (1998) Pedido de Privilégio para Patente de Tecnologia: "Tratamento de Solos Contaminados Utilizando Semicondutor Dióxido de Titânio"
- (1998) Artigo Aceito para publicação na *American Environmental Laboratory*: "Photocatalytic Treatment of Pesticides Contaminated Soil Using Solar Light and Titanium Dioxide"

AGRADECIMENTOS

- Ao Wilson pela orientação e confiança.
- À minha família pelo apoio e carinho.
- Aos amigos Silvana, Anita, Cláudio, Eduardo, Emerson G., Laverde, Elvio, Ivânia, Adriano, Emerson, Jorge e Rosana pelo companheirismo e bom humor.
- Aos amigos do LQA/GIA: Cristina, Roberta, Pedro, Fernanda, Edna, Cláudia, Raquel Sofia, Vera, Tuca, Célio, Jarbas, Ivo, Soraya, Henrique, Emerson, Renato, Saliba, Pilar, Jeferson, Ismael, Ileana, Gianni, Andrea, Luiz e Sérgio. Ao Professor Ronei e seus alunos: Eduardo, Cleidiane, Marcelo, Paulo, Paulo, Rosângela e Sérgio pela convivência agradável no dia a dia do Laboratório.
- À Raquel, Rosana, Cláudia C. e Rosa pelas discussões sobre o trabalho.
- À Soninha pela ajuda e paciência no HPLC.
- Aos Professores Marcos Eberlin, Roberto Rittner, Inés Joeques, Anita Marsaioli, Nelson Durán e seus alunos, pelo empréstimo de reagentes e equipamentos.
- À EMBRAPA pelo fornecimento de amostras e reagentes.
- Aos funcionários do IQ-UNICAMP sempre prestativos e atenciosos.
- Ao CNPq pela concessão da bolsa.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO

1) PESTICIDAS	1
1.1) Definição e Classificação	1
1.2) A Contaminação Ambiental por Pesticidas	2
1.2.1) Histórico	2
1.2.2) O Estado da Arte no Brasil e no Mundo	2
1.2.3) Propriedades de Alguns dos Herbicidas mais Utilizados no Brasil	4
1.2.3.1) Ácido 2,4-Diclorofenóxiacético	5
1.2.2.2) Diuron	6
1.2.2.3) Pentaclorofenol	7
2) SOLOS	8
2.1) Definição e Classificação	8
2.2) Contaminação de Solos	9
2.2.1) Interação dos Contaminantes com o Solo	10
3) REMEDIAÇÃO DE SOLOS	12
3.1) Processos Tradicionais de Tratamento	13
3.1.1) Técnicas de Imobilização ou Isolamento	13
3.1.1.1) Aterros	14
3.1.1.2) Barreiras	14
3.1.1.3) "Containers"	14
3.1.2) Técnicas de Separação	14
3.1.2.1) Lavagem de Solo e Extração com Solvente	15
3.1.2.2) Dessorção Térmica ou Extração com CO ₂ Supercrítico	17

3.1.3) Tratamentos Destrutivos	17
3.1.3.1) Tratamento Térmico	18
3.1.3.2) Tratamento Biológico	18
3.2) Processos Oxidativos Avançados	21
3.2.1) Ozônio	21
3.2.2) Fotocatálise Heterogênea Utilizando TiO_2	22
3.2.3) Reagente de Fenton	23
OBJETIVO	25
PARTE EXPERIMENTAL	
1) MATERIAIS	26
1.1) Amostras de Solos	26
1.2) Reagentes	26
1.3) Equipamentos	26
2) PROCEDIMENTOS	27
2.1) Preparo e Contaminação das Amostras	27
2.2) Fotodegradação de Organoclorados no Solo	28
2.3) Teste da Influência da Umidade e do pH na Fotodegradação Catalítica de Pesticida em Solo	29
2.4) Teste da Influência da Concentração de TiO_2 na Fotocatálise	30
2.5) Teste da Influência da Concentração do Pesticida na Fotocatálise	31
2.6) Teste de Influência da Profundidade na Fotodegradação do Diuron	31
2.7) Identificação de Intermediários da Fotodegradação do Diuron	32
2.8) Experimento com Reagente de Fenton	32

2.9) Teste da Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio	33
2.10) Extração dos Solos Contaminados com os Pesticidas	33
2.11) Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	34
2.12) Análise por Cromatografia à Gás/ Espectrometria de Massas (GC-MS)	35

RESULTADOS

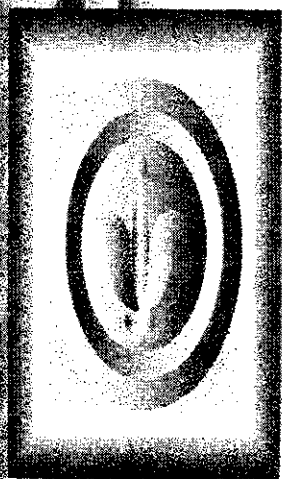
1) CROMATOGRAMAS OBTIDOS NO HPLC	36
2) EFICIÊNCIA NA EXTRAÇÃO DOS SOLOS	37
3) AMOSTRA 1 - AREIA	37
3.1) Fotocatálise Utilizando Semicondutor TiO_2	37
3.1.1) Influência das Concentrações de TiO_2 e Contaminante	41
3.1.2) Influência da Umidade e do pH na Fotocatálise	42
3.1.3) Utilização de Reator com Luz Negra na Fotocatálise	44
3.1.4) Influência das Estações do Ano	45
3.1.5) Influência da Profundidade do Solo na Fotodegradação do Diuron	46
3.1.6) Identificação dos Intermediários da Fotodegradação do Diuron	48
3.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton	53
4) AMOSTRA 2 - SOLO ARENOSO	57
4.1) Fotocatálise Utilizando o Semicondutor TiO_2	57

4.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton	58
5) AMOSTRA 3 - SOLO ARGILOSO (1,6% MATÉRIA ORGÂNICA)	62
5.1) Fotocatálise Utilizando o Semicondutor TiO_2	62
5.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton	63
6) AMOSTRA 4 - SOLO ARGILOSO (0,3% MATÉRIA ORGÂNICA)	65
6.1) Fotocatálise Utilizando o Semicondutor TiO_2	65
6.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton	66
CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CETESB	Companhia de Saneamento Básico e Ambiental do Estado de São Paulo
2,4-D	Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético
DDT	p,p'-Diclorofeniltricloroetano
e⁻	Életron fotogerado
E_{Band-gap}	Energia de "Band-gap"
E_{abs}	Energia absorvida
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GC-MS	Cromatografia gasosa - espectrometria de massas
h⁺	Lacuna fotogerada
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
I_{máx}	Intensidade máxima de luz em um dia
I.D.	Diâmetro interno
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
LD₅₀	Dosagem letal para 50% da população testada
MCPP	2-(2-metil-4-clorofenil propionato)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (EUA)
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PCB	Bifenilas policloradas
PCP	Pentaclorofenol
POA	Processo oxidativo avançado
t_{1/2}	Tempo de meia-vida
TNT	2,4,6-Trinitrotolueno
USDA	Departamento de Agricultura Americano
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
UV	Luz ultravioleta

UV-Vis	Luz ultravioleta-visível
VUV	Luz ultravioleta no vácuo
WG01	Classificação da USEPA para pesticidas inorgânicos
WG02	Classificação da USEPA para compostos orgânicos halogenados insolúveis em água
WG03	Classificação da USEPA para compostos orgânicos halogenados moderadamente solúveis em água e compostos ligados à matéria orgânica
WG04	Classificação da USEPA para compostos orgânicos não halogenados e ligados à matéria orgânica.
λ	Comprimento de onda de luz
hν	Energia de um fóton de luz



INTRODUÇÃO

1) PESTICIDAS

1.1) DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Dentro de um contexto global, o cultivo do solo encontra-se dentre as atividades humanas mais antigas e essenciais, sendo que a utilização de determinadas substâncias com o objetivo específico de proteger as lavouras contra eventuais pragas é uma prática quase tão antiga quanto a própria agricultura. Essas substâncias são genericamente denominadas pesticidas (do latim *pestis* – praga e *caedo* – assassino) e definidos pela *U.S. Federal Environmental Pesticide Control Act* como sendo "qualquer substância ou mistura de substâncias que se destinam à prevenir, destruir, repelir, ou mitigar qualquer inseto, roedor, nematóide, fungos, ervas daninhas ou qualquer outra forma vegetal terrestre ou aquática, vida animal, ou vírus, bactéria, ou outros microorganismos que o Administrador declare como sendo praga" (Koustas e Fischer, 1998).

Existem diversos critérios utilizados para se classificar os pesticidas. Os mais usuais baseiam-se no tipo de praga a ser erradicado, tais como herbicida, fungicida e nematicida, ou no grupo químico ao qual pertence o seu ingrediente ativo principal como organoclorados, derivados da uréia, acetanilidas, triazinas, carbamatos entre outros.

A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) tem adotado um novo sistema de classificação de pesticidas no qual são levados em consideração os métodos adequados para separá-los dos resíduos contaminados. Segundo este critério, os pesticidas podem ser classificados em 4 categorias: WG01 (pesticidas inorgânicos), WG02 (compostos orgânicos halogenados insolúveis em água), WG03 (compostos orgânicos halogenados moderadamente solúveis em água e compostos ligados à matéria orgânica) e WG04 (compostos orgânicos não halogenados e compostos ligados à matéria orgânica) (Koustas e Fischer, 1998). Posteriormente, as técnicas de separação adequadas a cada classe serão mostradas com mais detalhes.

1.2) A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR PESTICIDAS

1.2.1) Histórico

Os pesticidas tem sido utilizados há séculos pela humanidade. Entretanto, por volta da década de 40 (II Grande Guerra), iniciou-se o que passou a ser chamado “Era dos Inseticidas Sintéticos”. Este período caracterizou-se por apresentar um grande *déficit* da produção agrícola frente às necessidades mundiais, gerando o racionamento generalizado de alimentos em todo o mundo. Como consequência destes fatos, as indústrias químicas foram grandemente impulsionadas e passaram a produzir, em grande escala, compostos cada vez mais efetivos e tóxicos para combater as pragas das lavouras, responsáveis pelas grandes quebras na produção mundial de alimentos (Foulkes, 1991).

Em 1962, o livro pioneiro de Rachel Carson (*Silent Spring*) alertou para os perigos que a utilização inadequada dos pesticidas poderia representar ao meio ambiente. No entanto, a produção dos mesmos continuou aumentando de forma alarmante até atingir o seu ápice no início da década de 70, período no qual passaram a surgir inúmeras outras publicações questionando até que ponto o aumento da produtividade era vantajoso frente à crescente degradação dos recursos naturais e da saúde humana. Alguns incidentes de grande repercussão mundial, como os de Lekerkerk (Holanda) e o do Love Canal (EUA), dentre outros, ajudaram a reforçar esta nova conscientização pública quanto à necessidade de se preservar o meio ambiente e o próprio homem contra eventuais contaminações.

1.2.2) O Estado da Arte no Brasil e no Mundo

Em alguns países da Europa, nos Estados Unidos e no Canadá tem sido observado o surgimento de legislações ambientais cada vez mais restritivas (Grundi, 1997; Casarini, 1996), visando minimizar o aporte de compostos tóxicos no meio ambiente e diminuir os riscos de futuros incidentes. Muitos

organoclorados já tiveram a sua produção e comercialização restringida na maioria dos países, fruto de diversos estudos realizados nos quais se comprovaram seus efeitos impactantes ao meio ambiente (Caux *et alii*, 1995; Haigh, 1995). O p,p'-Diclorodifeniltricloroetano (DDT), por exemplo, tem seu uso agrícola proibido no Brasil desde 1971 e, no entanto continua sendo utilizado até hoje no combate ao mosquito *Anopheles* (vetor da malária) nas regiões amazônicas. Recentemente foi estipulado um prazo de 3 anos para que o uso do DDT seja totalmente banido no país (Folha de São Paulo, 1997).

A drástica redução na utilização de organoclorados decorrente das novas legislações ambientais pode ser comprovada pelo monitoramento de resíduos de dioxinas e furanos em sedimentos de lagos americanos (Kjeller e Rappe, 1995). Segundo este estudo, houve um grande aumento na concentração destes compostos até o final da década de 70 e uma repentina redução à partir de meados da década de 80. Esta tendência é ainda reforçada por estatísticas realizadas no Reino Unido pela *British Agrochemical Association*, onde foi constatado que entre 1985 e 1988 houve uma redução de 40% na aplicação dos herbicidas (Foulkes, 1991).

Atualmente, a aprovação de um novo pesticida no mercado pode demandar custos de milhões de dólares e muitos anos até que se cumpram todos os trâmites legais envolvidos neste processo, no qual são incluídas pesquisas para avaliação de impactos ambientais. O novo produto deve ser submetido a inúmeros testes para verificar a sua toxicidade nos diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar bem como a sua persistência no meio, o que envolve a sua solubilidade em água (capacidade de lixiviação), volatilidade, interação com as plantas e os componentes do solo, degradabilidade (biológica, química ou fotoquímica) entre outros fatores.

Nesta década, tem sido observada uma crescente preocupação por parte da comunidade científica mundial com relação aos índices de contaminação existentes nos países tropicais, uma vez que existem poucos dados a este

respeito disponíveis em publicações internacionais (Racke, *et alii.*, 1997; Ambridge, 1991). Esta preocupação procede pois, ao contrário do que ocorre na Europa e Estados Unidos, nos países do chamado LAC (América Latina e Caribe) não existe um controle rigoroso sobre as práticas ou os produtos utilizados apesar da região possuir 23% de todo o solo potencialmente cultivável do planeta e, até o início desta década, responder por 12% de toda a área global cultivada (Gallopín *et alii.*, 1997).

O Brasil ocupa atualmente o 3º lugar no ranking dos países que mais utilizam pesticidas, sendo que deste total 56% correspondem a herbicidas (Racke, *et alii.*, 1997). Segundo dados obtidos através de comunicação pessoal na Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA), os pesticidas mais vendidos no estado de São Paulo e que apresentam maior risco devido a sua toxicidade são: o Glifosato (Round up®), o Diuron (Diuron Nortox®), a Ametrina (Gesapax 500® e Herbipack 500®), o Terbuthiuron (Combine 500 SC®), e o 2,4-D (DMA 806 Br®), além de pesticidas que misturam dois ou mais ingredientes ativos como a Ametrina e o Diuron (Velpar K®) e o 2,4-D e o Picloram (Tordon®). Todos estes herbicidas são utilizados principalmente na cultura de cana-de-açúcar, sendo que a maior parte deles é aplicada pré-emergentemente, ou seja, diretamente sobre o solo ou enterrados em covas; possuindo, portanto, grande potencial de contaminação de solos.

1.2.3) Propriedades de Alguns dos Herbicidas mais Utilizados no Brasil

Como mencionado, dentre os herbicidas mais utilizados no Brasil, especial destaque pode ser dado ao Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) e ao Diuron por serem compostos altamente tóxicos e possuírem persistência relativamente alta uma vez dispostos no solo.

Outro pesticida que merece atenção é o Pentaclorofenol (PCP) pois, embora a sua utilização esteja sendo restringida nos últimos anos, foi um dos pesticidas mais amplamente utilizados no mundo durante décadas, principalmente na proteção de plantações de arroz e na indústria papeleira.

Estes compostos tem em comum o fato de serem altamente tóxicos e recalcitrantes.

1.2.3.1) Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

Este composto, conhecido como 2,4-D, é classificado como sendo um herbicida hormonal do grupo dos fenoxiacéticos, sendo que o seu uso é permitido somente na forma de sua amina ou seu éster em jato dirigido como pré e pós-emergente até três meses após o plantio (Stellfeld, 1984).

As principais formulações comercialmente disponíveis do 2,4-D são na forma de sais de amina puros (Aminol 860®, Capri®, DMA 860 BR®) ou em misturas com Glifosato (Command®), Dicamba (Weedmaster®), Propanil (Herbanil 368®) e Picloram (Dontor® e Tordon®) e na forma de éster butílico (Deferon® e Esteron 400 BR®). Na sua formulação de sal de amina, o herbicida é considerado altamente tóxico ou classe I (tarja vermelha) e na formulação éster, moderadamente tóxico ou classe II (tarja amarela) (Rodrigues e Almeida, 1995). A fórmula estrutural molecular do 2,4-D pode ser vista na Figura 1.

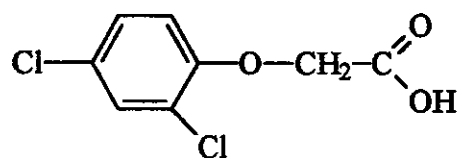


Figura 1: Fórmula estrutural molecular do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

No solo, as formulações amina são mais adsorvíveis do que as de éster. Entretanto, por serem mais hidrossolúveis, elas também são mais lixiviáveis. A degradação ocorre principalmente por via microbiana, sendo o mesmo pouco susceptível à fotodecomposição e à volatilização (no caso dos sais de amina). Nas dosagens normais recomendadas para aplicações de até 1 kg.ha⁻¹ (1 mg.kg⁻¹), a persistência média do herbicida em solo arenoso e clima quente não excede a 4 semanas. A toxicidade varia de acordo com a formulação do herbicida. Por exemplo, o ingrediente ativo 2,4-D possui LD₅₀ oral de 375mg.kg⁻¹ e o Tordon® possui LD₅₀ oral de 3.011 mg.kg⁻¹ para ratos (Rodrigues e Almeida, 1995).

1.2.3.2) Diuron

O Diuron é um herbicida bastante estável derivado da uréia, possuindo um tempo de armazenagem de 5 anos. No Brasil o seu uso em pré-emergência é indicado para culturas anuais como soja e algodão e plantações perenes como abacaxi, banana, café, cacau e cana-de-açúcar, entre outros (Rodrigues e Almeida, 1995). Suas formulações podem ser de suspensões concentradas de 500 g.L⁻¹ (Cention SC®, Diuron 500 SC®, Herburon 500 BR®, Karmex 500 SC®), pó molhável 800 g.kg⁻¹ (Diuron Fersol 800PM®, Diuron Nortox® e Diuromex®) e grânulos dispersíveis em água 800 g.kg⁻¹ (Karmex 800®) e em misturas com outros herbicidas como a Ametrina (Ametron® e Bimetron®), o bromacil (Diubrocil® e Kovar®), o Glifosato (Tropuron®), o Hexazinone (Velpar K®), o MSMA (Fortex FW®) o Paraquat (Gramocil®) e Tebuthiuron (Bimate PM®). A fórmula estrutural molecular do Diuron é mostrada na Figura II.

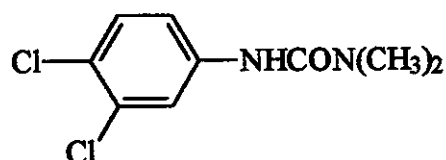


Figura II: Fórmula estrutural do Diuron.

No solo, ele tende a ser adsorvido pelos colóides de argila e/ou matéria orgânica, sendo mais lixiviável em solos arenosos.

O Diuron é considerado um herbicida de média persistência nas dosagens de aplicação recomendadas de 2 a 4 kg.ha⁻¹ (4 a 8 meses dependendo do tipo de solo e das condições climáticas). Entretanto, em dosagens mais altas pode persistir por mais de um ano e em doses esterilizantes pode manifestar sintomas de fitotoxicidade por vários anos. Na formulação 80% pó molhável, seu LD₅₀ oral é de 6.964 mg.kg⁻¹ e LD₅₀ dérmico de 2.000 mg.kg⁻¹ para ratos (Rodrigues e Almeida, 1995).

1.2.3.3) *Pentaclorofenol*

O Pentaclorofenol (PCP), também conhecido como Pó-da-China é um composto teratogênico e extremamente tóxico, apresentando um LD₅₀ oral de 50 mg.kg⁻¹ do animal (Sigma-Aldrich, 1985). A sua fórmula estrutural molecular é a seguinte:

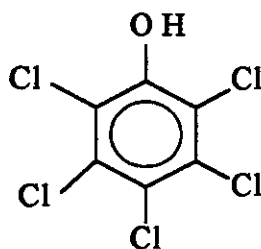


Figura III: Fórmula estrutural molecular do Pentaclorofenol.

Durante as décadas de 60 e 70, o PCP e seus sais foram os pesticidas com a maior variedade de usos. Foram amplamente utilizados como herbicidas pré e pós-emergentes em diversas culturas, sobretudo nos campos de arroz. Também foi extensivamente utilizado como preservativo de madeira, como biocida em produtos da indústria de celulose, gomas, adesivos, proteínas, couro, óleos, tintas, borrachas, xampus de carpetes, têxteis, plantas de processamento de alimentos e no controle de bactérias, fungos, insetos, moluscos, etc. (Bevenue e Beckman, 1967).

A produção mundial do PCP, atingiu seu máximo em meados da década de 70, chegando a 91.000 Toneladas/ano (Detrick, 1977). O uso e fabricação do PCP foram restritos a partir de meados da década de 80 pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), uma vez constatada a sua toxicidade (Watts, *et alii*, 1990).

2) SOLOS

2.1) DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Os solos são definidos como sendo o material mineral e orgânico não consolidado na superfície imediata da Terra que serve como meio natural para o crescimento das plantas terrestres (Soil Science Society of America, 1987).

Existem diversos critérios de classificação de solos, sendo que a mais genérica é a que diferencia os solos segundo a proporção entre areia, silte e argila presentes na sua composição. A areia corresponde à fração que fica retida em uma peneira de 270 mesh (53 μm) após 3 minutos de agitação, o silte corresponde à fração do solo que possui dimensões entre 20 e 5 μm e a argila são as partículas menores do que 2 μm (Anderson, 1993). De acordo com as proporções obtidas para cada tipo de solo, os dados podem ser interpolados no triângulo da Figura IV.

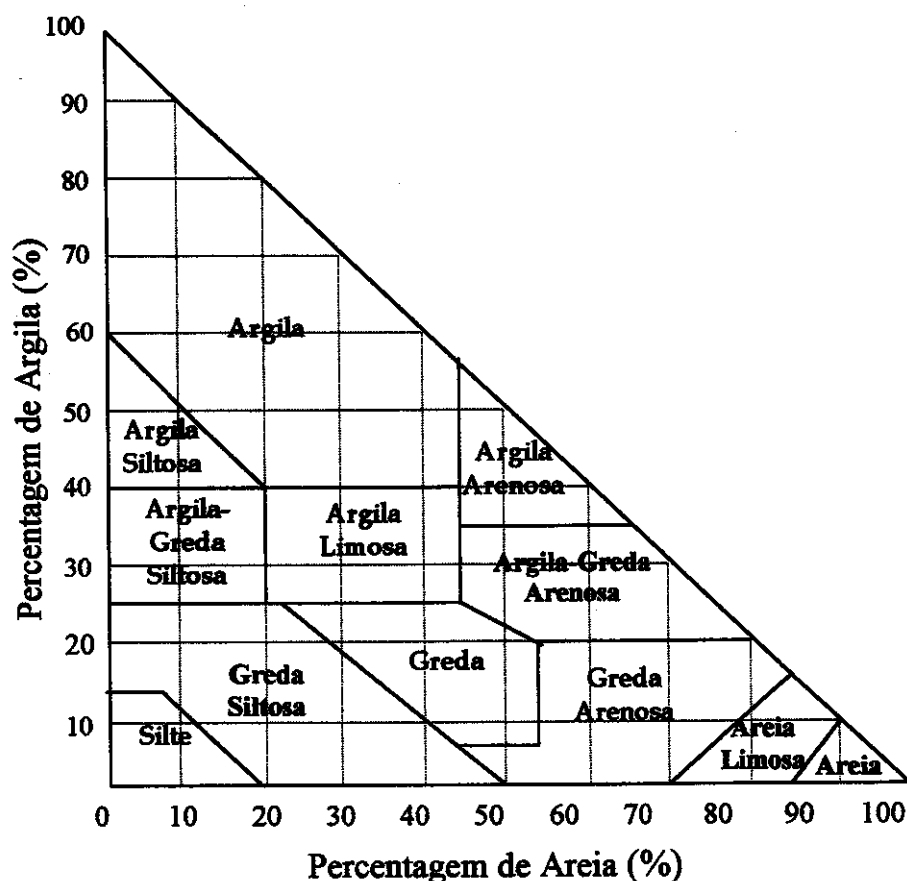


Figura IV: Triângulo para análise textural de solos segundo o esquema de classificação da USDA.

Os solos são matrizes extremamente complexas que variam muito em suas características, sendo que em uma mesma região podem haver grandes diferenças de pH, composição mineral, capacidade de troca catiônica e teor de matéria orgânica.

2.2) CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

A exploração excessiva dos solos (agricultura intensiva e monocultura) vem desencadeando sua crescente degradação e contaminação generalizada. Além desta contaminação decorrente das atividades agrícolas, também de importância relevante são as contaminações resultantes de vazamentos acidentais ou mesmo disposição intencional por parte, principalmente, das indústrias.

As contaminações de solos, portanto, são classificadas em duas categorias: a pontual e a difusa. A primeira se caracteriza pelas altas concentrações em pequenas áreas (indústrias), enquanto que a difusa é caracterizada pelas concentrações menores em vastas áreas, resultantes de processos agrícolas. As contaminações difusas dificilmente podem ser medidas. Por outro lado, levantamentos feitos em diversos países tem revelado um enorme número de sítios pontuais contaminados que se constituem em grave ameaça à saúde humana e à integridade do meio ambiente. Somente na Inglaterra, estima-se que existam de 50.000 a 100.000 sítios perfazendo um total de 100.000 ha de solo contaminado. Na Holanda e Alemanha o número é ainda maior, de 110.000 e de 100.000 à 200.000 sítios, respectivamente. Os custos envolvidos no tratamento de todo este solo, estimado em 1993, gira entre US\$ 48 a 170 bilhões, dependendo do tipo de tratamento necessário para cada tipo de solo e/ou contaminante (Overcash, 1996). É importante ressaltar que fatores tais como a formulação do pesticida, o tipo de solo, a quantidade de matéria orgânica, umidade presentes e a temperatura afetam diretamente na persistência dos pesticidas no solo.

No Brasil, existem poucos dados a respeito dos níveis de contaminações do solo. No estado de São Paulo, a CETESB (Companhia de Saneamento Básico

e Ambiental do Estado de São Paulo) é o órgão responsável pelo monitoramento e controle de contaminações. Recentemente, foi realizado um levantamento preliminar somente na região metropolitana de São Paulo, onde foi constatada a existência de 2.300 áreas industriais potencialmente contaminadas e 116 lixões onde foram depositados de maneira inadequada resíduos sólidos domésticos e industriais (Casarini, 1996).

Os herbicidas estão entre os agrotóxicos mais utilizados no mundo. Atualmente, sua produção e utilização tem aumentado mais do que a de qualquer outro pesticida sendo, também, os principais responsáveis pela contaminação de solos, por serem aplicados diretamente como jato dirigido sobre o mesmo ou enterrado em covas. Além disso, é cada vez mais comum a detecção de quantidades bastante significativas de herbicidas e seus metabólitos em águas de rios e de lençóis subterrâneos.

2.2.1) Interações dos Contaminantes com o Solo

A remediação de solos contaminados pode ser um processo bastante difícil e demorado, pois sua eficiência é intrinsicamente dependente das interações dos contaminantes com o meio ambiente. Há grande dificuldade em se prever o comportamento de um xenobiótico, uma vez exposto ao meio pois, embora os princípios ativos dos pesticidas sejam constituídos por moléculas orgânicas bem definidas, em contrapartida tem-se o ambiente que é totalmente heterogêneo e complexo. Portanto, é indispensável o conhecimento das propriedades físico-químicas dos pesticidas e dos principais componentes do meio para se prever a tendência que este terá uma vez exposto. Os compostos podem ser, de maneira geral, retidos, transformados ou transportados.

Os principais processos de interação entre pesticidas e meio ambiente são as retenções quer seja por adsorção, absorção ou precipitação; a transformação biótica (biodegradação) ou abiótica (degradação físico-química) e o transporte por volatilização, lixiviação ou escoamento superficial (Lavonreti,

1996).

Existem muitos herbicidas altamente resistentes à degradação podendo interagir fortemente de maneira reversível ou irreversível com componentes coloidais do solo. Este processo é denominado sorção, pois os mecanismos que regem seu comportamento não foram até hoje totalmente esclarecidos, não tendo sido definido com precisão se o processo dominante nesta retenção é a adsorção ou a absorção.

A adsorção é um processo interfacial e pode ser classificada em três categorias: a adsorção química devida às forças de Coulomb que se caracteriza por energias de adsorção altas e tempos de adsorção longos. A adsorção física devida às interações de London caracterizada pelas baixas energias de adsorção e curtos tempos de residência na superfície adsorvedora e, finalmente, a adsorção devida às ligações de hidrogênio com forças intermediárias.

A absorção difere da adsorção por envolver a penetração do composto nas partículas do solo, podendo ser acumulado dentro do sistema absorvedor. A absorção está relacionada com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) do herbicida. Se o coeficiente de partição é alto e a taxa de degradação baixa, o herbicida tende a sofrer bioacumulação (Senesi, 1997).

Existem diversos artigos nos quais são realizados estudos com o intuito de esclarecer os mecanismos de sorção e as propriedades físico-químicas tanto dos solos como dos pesticidas que podem influir neste fenômeno (Gao, *et alii.*, 1998; Divincenzo e Sparks, 1997; Houot, *et alii.*, 1997; González-Pradas, *et alii.*, 1998).

3) REMEDIAÇÃO DE SOLOS

Nas últimas décadas, o conceito de proteção de solos passou a ocupar um posto de maior destaque junto às políticas e às legislações ambientais no mundo. Diversos países do Oeste Europeu, os Estados Unidos e o Canadá possuem legislações específicas desde a década de 80 e outros países como o Japão, a Austrália e o Brasil iniciaram recentemente o desenvolvimento de projetos para se avaliar as contaminações e implementar leis para esta área. A Holanda é considerado o país que possui a melhor e mais detalhada legislação de padrão de qualidade de solos (Beck *et alii.*, 1995) e tudo leva a crer que no Brasil irá se instituir um programa seguindo um modelo semelhante a este, devidamente adaptado às condições locais.

A Holanda e a Alemanha também são os países que realizam o maior número de remediações de sítos contaminados anualmente (cerca de 2.000 descontaminações cada um). Este valor pode parecer pequeno frente ao grande número de sítos que necessitam de tratamento. Entretanto, a Inglaterra por exemplo, realiza em média 100 remediações por ano e a maioria dos demais países sequer possui programas de remediações estabelecidos. No Brasil, com exceção de alguns programas pioneiros (Furtado, 1998), ainda não existem mecanismos oficiais de remediação implementados.

Os processos utilizados para remediação do solo na Holanda, se dividem em (Overcash, 1996):

- Disposição – 34%
- Tratamento Térmico – 31%
- Isolamento – 13%
- Exportação – 8%
- Lavagem de Solo – 7%
- Tratamento Biológico – 3%
- Tratamento *in situ* – 2%
- Outros – 2%

É interessante se observar que mais de 60% do solo “tratado” na

realidade são submetidos a processos de isolamento dos contaminantes ou a transferência de fase dos mesmos e apenas 7% do solo recebe tratamentos realmente efetivos, ou seja, que resultam na destruição do contaminante.

Os dados acima descritos demonstram a necessidade premente de estudos de tratamentos alternativos mais eficientes, que permitam maior agilidade e eficiência na descontaminação de solos, além de oferecer competitividade em termos de custo e tempo dispendido no tratamento.

3.1) PROCESSOS TRADICIONAIS DE TRATAMENTO DE SOLO

Em geral, as tecnologias de tratamento de solos contaminados com pesticidas recaem em três categorias: Imobilização do contaminante, destruição e separação.

As tecnologias de imobilização consistem na criação de barreiras físicas para evitar a migração dos contaminantes. A destruição consiste em se encontrar meios para degradar o contaminante para compostos menos tóxicos ou, no caso ideal, mineralizá-los. A separação consiste em se extrair o contaminante para uma fase de gerenciamento mais fácil (líquida ou gasosa) ou para uma fase mais concentrada, reduzindo o volume do material a ser remediado ou disposto (Koustas e Fischer, 1997).

3.1.1) Técnicas de Imobilização ou Isolamento

Este tipo de procedimento, embora não sendo o ideal, ainda é amplamente utilizado em todo o mundo devido à sua praticidade e baixo custo. Este processo simplesmente isola o contaminante evitando que o mesmo possa se espalhar e causar maiores danos ao meio ambiente e à saúde humana, atingindo cursos d'água abastecedores superficiais ou subterrâneos.

O maior problema existente nesta prática reside no fato de que existe um limite do espaço físico destinado ao armazenamento dos resíduos e o aumento descontrolado na produção dos mesmos pode se tornar um grande transtorno. Um exemplo típico são os lixos domésticos urbanos das grandes cidades.

3.1.1.1) Aterros

Os aterros consistem na disposição dos resíduos contaminados em locais especificamente destinados e preparados para este fim, onde permanecem por tempo indefinido degradando naturalmente pela ação de microorganismos em processos aeróbicos (sistemas abertos) ou anaeróbicos (sistemas cobertos). Geralmente, estes locais são revestidos com materiais impermeáveis (*capping*) para evitar que compostos tóxicos permeiem através do solo atingindo lençóis subterrâneos.

3.1.1.2) Barreiras

Como o próprio nome diz, consiste em se criar barreiras (muros ou poços) para impedir a migração lateral da "pluma" de contaminantes. No caso dos poços, os compostos podem ser extraídos por bombas no processo denominado *pump and treat* (bombear e tratar), que também pode ser aplicado no tratamento de lençóis de água subterrâneos atingidos pela contaminação (Bergström e Stenström, 1998).

3.1.1.3) Containers

Para o caso de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas ou radioativas, é bastante comum a utilização de containers ou tambores onde o material contaminado é acondicionado de forma a mantê-lo isolado do meio. Estes containers são enterrados ou levados para locais protegidos ou distantes das comunidades onde permanecerão pelo tempo necessário para que ocorra a degradação ou decaimento, conforme o caso.

3.1.2) Técnicas de Separação

Existem diversas técnicas utilizadas para separar o contaminante do solo antes de se fazer o tratamento, visto que é muito mais difícil destruir os contaminantes quando eles estão no solo do que quando estão em outra fase. As técnicas de separação de contaminantes de solos recomendadas pela USEPA

são mostradas na Tabela I (Koustas e Fischer, 1998).

Tabela I: Divisão de pesticidas de acordo com a técnica de separação utilizada.

Grupo de Resíduos de Pesticidas	Tecnologias de Tratamento de Separação/Tratamentos Aplicados
WG01-Inorgânicos	Lavagem de Solos
WG02-Compostos orgânicos halogenados insolúveis em água	Lavagem de Solos Dessorção Térmica Extração com Solvente Extração com CO ₂ supercrítico Aquecimento com radiofrequência
WG03-Compostos orgânicos halogenados pouco solúveis e compostos ligados com orgânicos	Lavagem de Solo Dessorção Térmica Extração com Solvente Extração com CO ₂ supercrítico Aquecimento com radiofrequência
WG04-Compostos orgânicos não halogenados e compostos ligados com orgânicos	Lavagem de Solo Dessorção Térmica Extração com Solvente Extração com CO ₂ supercrítico

3.1.2.1) *Lavagem do Solo e Extração com Solvente*

Os processos utilizando a lavagem de solos, geralmente, são feitos pela remoção da porção afetada do solo e lavagem do mesmo com solventes adequados para cada tipo de contaminante, tais como detergentes para óleos ou petróleo e quelantes para metais, entre outros. Existem processos de lavagens de solo com equipamentos adequados já patenteados e em uso nos Estados Unidos que permitem que o tratamento seja feito no próprio local de contaminação. A principal desvantagem deste processo é que estes equipamentos são bastante grandes, exigem grande número de pessoal especializado e, ao final do processo, são geradas quantidades enormes de resíduos líquidos contaminados. Estes resíduos são armazenados em tambores

que são transportados para usinas de tratamento. Portanto, as despesas com transporte, remoção de resíduos e pessoal são bastante elevadas.

O sistema de tratamento através de lavagem de solo, testado pela EPA denominado *BESCORP* é mostrado nas Figuras V, VI e VII (USEPA- a, 1995).

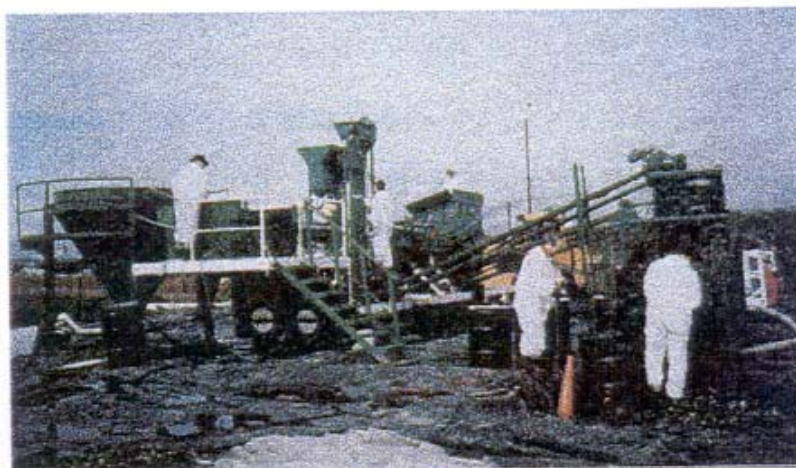


Figura V: Visão total do sistema de tratamento por lavagem de solo.



Figura VI: Lavagem do solo em esteiras.



Figura VII: Tambores de resíduos.

3.1.2.2) Dessorção Térmica ou Extração com CO₂ Supercrítico

O mais utilizado dos processos por dessorção térmica é a injeção de vapor d'água no solo no sistema bombas e vácuo, ou seja, são instaladas na área a ser remediada uma série de tubulações pelas quais são injetadas no solo vapor d'água e outras tubulações de sucção. O vapor a alta temperatura arrasta os contaminantes, extraíndo-os do solo e a seguir são "sugados" pelos pontos de vácuo e enviados para filtros ou condensadores para receber, posteriormente, o tratamento adequado (USEPA, 1995-b).

A extração de pesticidas do solo utilizando fluido supercrítico tem sido estudada recentemente e consiste em fazer a extração dos contaminantes através da passagem de um gás à alta pressão (400 bar) e temperatura (150°C) através do solo contaminado. Em geral, CO₂ é o fluido escolhido devido à sua baixa toxicidade e aceitabilidade ambiental, sendo que esta extração tem demonstrado ser eficiente para compostos com alta solubilidade em CO₂, tais como PAHs, PCBs, dioxinas e pesticidas organoclorados.

A maioria dos trabalhos existentes descreve a extração com fluido supercrítico em nível de bancada, provavelmente devido aos custos de equipamentos e demanda energética que envolveriam um tratamento em maior escala (Field *et alii.*, 1998).

Uma alternativa mais econômica deste tipo de tratamento é a injeção de ar através do solo, substituindo o vapor ou o CO₂. Neste caso, o processo é aplicado para remoção dos compostos mais voláteis. A aeração do solo resultante do tratamento pode, ainda, aumentar a atividade biológica dos microorganismos aeróbicos nativos, contribuindo para a descontaminação mais rápida do sítio.

3.1.3) Tratamentos Destrutivos

O tratamento considerado ideal é aquele que ao final do processo consegue mineralizar as moléculas de contaminantes, convertendo-as em água, gás carbônico e íons inorgânicos. Embora estes sejam os objetivos dos

processos de tratamento destrutivos, nem sempre a completa mineralização é atingida e muitas vezes ocorre a degradação incompleta com a geração de intermediários. Neste caso, é importante que os metabólitos ou produtos de degradação sejam menos tóxicos, menos persistentes e mais biodegradáveis que os compostos iniciais, para que o tratamento seja considerado satisfatório.

3.1.3.1) *Tratamentos Térmicos*

A utilização de calor para destruir os compostos tóxicos é uma prática muito antiga. A incineração tem sido utilizada há séculos para destruir ou diminuir o volume de resíduos domésticos ou agrícolas desnecessários ou indesejáveis. Entretanto, nas últimas décadas tem sido constatado que durante o processo de combustão ocorre a formação de subprodutos indesejáveis tais como as dioxinas e os furanos, suspeitos de serem altamente tóxicos e cancerígenos. Para se evitar a formação de tais compostos é necessário que se tenha um controle rigoroso sobre as condições da combustão (Gullet e Lemieux, 1994).

O tratamento de lixos urbanos e industriais por incineração foi banido em muitos países, devido ao altos índices de rejeição pública com relação a este tratamento. Os incineradores atuais devem obedecer inúmeros requisitos para poderem ser implantados. Tais requisitos envolvem a instalação de filtros especiais, para evitar o aporte dos subprodutos da combustão na atmosfera, bem como equipamentos que permitam o controle mais preciso da temperatura da combustão, visto que os intermediários se formam em temperaturas mais moderadas ou durante o resfriamento das cinzas. Estas exigências acabam encarecendo o tratamento, tornando-o menos vantajoso.

3.1.3.2) *Tratamento Biológico*

A biorremediação consiste na destruição ou transformação de poluentes ambientais do solo, materiais aquosos, efluentes e resíduos, utilizando para este fim certos organismos vivos, em geral, microorganismos tais como bactérias e fungos (Atlas, 1995). A biodegradação dos contaminantes pode

ocorrer de duas formas: a mineralização e a biotransformação, sendo que a última consiste na degradação incompleta com a geração de subprodutos estáveis que podem ou não ser tóxicos.

Diversas bactérias são capazes de utilizar compostos tóxicos como única fonte de carbono e energia, como por exemplo a *Pseudomonas* no tratamento de 2,4-D (Brunsbaugh e Reineke, 1995) e a *Flavobacterium* no tratamento de 2-(2-metil-4-clorofenil propionato) ou simplesmente MCPP (Oh e Tuovinen, 1994). Isto é possível devido à grande capacidade de mudança e adaptação das bactérias frente a situações de *stress*. Entretanto, para que elas desenvolvam esta capacidade é necessário um período de adaptação que pode variar de horas, meses ou até mesmo anos. Este período é necessário para a indução de novas enzimas requeridas para que ocorram mutações genéticas.

Recentemente, tem-se utilizado microorganismos adaptados no tratamento de áreas contaminadas. As bactérias inoculadas são provenientes de regiões com histórico de contaminação com os mesmos compostos ou são bactérias comercialmente disponíveis, especialmente desenvolvidas para degradação de contaminantes específicos (Asgari *et alii.*, 1994; Comeau *et alii.*, 1993).

Outra forma de aumentar a velocidade de degradação é através da adição de nutrientes como o fósforo e nitrogênio ao sítio a fim de induzir a maior atividade dos microorganismos (Wilson e Jones, 1993). Em geral, a biodegradação é conduzida em reatores para obter maior controle das condições ótimas para o processo (pH, umidade e nutrientes), bem como para evitar a introdução de microorganismos estranhos ao meio (adaptados ou geneticamente manipulados) que poderiam competir ou interagir com os microorganismos nativos ou causar algum tipo de perturbação no ecossistema.

As Figuras VIII e IX mostram um sistema de tratamento biológico *ex-situ* (J.R. Simplot) utilizado pela EPA no tratamento de solos contaminados por TNT (USEPA, 1995-c).



Figura VIII: Isolamento e escavação de área contaminada para retirar o solo comprometido



Figura IX: Solo contaminado sendo colocado na esteira para o biorreator.

A principal vantagem da biorremediação reside no fato de que esta é a técnica menos impactante ao meio, indo de encontro aos novos ideais ambientalistas tão difundidos neste final de século. Por esta razão a biodegradação tem sido uma das tecnologias mais estudadas nas remediações de efluentes e áreas industriais. Entretanto, em condições normais a biodegradação ocorre de forma bastante lenta, podendo levar muitos anos para a total descontaminação de um sítio.

Recentemente, tem sido feitos alguns estudos utilizando a fitoremediação no tratamento de solos contaminados com metais pesados com resultados bastante expressivos. Estas plantas tem capacidade de remover os metais do solo, absorvendo-os e acumulando-os em suas folhas e no caule. Já existem plantas reconhecidamente efetivas na remoção de metais específicos, disponíveis no mercado (Watanabe, 1997).

3.2) PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tratamentos que se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes ($E^0=2,3\text{V}$) e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes processos vem surgindo como uma alternativa promissora no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes tais como os organoclorados, levando-os muitas vezes à total mineralização (Muszkat *et alii.*, 1995) ou à formação de intermediários mais biodegradáveis (Miller *et alii.*, 1996).

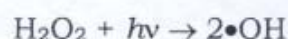
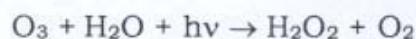
Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos com geração de radicais hidroxila com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela II (Huang *et alii.*, 1993).

Tabela II: Sistemas de tratamentos por POAs.

Homogêneos		Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	TiO_2/UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
VUV			

3.2.1) Ozônio

Os processos que utilizam o ozônio tem sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento, além de destruir as moléculas de contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, podendo eliminar microorganismos como vírus e bactérias, que podem ou não ser patogênicos. Os radicais hidroxilas são gerados pela decomposição do H_2O_2 oriundo da fotólise do ozônio segundo as reações:



A adição de peróxido pode melhorar o desempenho do método, gerando ainda mais radicais. A principal desvantagem apontada para estes processos é a dificuldade de transferência de massa de ozônio gasoso para a fase líquida, fato este que faz com que haja grande probabilidade do processo ser ineficiente no tratamento de matrizes sólidas. Entretanto, há estudos recentes sobre o uso do ozônio no tratamentos de solos contaminados com PAHs (Masten e Davies, 1997).

3.2.2) Fotocatálise Heterogênea Utilizando TiO_2

Embora existam outros semicondutores que podem ser utilizados como catalisadores nos POAs heterogêneos, o dióxido de titânio tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água (Percherancier *et alii*, 1995).

A fotocatálise heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2 tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes industriais na fase líquida (Nogueira *et alii*, 1996) e na fase gasosa (Alberici *et alii*, 1996). O processo baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons de energia suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor ($E_{\text{abs}} \geq E_{\text{Band-gap}}$), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor a radicais hidroxila, que por sua vez podem desencadear as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio a radicais superóxidos.

O esquema que descreve o processo fotocatalítico que desencadeia as degradações pode ser visto na Figura X.

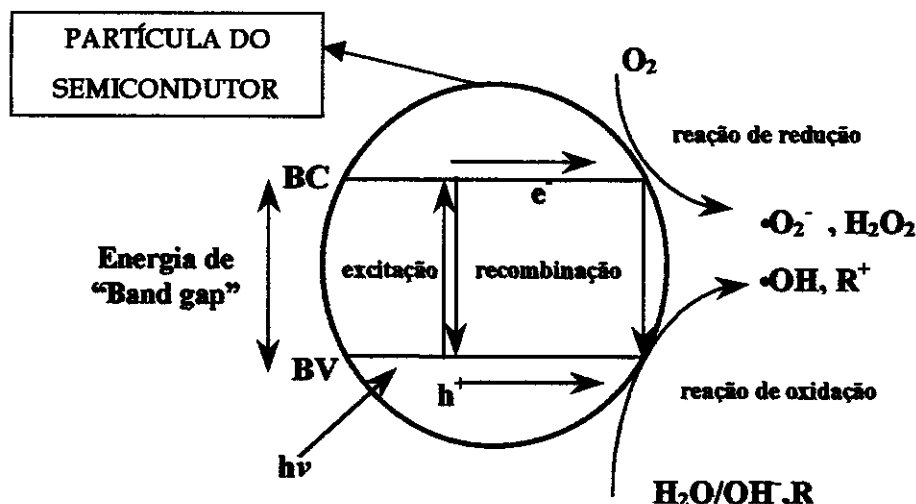


Figura X: Esquema do processo de foto excitação da partícula de Dióxido de Titânio que desencadeia as reações catalíticas de oxi-redução.

Como já mencionado, existem muitos trabalhos nos quais se utilizam a fotocatalise heterogênea para eliminar pesticidas em matrizes líquidas como águas contaminadas ou efluentes industriais, obtendo a total mineralização dos compostos alvo, com catalisador utilizado tanto em suspensão (Muszkat *et alii.*, 1995) como suportado (Tennakone e Kottegoda, 1996).

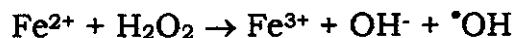
Por outro lado, comparativamente, existem poucos trabalhos nos quais este processo é utilizado na descontaminação de matrizes sólidas, como o solo.

Em geral, os trabalhos existentes nesta área relatam experimentos realizados com suspensões aquosas de solo e TiO_2 , iluminados em reatores e constantemente homogeneizadas por agitação (Watts *et alii.*, 1990; Pellizzetti e Minero, 1992). O processo sugere, portanto, um tratamento que envolveria a remoção e a transferência do solo para um reator aberto ou com iluminação artificial (tratamento *ex-situ*).

3.2.3) Reagente de Fenton

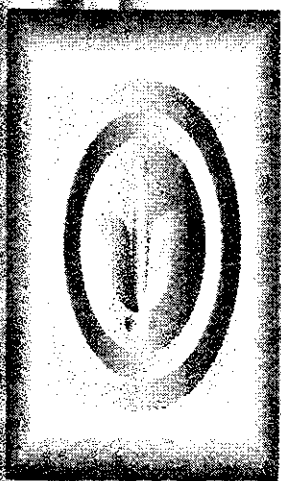
O poder oxidante do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) é atribuído aos

radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido, cuja reação geral é representada abaixo:



O Reagente de Fenton tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo pesticidas não voláteis na presença e na ausência de iluminação, sendo que tem sido observado um forte aumento no poder oxidante do Reagente de Fenton quando combinado à radiação UV ou UV-visível, chamado de Fotofenton (Sun e Pignatello, 1993). Existem diversos experimentos nos quais se faz uso deste tipo de tratamento na destruição e mineralização de pesticidas em meio aquoso (Mazellier *et alii*, 1997; Sun e Pignatello, 1993) e em solos (Miller *et alii*, 1996; Pignatello e Baehr, 1994; Ravilkumar e Gurol, 1994).

Existem mais estudos utilizando o Reagente de Fenton no tratamento de solos do que a fotocatalise heterogênea pois, comparativamente, este processo tem se mostrado mais rápido em avaliação feita em meio aquoso (Spacek e Bauer, 1995). Entretanto, para o tratamento de solos onde em geral a fotodegradação ocorre de forma bem mais lenta, é interessante avaliar o processo utilizando o semicondutor pois a ação deste é mais prolongada que a do Fenton que cessa, assim, quando todo o peróxido é consumido. O semicondutor, por sua vez, pode permanecer gerando radicais indefinidamente e, além disso, o manejo utilizando o semicondutor é bem mais simples, podendo ser utilizados os equipamentos comumente existentes nas propriedades rurais, em um procedimento semelhante à incorporação de calcário ou adubo ao solo.

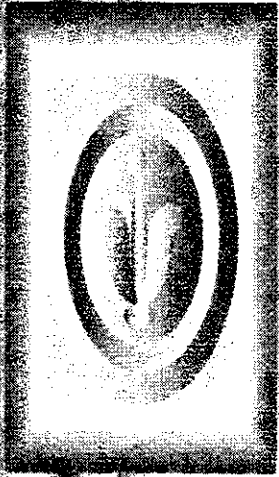


OBJETIVO

-Desenvolver um processo de remediação de solos contaminados com pesticidas utilizando processos oxidativos avançados isoladamente ou combinados.

-Avaliar fatores que poderiam afetar na maior ou menor eficiência do tratamento (umidade, Ca(OH)_2 , estações do ano e profundidade da contaminação e tipo de solo).

-Identificar os intermediários da fotodegradação catalítica para verificar se ocorre a formação de produtos recalcitrantes e/ou mais tóxicos que o pesticida avaliado.



PARTE EXPERIMENTAL

1) MATERIAIS

1.1) Amostras de Solo

Tabela III: Características dos solos utilizados nos experimentos.

Tipo de Solo	M.O. (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
Areia	-	100	-	-
Solo Arenoso	0,9	98,1	1,0	1,9
Solo Argiloso I	1,6	25	15	60
Solo Argiloso II	0,3	18	34	48

1.2) Reagentes

- Acetona P.A. (Synth)
- Acetonitrila para U.V./HPLC (Aldrich)
- Ácido Acético Glacial P.A. 100% (Merck)
- Metanol para U.V./HPLC (Grupo Química)
- Dióxido de Titânio P25 P.A. 50 m².g⁻¹ de área superficial (Degussa)
- Peróxido de Hidrogênio Comercial (10,64 moles.L⁻¹)
- Hidróxido de Cálcio P.A. (Vetec)
- Sulfato de Ferro II P.A. (Vetec)
- Tordon®-Composição:-Equivalente ácido do 2,4-D=240 g.L⁻¹
-Equivalente ácido do Picloran=64 g.L⁻¹
- Diuron® - pó molhável 800 g.L⁻¹ (Nortox)
- Pentaclorofenol P.A. (Aldrich)

1.3) Equipamentos

- Mufla
- Radiômetro com detector em $\lambda=365$ nm (Cole-Parmer)
- Agitador Mecânico com Banho Termostatizado (Êtica)

- Ultrassom 2210 com banho e operado a 47 kHz (Bransom)
- Centrífuga (Berse)
- Desionizador de água (MilliQ)
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência: -módulo de bombeamento (Varian - 9010) e módulo de detecção (Varian 9050 - UV-Vis) fase estacionária - coluna de fase reversa Hipersyl ODS [10 cm, 4,6 mm (I.D.), tamanho de partícula 5 μ m]
- Cromatógrafo à Gás/Espectrômetro de Massas Hewlett Packard 589-Series II-Coluna Capilar HP-5 (30 m)

2) PROCEDIMENTOS

2.1) Preparo e Contaminação das Amostras

Foram realizados experimentos com areia e solos brasileiros arenosos e argilosos, retirados de diferentes regiões do estado de São Paulo, de acordo com as normas adotadas pela USDA. A amostra de areia foi peneirada e em seguida incinerada à 550°C, em mufla, por cerca de 4 horas, a fim de se eliminar a matéria orgânica presente. As amostras de solo, por sua vez, foram simplesmente homogeneizadas em almofariz e peneiradas (peneira de 1 mm).

Os experimentos foram realizados com alíquotas de 50,0 g de solo pesadas em placas de Petri de raio 5 cm (área= 76,54 cm²) e contaminadas com 100 mg.kg⁻¹ de pesticida. A camada de solo apresentou aproximadamente 1 cm de profundidade.

A quantidade de pesticida, pipetada ou pesada, necessária para se obter a concentração de contaminante desejada para cada alíquota de solo foi de 28,5 μ L de Tordon® (240 g.L⁻¹ de 2,4-D equivale a 179 g.L⁻¹ de 2,4-DCP), 0,003 g de Diuron e 0,025 g de PCP. Os pesticidas foram diluídos (Tordon®) ou dissolvidos (Diuron e PCP) em 5,0 mL de acetona P.A. e espalhados uniformemente com conta-gotas sobre as placas com solo. As contaminações foram feitas em duplicata, sendo que em uma das placas de cada contaminante foi adicionado 1,0 g de Dióxido de Titânio seguido de homogeneização.

2.2) Fotodegradação de Organoclorados no Solo

Antes das placas serem expostas à luz (solar ou artificial), foram coletadas aliquotas de 2,5 g de solo de cada placa ($t=0$ h de irradiação) tomando-se o cuidado de homogeneizar perfeitamente o solo antes de cada coleta.

As amostras permaneceram expostas à irradiação por períodos de cerca de 140 horas. Os horários de exposição no sol eram, em geral, das 9:00 às 17:00 horas e as aliquotas de 2,5 g de solo eram coletadas em intervalos que variavam de 10 à 30 horas de irradiação. A intensidade da radiação solar dada em mW.cm^{-2} no comprimento de onda 365 nm (comprimento onde o TiO_2 absorve a luz e, portanto, consegue promover as reações de oxiredução) foi monitorada no decorrer dos experimentos de fotodegradação solar através de um radiômetro com λ de 365 nm. As medidas foram feitas na horizontal, para que os dados refletissem exatamente a quantidade de luz incidente sobre o solo.

Com os dados obtidos traçou-se um gráfico da variação da radiação no decorrer de um dia em diferentes estações do ano. Foi realizado, também, um experimento no qual foi avaliada a influência das estações do ano na fotodegradação do Diuron na presença e na ausência do catalisador.

O experimento de fotocatalise utilizando luz solar é mostrado na Figura XI.

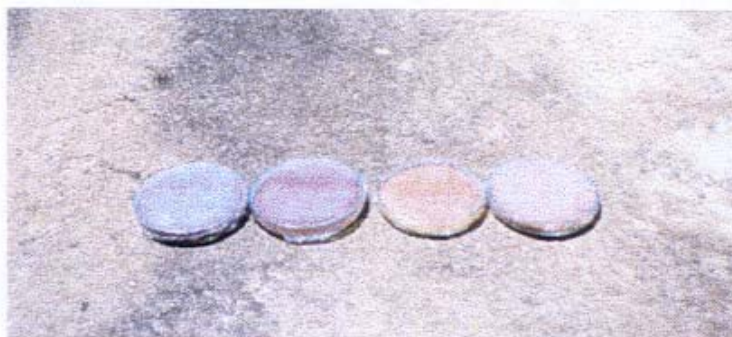


Figura XI: Placas de Petri com diferentes solos com e sem TiO_2 sob iluminação solar.

As placas foram recobertas com filmes de PVC para evitar que o solo contaminado fosse carregado pelo vento gerando contaminações. Através de

medidas feitas com o radiômetro com e sem o filme, foi verificado que o mesmo não reduzia significativamente a intensidade de luz incidente sobre o solo. As medidas realizadas para o monitoramento de luz incidente nas diferentes estações, também foram realizadas com o filme de PVC recobrindo o radiômetro.

Além da luz solar foram feitos experimentos utilizando luz artificial para promover a fotodegradação. O reator utilizado nos testes com luz artificial é mostrado na Figura XII.

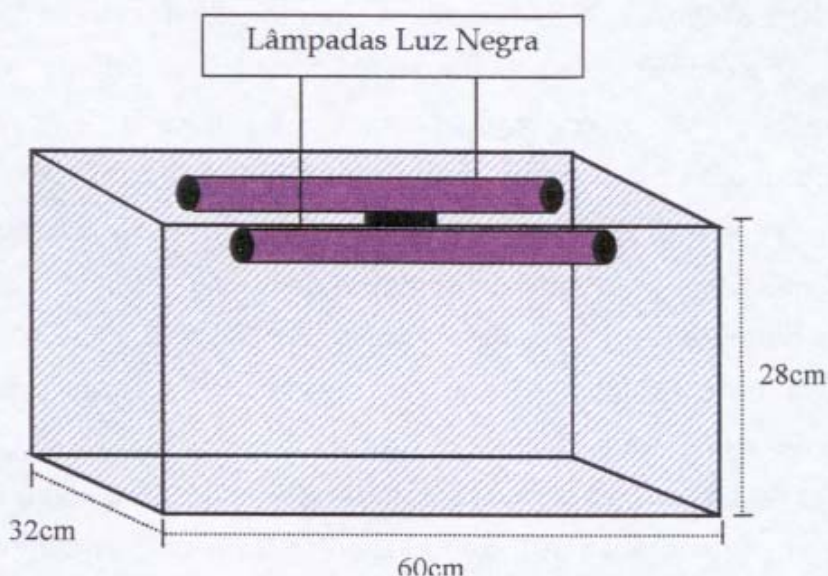


Figura XII: Reator para obter degradação fotocatalítica de pesticidas em solos através de luz artificial.

As amostras coletadas foram extraídas e analisadas por HPLC.

2.3) Teste da Influência da Umidade e do pH na Fotodegradação Catalítica de Pesticida em Solo

Acredita-se que a umidade e o pH possam ter importância fundamental no processo de destruição fotocatalítica dos pesticidas. A água pode facilitar a transferência das moléculas adsorvidas pelo solo para a superfície do

catalisador e as moléculas de água podem ser oxidadas na superfície do catalisador formando radicais hidroxila, que auxiliam no processo de destruição das moléculas de pesticida. O pH, por sua vez, pode influenciar a carga residual na superfície do solo e do catalisador. Além disso, a água pode modificar a forma como a luz se comporta no solo, pois modifica o índice de refração do meio.

Tendo-se em vista estes fatos, foi realizado um teste no qual seis amostras de 50,0 g de areia foram contaminadas com Diuron na concentração de 100 mg.kg⁻¹. À seguir foram adicionados, a três delas, 1% (m/m) de TiO₂ seguido de homogeneização. Em duas placas, uma com e outra sem catalisador, acrescentou-se 10% (m/m) de água; da mesma forma, em outras duas placas foram adicionados 0,01 g de Ca(OH)₂ /placa diluídos em acetona. O mesmo procedimento foi feito com o Tordon®. Antes de cada dia de exposição ao sol, a umidade das amostras foi repostada e as placas recobertas com filme plástico para minimizar as perdas por evaporação no decorrer do dia. Para o Diuron foi realizado o experimento utilizando luz solar e luz negra, conforme mostrado na Figura IV.

Foram coletadas alíquotas em intervalos de aproximadamente 30 horas, que foram extraídas e analisadas por HPLC.

2.4) Teste da Influência da Concentração de TiO₂ na Fotocatálise

Foram preparadas cinco placas contendo 50,0 g de areia contaminada (100 mg.Kg⁻¹ de Diuron) de maneira usual e a seguir foram incorporados a cada placa 0,1%, 0,5%, 1%, 2% (m/m) de catalisador. Na última placa não foi adicionado catalisador. As alíquotas de tempo de irradiação zero foram coletadas e as placas, expostas ao sol, com procedimentos de coleta, extração e análise semelhantes aos citados anteriormente.

2.5) Teste da Influência da Concentração do Pesticida na Fotocatálise

As placas com areia foram preparadas de maneira usual e contaminadas com Diuron em concentrações de 10, 50 e 100 mg.kg⁻¹, em duplicata, sendo que em uma das placas de cada diferente concentração foram incorporados 1% (m/m) de TiO₂. As placas foram expostas ao sol, uma vez coletadas as alíquotas de tempo zero, e alíquotas foram sendo coletadas sucessivamente em intervalos de 20 a 30 horas de irradiação.

2.6) Teste da Influência da Profundidade na Fotodegradação do Diuron

Foram preparados quatro cartuchos cilíndricos de lona plástica preta com dimensões de 15 cm altura X 2,5 cm raio. Em cada cartucho, foram colocados 500 g de areia contaminada com Diuron (100 mg.kg⁻¹) e TiO₂ incorporado (1%). Adicionou-se 10% (m/m) de água e, a seguir, os cartuchos foram expostos ao sol. Os tempos de exposição solar de cada cartucho foram de 20, 40 60 e 80 h. As alíquotas de solo de diferentes profundidades foram obtidas através do “fatiamento” dos cartuchos. Foram coletadas amostras de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 8,0 cm de profundidade, extraídas e analisadas de maneira usual.

2.7) Identificação de Intermediários da Fotodegradação de Diuron no Solo

Uma alíquota de 50,0 g de areia foi contaminada com Diuron(100mg.kg⁻¹) em uma placa de Petri e a seguir adicionou-se 1% de TiO₂ (m/m) e 10% (m/m) de água. Esta placa foi submetida à irradiação solar e coletou-se alíquotas de 2,5 g nos tempos 0, 20 e 40 horas de iluminação. As alíquotas forma extraídas

com acetonitrila e analisadas em Cromatógrafo à Gás/Espectrômetro de Massas (GC-MS).

2.8) Experimento com Reagente de Fenton

Foram realizados experimentos utilizando o reagente de Fenton. No primeiro experimento foi avaliada a possibilidade de utilizar o ferro nativo do solo na formação do reagente de Fenton bem como comparar a eficiência da luz solar frente à luz negra.

Cinco placas contendo solo/areia foram contaminadas de forma usual com pesticida 100 mg.kg^{-1} e, a seguir, submeteu-se as placas aos seguintes tratamentos mostrados na Tabela IV.

Tabela IV: Preparo das placas para o experimento com Peróxido de Hidrogênio

Placas	Sol	Luz Negra	TiO ₂ (1%)	H ₂ O ₂
1	-	-	-	*
2	*	-	-	*
3	*	-	*	*
4	-	*	-	*
5	-	*	*	*

Onde: *Presente e -Ausente

Fenton= 2,5 mL de H₂O₂ comercial $10,64 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1,0 mL de Fe²⁺ $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada através de dissolução de Sulfato de Ferro II e Amônio P.A. (Vetec) em solução 1 mol.L^{-1} de H₂SO₄ P.A. (Merck) .

As amostras foram coletadas nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos de iluminação.

No segundo experimento, foi avaliada a eficiência da Luz Negra comparada com a luz solar na presença do reagente de Fenton. Cinco placas contendo solo/areia contaminadas com 100 mg.kg^{-1} de pesticida receberam o seguinte tratamento:

Tabela V: Preparo das placas para o experimento com Fenton.

Placas	Sol	Luz Negra	TiO ₂ (1%)	Fenton
1	-	-	-	*
2	*	-	-	*
3	*	-	*	*
4	-	*	-	*
5	-	*	*	*

Onde: * Presente

- Ausente

Fenton= 2,5 mL de H₂O₂ comercial 10,64 mol.L⁻¹ e 1,0 mL de Fe²⁺ 0,18 mol.L⁻¹ preparada através de dissolução de Sulfato de Ferro II e Amônio P.A. (Vetec) em solução 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ P.A. (Merck) .

As amostras foram coletadas nos tempos 0, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos de iluminação.

2.9) Teste da Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Este experimento foi realizado para verificar se a adição de maior quantidade de peróxido aumenta a eficiência do tratamento dos solos e se existe alguma relação entre a quantidade de peróxido necessária para o tratamento com a quantidade de matéria orgânica presente no solo.

Foram utilizados neste experimento dois solos diferentes: o solo arenoso e o solo argiloso II. Foram preparadas 3 placas de cada solo que foram contaminadas com Diuron da maneira usual; a seguir incorporou-se 1% (m/m) de TiO₂ a cada placa. Adicionou-se 2,5; 4,0 e 5,0 mL de peróxido de hidrogênio em uma placa de cada tipo de solo e levou-se as mesmas para o sol. Aliquotas de cada placa foram retiradas a cada 20 minutos de irradiação.

2.10) Extração dos Solos Contaminados com os Pesticidas

Foram realizados diversos testes com diferentes métodos de extração para se verificar qual fornecia a maior eficiência. Entre as técnicas testadas podemos

citar a extração sólido-líquido com agitação mecânica utilizando diversos solventes com ou sem aquecimento em agitador mecânico com banho termostatzado, Soxhlet e ultrassom em diversos tempos.

O método selecionado como sendo o mais eficiente foi a combinação de duas técnicas; 10 minutos de sonicação em ultrassom, seguido por agitação mecânica, sendo que o solvente utilizado para o Diuron foi a Acetonitrila, grau U.V./HPLC e para o Tordon® e o PCP, uma mistura 80: 20 de Metanol grau U.V./HPLC e água desionizada, respectivamente.

Todos os extratos obtidos foram centrifugados (centrífuga Berse), filtrados (0,45 µm) e analisados por HPLC, sendo que a quantificação do organoclorado de interesse foi realizada através de uma curva analítica.

2.11) Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência constitui-se em uma das técnicas mais utilizadas na determinação de pesticidas, devido à sua capacidade de realizar análises diretamente em matrizes aquosas. Além disso, ela possui grande versatilidade podendo detectar compostos de alta polaridade e peso molecular bem como compostos que possuem instabilidade térmica, o que dificultaria a análise por cromatografia gasosa, por exemplo.

Os extratos obtidos nos experimentos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência nas seguintes condições: a fase estacionária utilizada foi uma coluna de fase reversa Hipersyl ODS [10 cm, 4,6 mm (D.I.), tamanho de partícula 5 µm], enquanto que a fase móvel utilizada nas análises foi uma mistura de acetonitrila para U.V./HPLC e água desionizada, na proporção v/v de 50:50, respectivamente, a uma vazão de 0,5 mL.min.⁻¹ Os solventes foram previamente desgaseificados em ultra-som por 10 minutos e as análises realizadas com a injeção de 10 µL de cada amostra já filtrada.

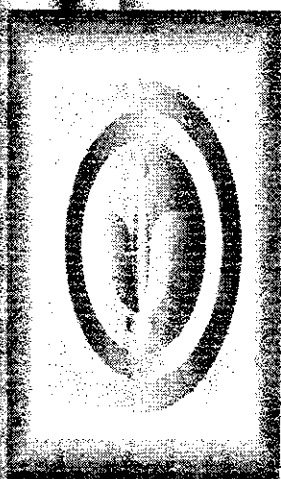
O detector ultravioleta foi utilizado com o comprimento de onda selecionado de 251 nm para as análises de Diuron (Goewie e Hogendoorn, 1985), 254 nm e 284 nm para o PCP e Tordon®, respectivamente (Moraes,

1995). Para o Tordon® também foi necessário realizar uma modificação na fase móvel, trocando a água por solução aquosa 1% de ácido acético glacial para obter a melhor separação entre os picos cromatográficos.

As concentrações dos extratos foram obtidas através de interpolação dos valores das áreas dos picos em curvas analíticas obtidas pela análise de soluções padrões de cada pesticida.

2.12) Análise por Cromatografia à Gás/Espectrometria de Massas

Para realizar a identificação de alguns intermediários da fotodegradação catalítica do Diuron foram realizadas análises por GC-MS, sendo que as condições utilizadas foram: Coluna capilar HP-5 (5% metil-fenil-silicone) e programação de coluna de temperatura inicial de 75°C, mantida por 2 minutos, seguida por aquecimento em rampa de 10°C/minuto até temperatura final de 175°C, mantida por 10 minutos. O injetor e o detector foram mantidos a 150°C e 250°C, respectivamente.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

1) CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR HPLC

Para fazer a quantificação dos pesticidas nos extratos de solos contaminados, foram feitas curvas analíticas utilizando soluções padrões nas concentrações de 40, 20, 10, 5 e 1 mg.L⁻¹ de cada pesticida, sendo que a cada análise, uma nova curva foi construída. As concentrações dos extratos foram obtidas pela interpolação na curva de calibração. Em geral os cromatogramas e curvas se apresentaram semelhantes à Figura XIII.

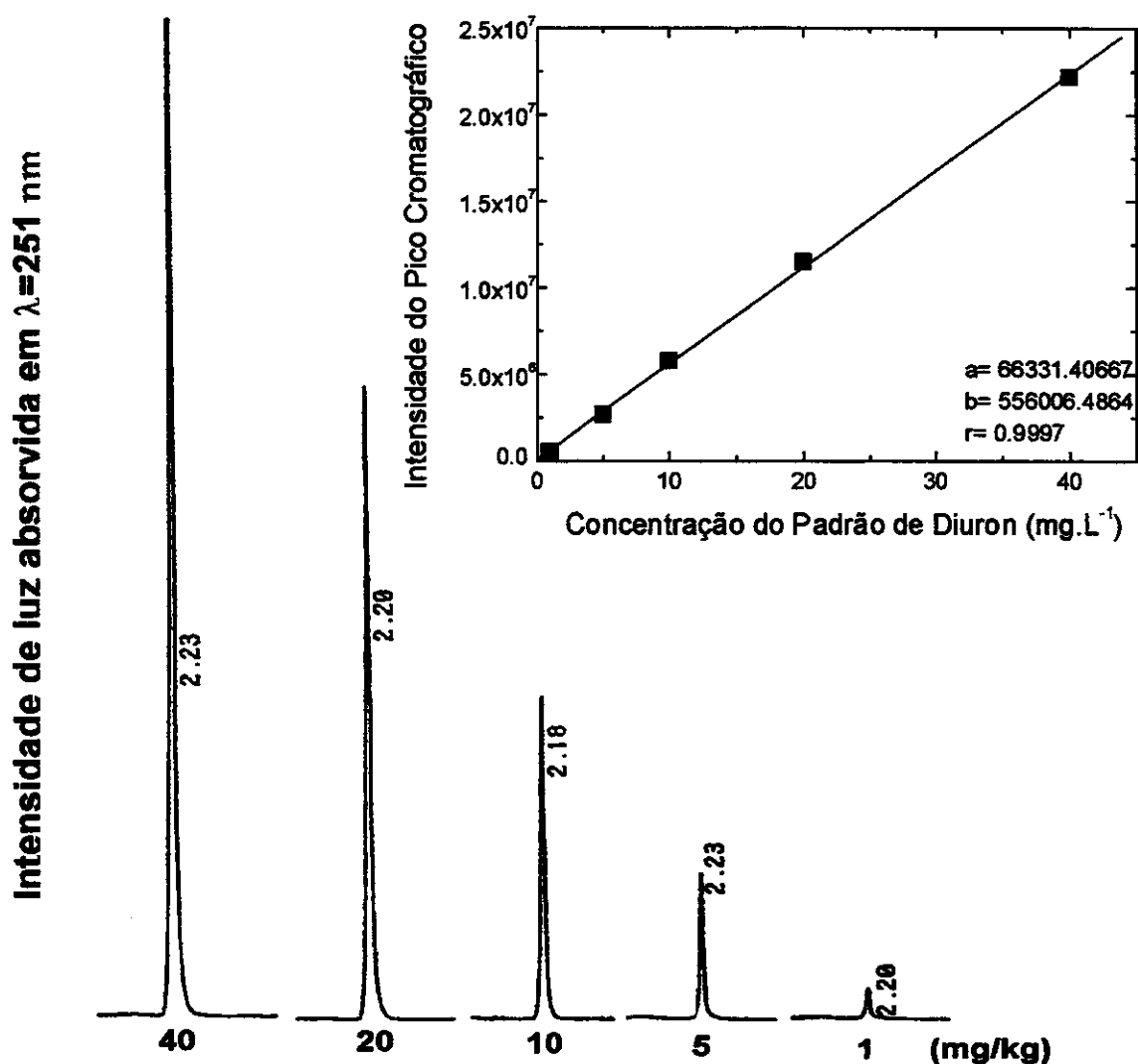


Figura XIII: Cromatograma típico das soluções padrões de Diuron no HPLC e curva analítica.

2) EFICIÊNCIA NA EXTRAÇÃO DOS SOLOS

Os resultados obtidos dos testes para verificar a eficiência da extração (sólido-líquido + ultrassom) dos solos contaminados com os pesticidas, são mostrados na Tabela VI, sendo que $X_{\text{médio}}$ corresponde à média percentual das extrações feitas em triplicata em solos secos e em solos úmidos.

Tabela VI: Eficiência de extração dos pesticidas em solo argiloso e arenoso.

Pesticida	Umidade	Solo Arenoso		Solo Argiloso I	
		$X_{\text{médio}}$ (%)	$\delta_{x(n-1)}$	$X_{\text{médio}}$ (%)	$\delta_{x(n-1)}$
Diuron	Seco	85,18	7,52	94,08	4,46
	10% Umidade	92,98	1,14	93,27	3,24
Tordon®	Seco	104,53	17,27	85,80	19,30
	10% Umidade	98,76	8,32	81,75	9,76
PCP	Seco	92,17	12,36	89,27	20,04
	10% Umidade	90,52	8,97	84,24	4,59

Os valores de extração obtidos podem ser considerados satisfatórios em vista do solo ser uma matriz extremamente complexa. Em geral, extrações que obtêm recuperações superiores a 85% são consideradas aceitáveis (Smith, 1992).

3) AMOSTRA 1 - AREIA

3.1) Fotocatálise Utilizando o Semicondutor TiO_2

As Figuras XIV e XV mostram o perfil dos cromatogramas dos extratos de solo nos diferentes tempos de iluminação solar com TiO_2 e $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

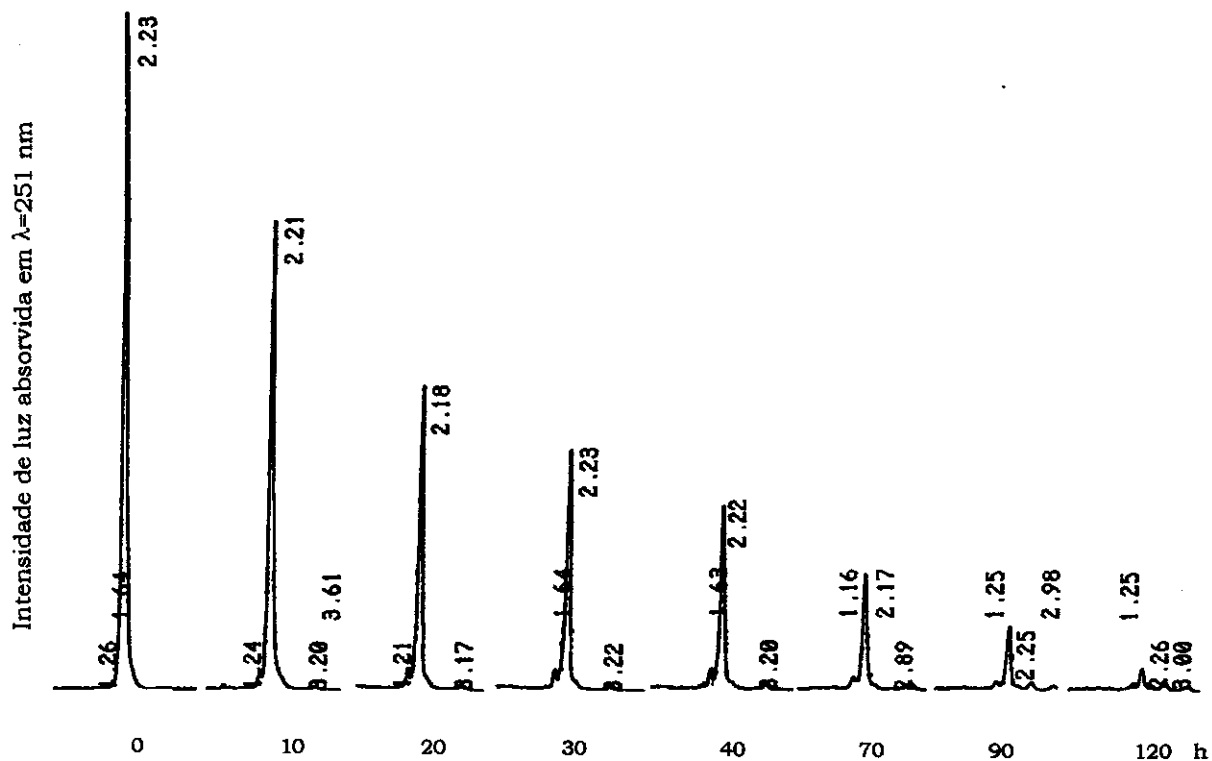


Figura XIV: Cromatogramas de extratos de solo contaminado com Diuron e submetido a tratamento com TiO_2 e sol em diferentes tempos.

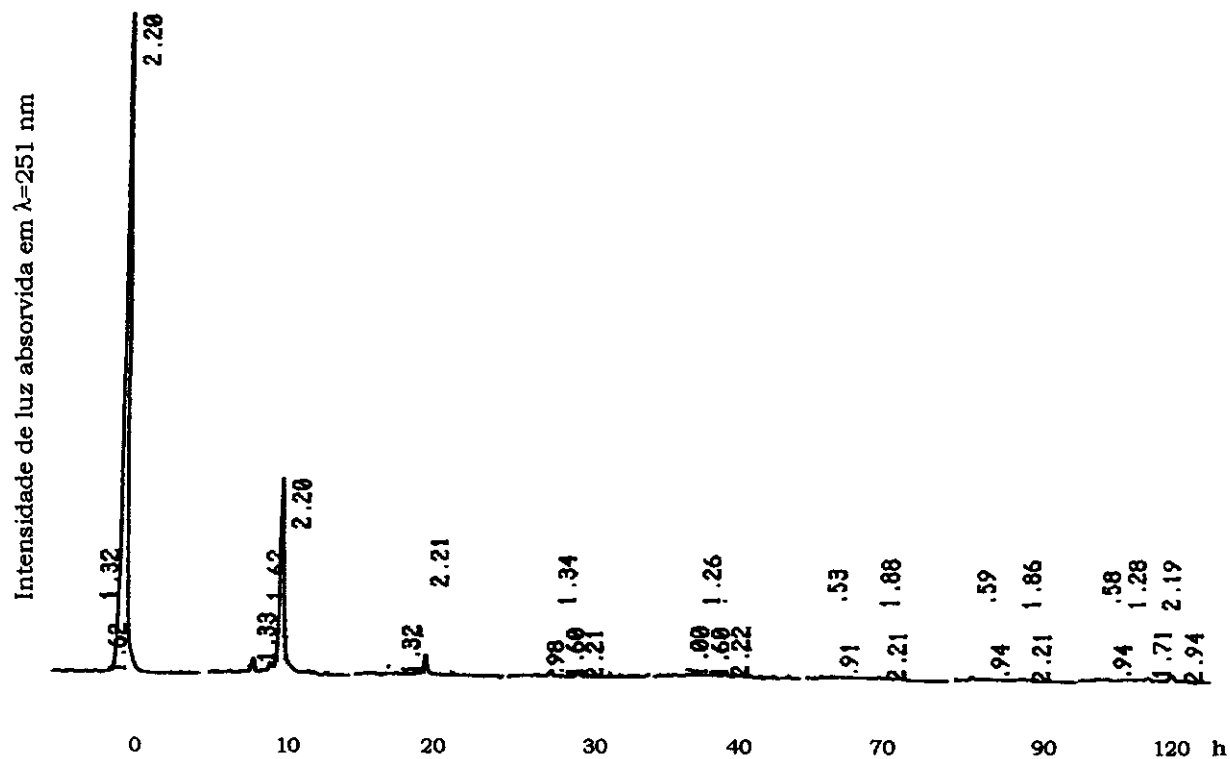


Figura XV: Cromatograma de extratos de solo contaminado com Diuron e submetido a tratamento $\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ e sol em diferentes tempos.

A concentração dos extratos é determinada pela curva analítica e a taxa de degradação é expressa por C_0/C_t , onde C_0 corresponde à concentração de contaminante no solo antes deste ser submetido à iluminação e C_t é a concentração de contaminante correspondente ao tempo t de iluminação. Os gráficos de $(t \times C_t/C_0)$ para cada experimento descrevem o comportamento cinético da degradação dos pesticidas nos solos.

Os resultados obtidos, demonstram claramente o efeito catalítico na fotodestruição dos três pesticidas testados (Figuras XVI, XVII e XVIII). A degradação destes, na presença de TiO_2 segue uma cinética de primeira ordem, com $t_{1/2}$ de 10, 20 e 30 h para o Diuron Nortox®, o 2,4-D (Tordon®) e o Pentaclorofenol (PCP), respectivamente. Na ausência do catalisador foi observado um comportamento cinético de ordem zero para o Diuron com 20% de degradação após 140 h de irradiação e de pseudo primeira ordem para PCP e o 2,4-D, com degradação de 20% e 30% ao final de 140 h e 120 h de irradiação, respectivamente. Este decaimento na concentração dos pesticidas, na ausência do TiO_2 , pode se dever a perdas por evaporação, fotólise ou biodegradação.

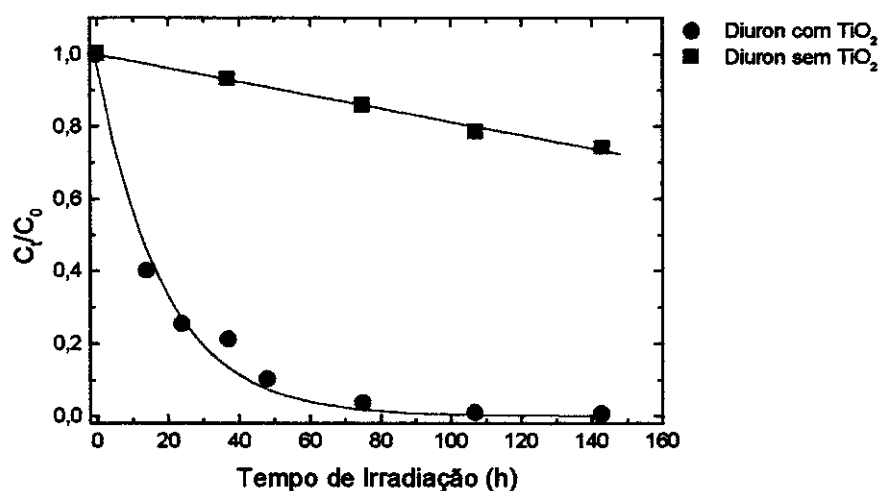


Figura XVI: Fotodegradação de Diuron em areia na presença e na ausência de 1% de TiO_2 incorporado.

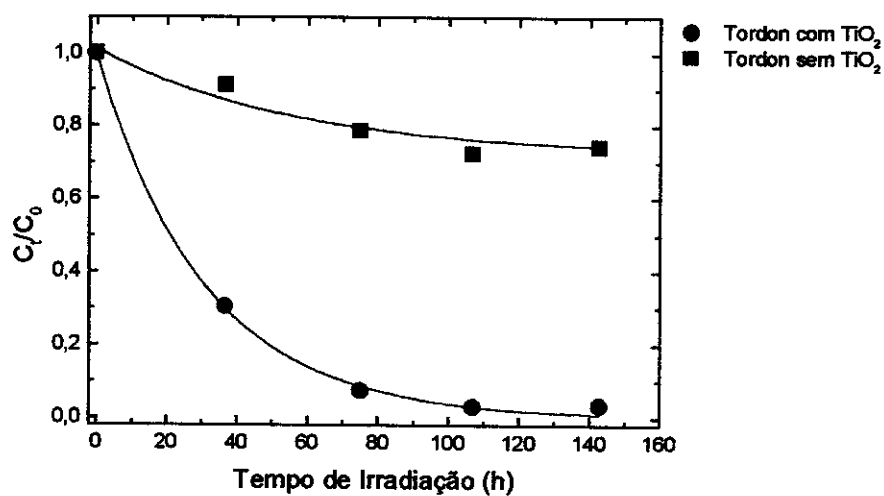


Figura XVII: Fotodegradação de Tordon® em areia na presença e na ausência de 1% de TiO_2 incorporado

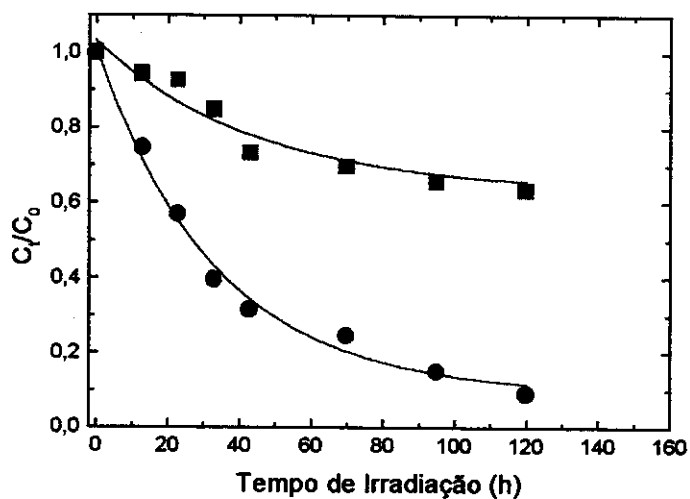


Figura XVIII: Fotodegradação do PCP em areia na presença e na ausência de 1% de TiO_2 incorporado.

3.1.1) Influência das Concentrações de TiO_2 e Contaminante

Foi constatado que na faixa de 0,1% a 2% (m/m) de TiO_2 incorporado ao solo não ocorrem modificações significativas na cinética de degradação do Diuron, embora a concentração de 1% de TiO_2 pareça ter um desempenho ligeiramente superior, apresentando $t_{1/2} \approx 14$ h enquanto que as demais apresentam $t_{1/2} \approx 17$ h (Figura XIX). Portanto, todos os demais experimentos a partir de então, serão realizados com 1% de semiconductor incorporado ao solo.

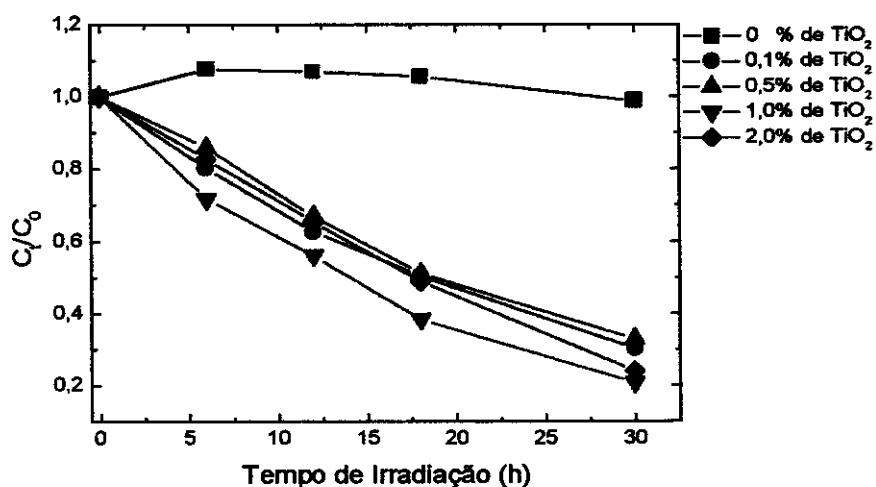


Figura XIX: Influência da quantidade do catalisador incorporado nas taxas de fotodegradação do Diuron.

Na Figura XX pode ser constatado que na faixa de 10 a 100 mg.kg^{-1} de Diuron, também não ocorrem alterações no comportamento cinético da fotodegradação, apresentando $t_{1/2}$ de aproximadamente 10 h, com 1% de TiO_2 incorporado.

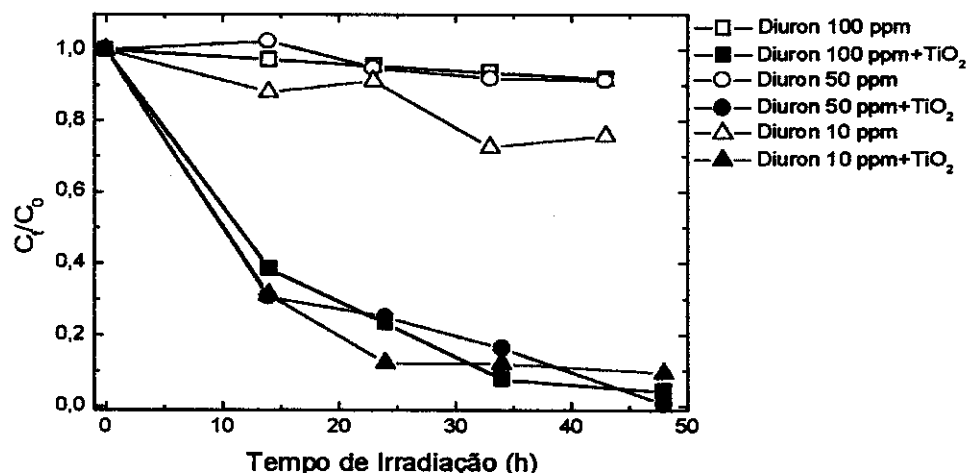


Figura XX: Influência da concentração do contaminante Diuron nas taxas de fotodegradação de Diuron.

3.1.2) Influência da Umidade e do pH na Fotocatálise

Acredita-se que a umidade desempenhe papel fundamental na fotocatálise, podendo gerar radicais $\bullet\text{OH}$ pela oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador através de reações na lacuna. Além disso, a água pode fornecer o meio para que as moléculas orgânicas sejam transferidas do solo para a superfície do TiO_2 .

O pH pode afetar a fotocatálise, modificando a distribuição das cargas superficiais do semicondutor e dos compostos orgânicos presentes no meio. Entretanto, a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não modificou significativamente o processo de fotodegradação, como pode ser visto na Figura XXI. Por outro lado, o aumento de umidade demonstrou ter papel efetivo neste processo, duplicando a velocidade de degradação, sendo que para o Diuron o tempo de meia-vida passou de 20 h para cerca de 5 h. Nenhuma degradação foi observada na ausência do TiO_2 .

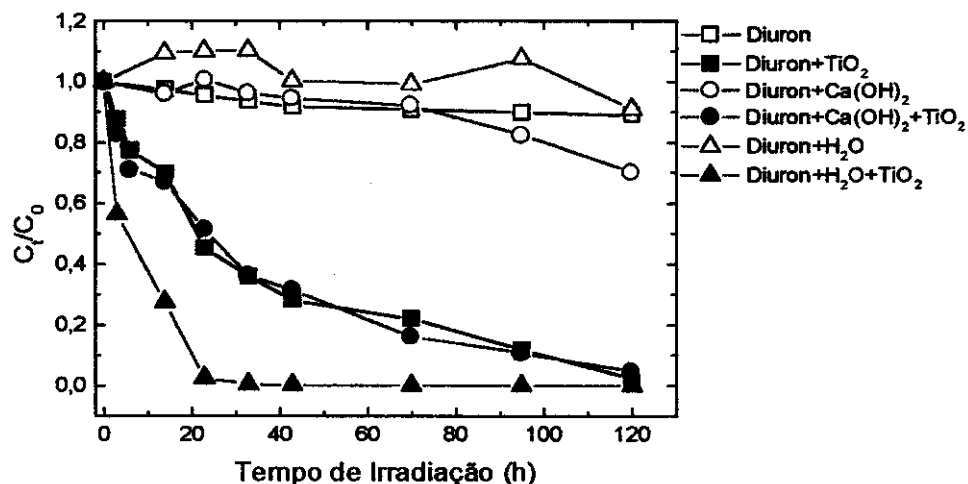


Figura XXI: Influência da adição de 10% de umidade e de Ca(OH)_2 nas taxas de fotodegradação do Diuron com e sem 1% de TiO_2 incorporado.

Para o Tordon®, o aumento na velocidade de degradação com a adição de água foi ainda maior, passando de um tempo de meia-vida de aproximadamente 35 h para menos de 5 h (Figura XXII). O Tordon® possui $t_{1/2}$ maior que o Diuron na presença do catalisador sem a adição de água. Entretanto, na ausência de qualquer tratamento, observa-se uma redução de cerca de 40% na concentração de Tordon® ao final de 140 h, indicando que este é mais susceptível à dissipação decorrente de fatores como volatilização, fotólise ou biodegradação comparado ao Diuron.

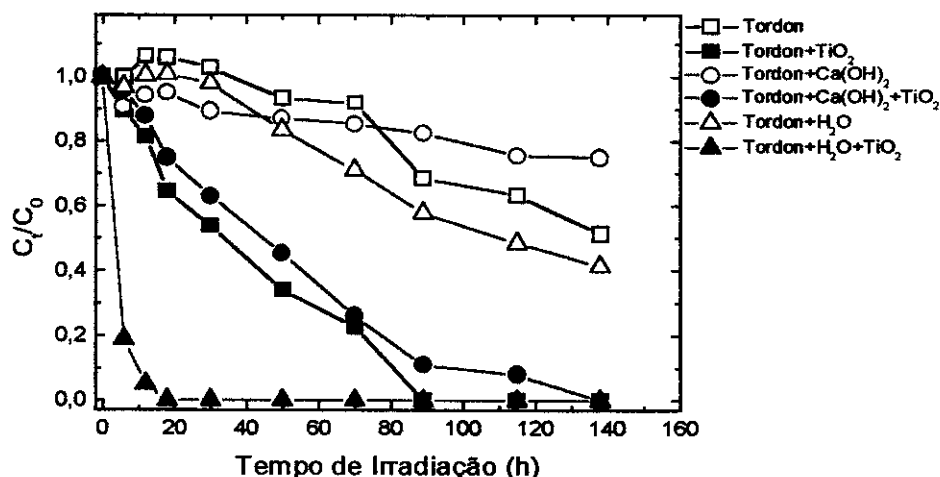


Figura XXII: Influência da adição de 10% de umidade e de Ca(OH)_2 nas taxas de fotodegradação do Tordon® com e sem TiO_2 incorporado.

3.1.3) Utilização de Reator com Luz Negra na Fotocatálise

Comparando os gráficos das Figuras XXI e XXIII, pode ser observado que a luz solar se apresentou significativamente mais eficiente na fotodegradação catalítica do Diuron que a luz negra, pois o $t_{1/2}$ do composto aumentou de 10 h com luz solar para cerca de 30 h utilizando a luz negra. Portanto, os demais experimentos de fotocatálise serão realizados utilizando somente a luz solar.

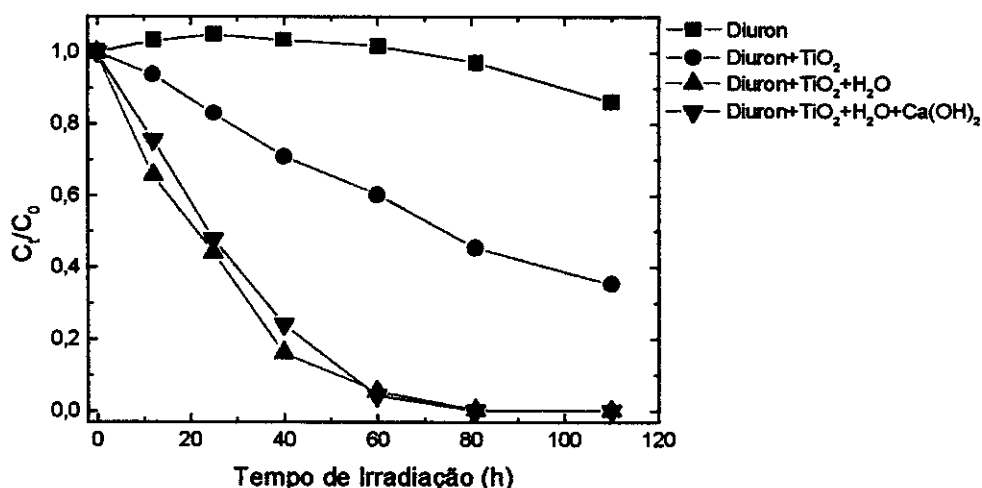


Figura XXIII: Fotodegradação do Diuron com 1% (m/m) TiO_2 com 10% (m/m) umidade e Ca(OH)_2 utilizando luz negra.

3.1.4) Influência das Estações do Ano

Uma vez concluído que a luz solar é mais eficiente na fotodegradação catalítica dos pesticidas, os gráficos das Figuras XXIV e XXV foram feitos para avaliar-se como as estações do ano poderiam influenciar na eficiência do tratamento, sendo que seus valores são médias de medidas realizadas em diversos dias no decorrer das estações. Embora a região de Campinas (22° S e 47° W), onde o experimento foi realizado, não possua as quatro estações do ano estritamente definidas, é possível observar claramente a variação nas velocidades de degradação dos compostos em cada estação, o que era esperado devido à diferença no ângulo de incidência das radiações solares sobre o solo contaminado nos diferentes períodos do ano. Provavelmente, estas diferenças se acentuem em países que apresentem as estações mais bem definidas. Entretanto, pode ser observado que ocorre uma grande concordância entre os dois gráficos, pois a intensidade máxima de luz incidente no verão, medida $\lambda=365\text{ nm}$, é cerca de 2,5 vezes maior que no inverno ($I_{\text{máx. Inverno}} \cong 1,10\text{ mW.cm}^{-2}$ e $I_{\text{máx. Verão}} \cong 2,8\text{ mW.cm}^{-2}$) e o $t_{1/2}$ do Diuron no inverno é de cerca de 28 horas e no verão de cerca de 10 horas.

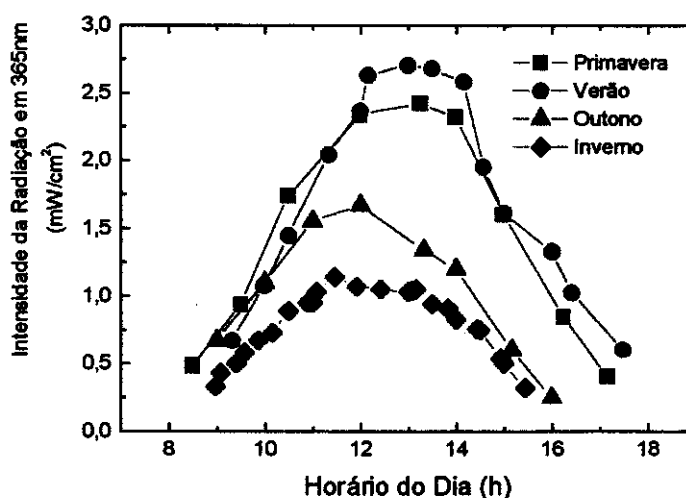


Figura XXIV: Variação de intensidade de luz solar incidente no decorrer de um dia em diferentes estações do ano.

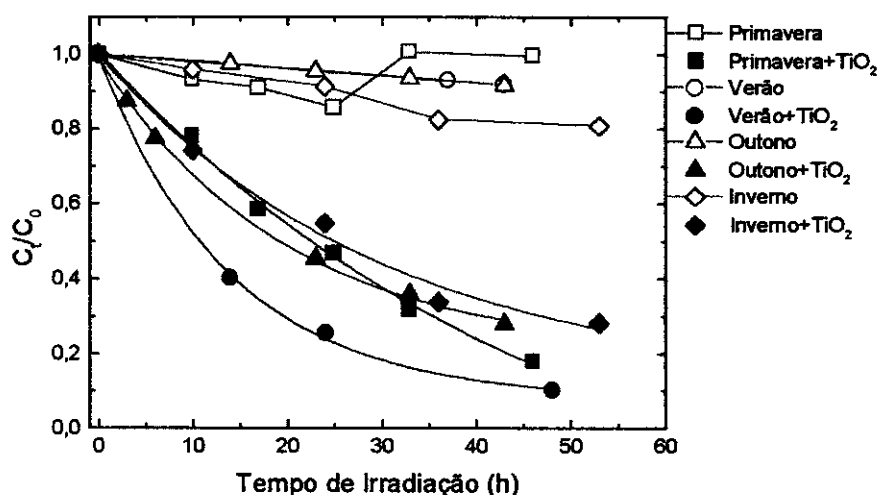


Figura XXV: Influência das estações do ano nas taxas de fotodegradação catalítica do Diuron

3.1.5) Influência da Profundidade do Solo na Fotodegradação do Diuron

A Figura XXVI mostra que o tratamento fotocatalítico é muito eficiente na camada superficial do solo. Entretanto, a partir de 4 cm de profundidade verifica-se que ocorre uma inibição quase total na degradação do Diuron. O simples ato de revolver o solo pode melhorar consideravelmente o desempenho do tratamento, pois, além de trazer à superfície solos localizados em camadas inferiores, reduz sua compactação permitindo que a luz penetre mais facilmente através do mesmo. Em condições reais de campo, o gradeamento regular do solo seria uma forma de fazer com que o tratamento pudesse obter maior eficiência. Esta degradação superficial já era esperada, uma vez que a eficiência do tratamento depende diretamente da penetração da luz no meio, razão pela qual a fotocatalise tem sido pouco estudada no tratamento de matrizes sólidas.

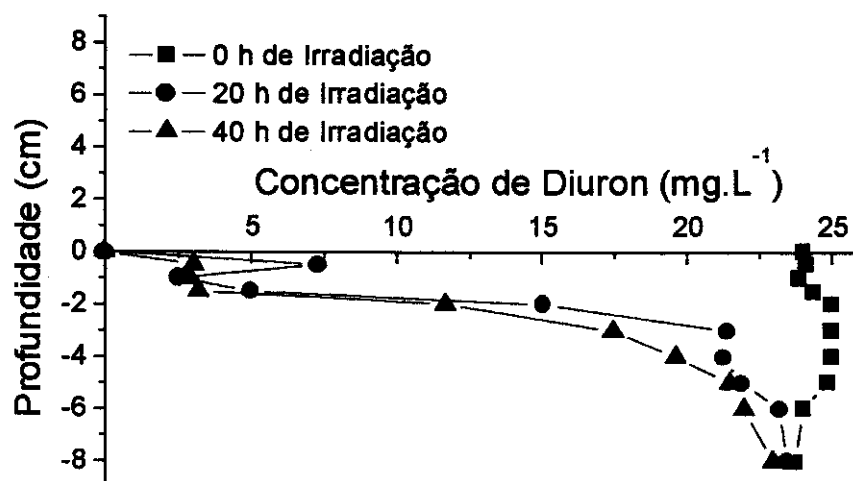


Figura XXVI: Influência da penetração da luz na fotodegradação catalítica do Diuron na presença de 1% (m/m) TiO₂, 10% (m/m) H₂O.

Entretanto, é conhecido o fato de que grande parte dos organoclorados possui baixa solubilidade em água e pouca mobilidade no solo, apresentando um tempo de residência relativamente alto na superfície em casos de derrames ou vazamentos. Este tempo é suficiente para que o composto seja degradado se o tratamento for suficientemente rápido. No caso, o que ocorre é uma competição entre a velocidade de permeação do contaminante e a velocidade de degradação do mesmo. Portanto, o aumento na velocidade de degradação, pode evitar que os pesticidas atinjam maiores profundidades, colocando em risco os lençóis d' água subterrâneos.

3.1.6) Identificação de Intermediários da Fotodegradação do Diuron

Na análise por GC-MS, foram identificados dois intermediários após 20 h de irradiação (Figura XXVII), com tempos de retenção cromatográfica de 12,051 min (intermediário I) e 13,866 min (intermediário II). No tempo de irradiação de 40 h (Figura XXVIII), o segundo pico não é mais detectado e o primeiro diminui significativamente, indicando que os intermediários continuam sendo degradados.

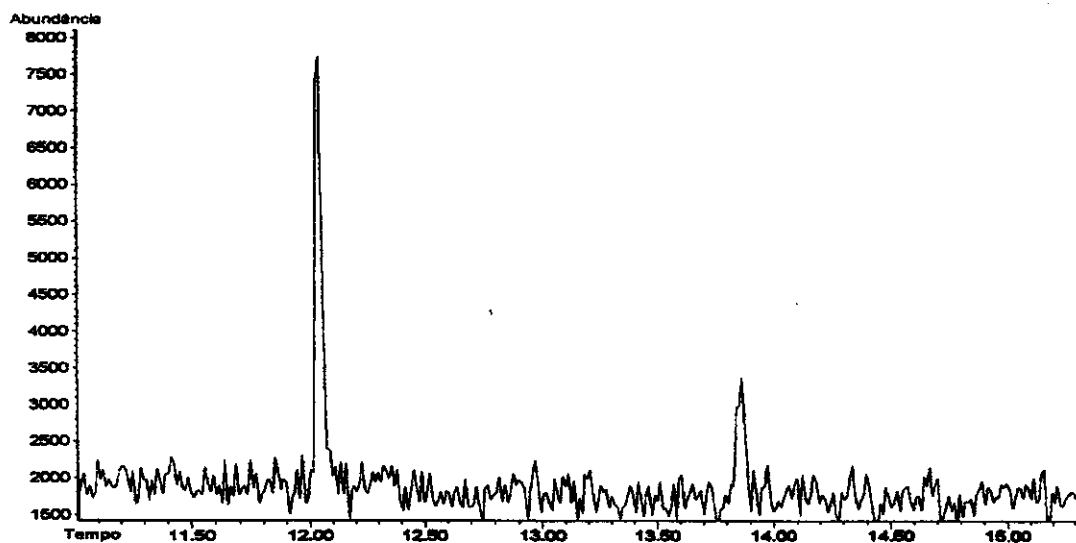


Figura XXVII: Cromatograma do extrato referente a 20 h de irradiação solar de solo contaminado com Diuron na presença de 1% (m/m) de TiO_2 e 10% (m/m) de água.

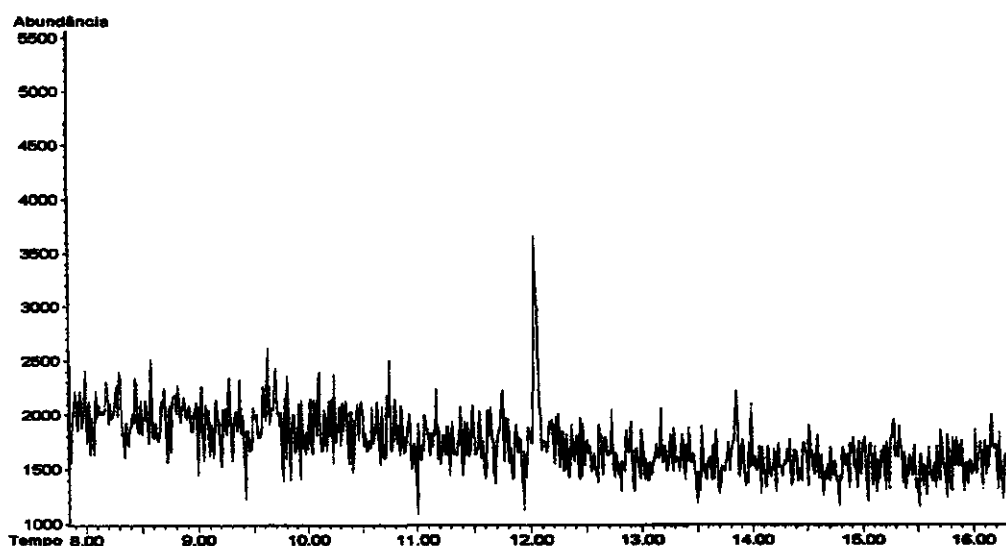


Figura XXVIII: Cromatograma do extrato referente a 40 h de irradiação solar do solo contaminado com Diuron na presença de 1% (m/m) de TiO_2 e 10% (m/m) de água.

A Figura XXIX corresponde aos espectros de massas dos intermediários I e II observados no cromatograma de 20 h de irradiação (Figura XXVII).

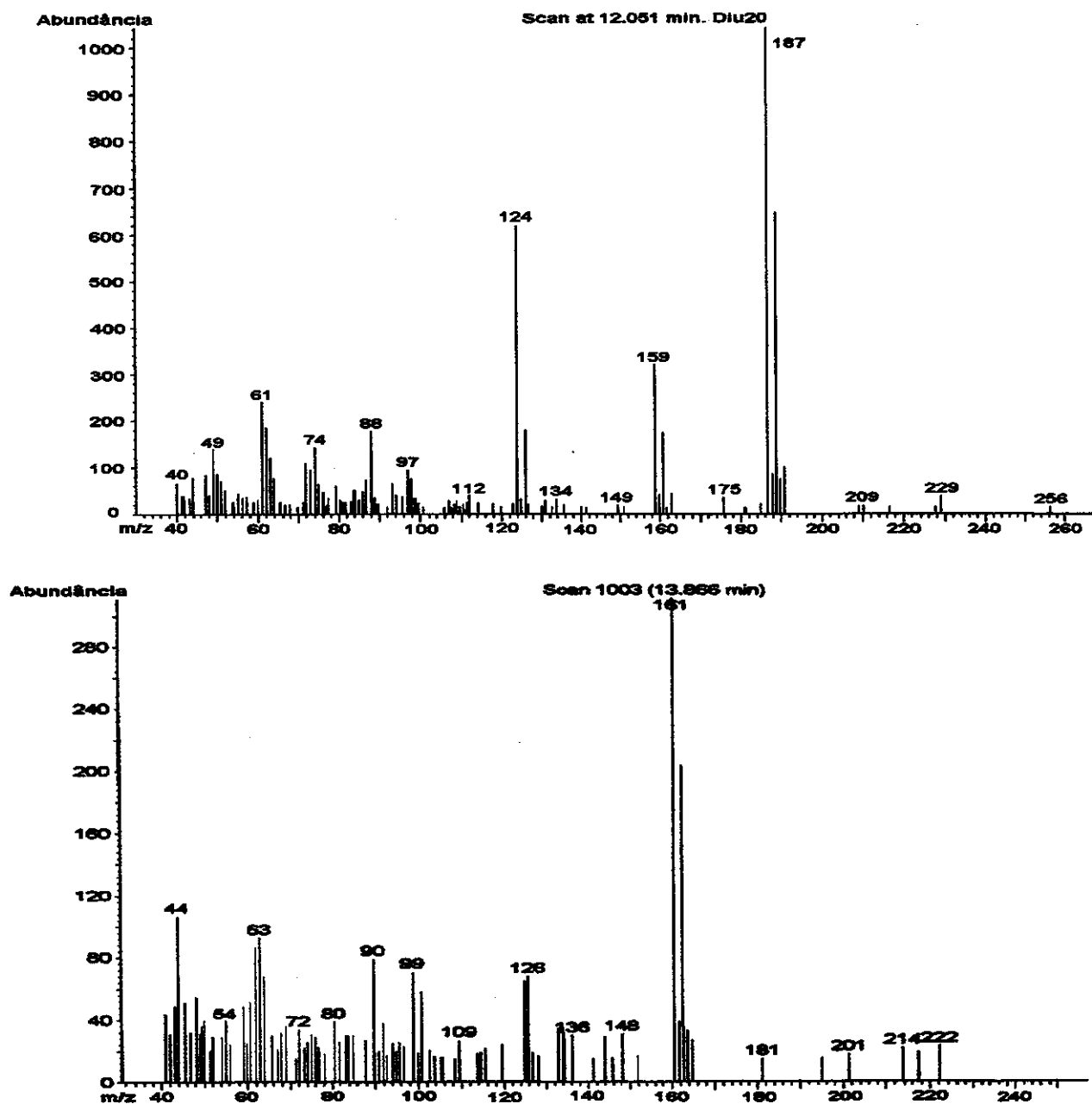


Figura XXIX: Espectro de massas dos dois intermediários da fotodegradação do Diuron observados após 20 h de tratamento.

Estes espectros foram comparados com espectros de bibliotecas (NIST, 1998) mostrados na Figura XXX e XXXI.

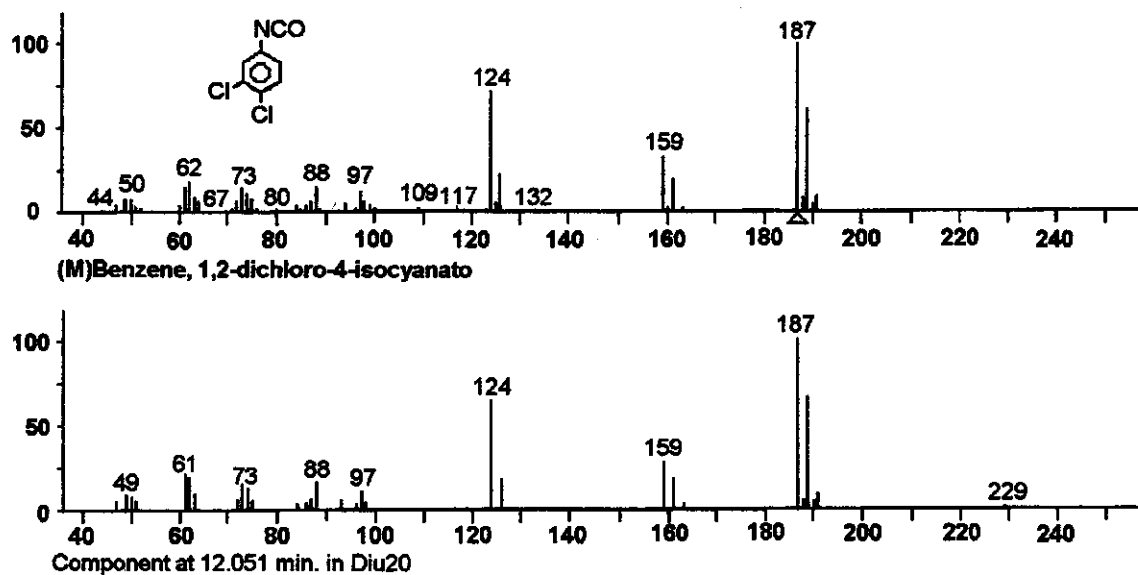


Figura XXX: Comparação entre o espectro do intermediário I e o espectro do 1,2-dicloro-4-isocianato.

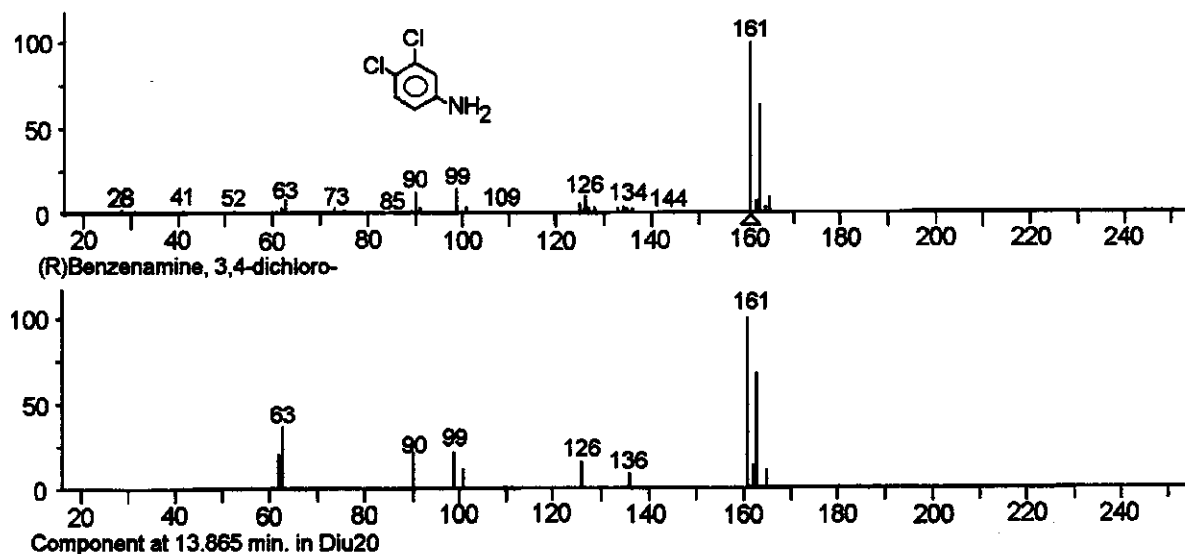


Figura XXXI: Comparação entre o espectro do intermediário II e do espectro do 3,4-dicloro benzenamina.

A formação destes dois intermediários na degradação do Diuron é coerente, pois em estudos de degradação de Monuron mediada pelo TiO_2 em meio aquoso, foram identificados compostos semelhantes a estes. O mecanismos de formação dos intermediários I e II são propostos na Figura XXXII, onde I corresponde ao composto 2 desta figura e II corresponde ao 6. As reações descritas abaixo, são hipotéticas, baseadas em investigações previamente realizadas com Monuron em sistemas em fase aquosa, devidamente adaptadas para o Diuron (Pramauro, 1993).

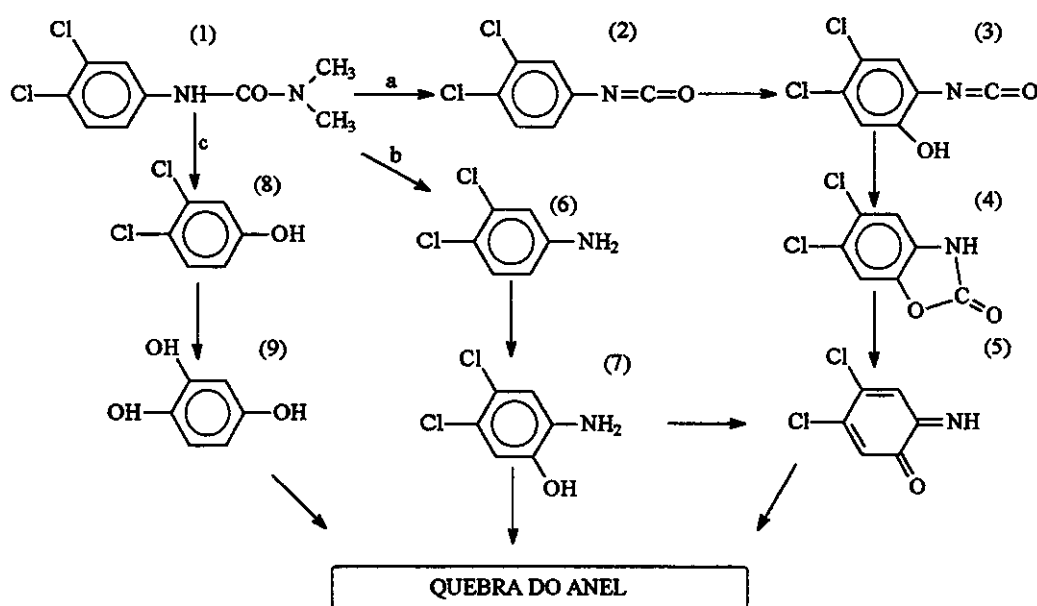


Figura XXXII: Possíveis rotas de degradação do Diuron mediadas por TiO_2 e luz solar no solo.

O composto 2 (1,2-dicloro 4-isocianato) tem sido relatado como sendo o principal intermediário da fotodegradação do Diuron, ao contrário da biorremediação onde o metabólito monitorado é o composto 6 (3,4-dicloro benzenamina). A rota principal (a) propõe uma reação desencadeada pelo ataque simultâneo de radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{H}$ em diferentes pontos da molécula do herbicida, gerando H_2O , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ e o composto (2). O composto (2) sofre oxidação devido ao ataque de *radicais $\bullet\text{OH}$, formando (3) seguindo-se uma isomerização e a transposição de um átomo de hidrogênio, formando (4). Este,

por sua vez, sofre hidrólise liberando CO_2 e formando o composto (5), não aromático e de menor estabilidade.

A 3,4-dicloroanilina (6), é uma impureza sintética do Diuron. Entretanto, tem sido constatado se tratar também de um produto da degradação do Diuron, pois a sua fotodegradação na presença de TiO_2 é muito rápida. Em 20 h de irradiação, este não deveria mais ser detectado a não ser que estejam ocorrendo simultaneamente reações de formação e degradação do mesmo. Uma vez formado, este composto pode sofrer hidroxilação gerando (7) seguido por oxidação, gerando o composto (5).

A rota c é puramente hipotética uma vez que o 3,4-diclorofenol não foi detectado no GC-MS, pois seria necessário realizar a derivatização do mesmo para convertê-lo em seu éster (mais volátil) e em análises no HPLC não foi detectado nenhum pico referente a este composto.

3.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton

Nos experimentos utilizando somente H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2+\text{TiO}_2$ para o Diuron (Figura XXXIII), a degradação obedece uma cinética de primeira ordem. Entretanto, os $t_{1/2}$ foram bem menores do que os obtidos nos experimentos utilizando somente o semiconductor, passando de cerca de 10 h para pouco mais de 20 min com a adição do H_2O_2 . Na ausência do semiconductor (H_2O_2 e sol) a velocidade de degradação diminui ligeiramente, com $t_{1/2}$ de aproximadamente 40 min.

Novamente, foi constatada a maior eficiência da luz solar frente à luz artificial, sendo que ao final de 120 min sob iluminação com luz negra, somente 30% do Diuron havia sido degradado.

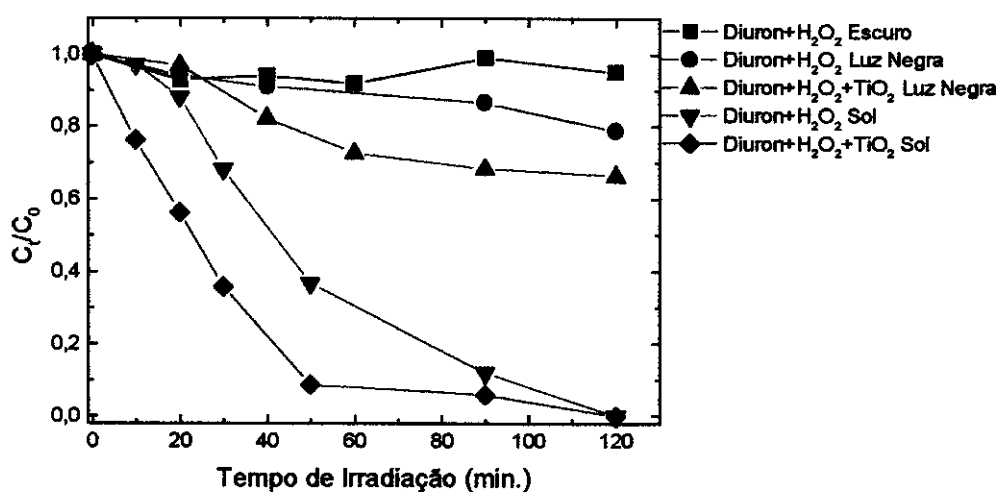


Figura XXXIII: Comparação entre as taxas de degradação de Diuron utilizando os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2+\text{TiO}_2$ com luz solar e luz negra.

Nos experimentos com Reagente de Fenton, não foi observado se o tratamento combinado utilizando Fenton+ TiO_2 teve maior eficiência que o utilizando somente Fenton (Figura XXXIV). O $t_{1/2}$ foi de, aproximadamente, 10 min utilizando luz solar e de 50 min com luz negra.

A inibição da degradação do Diuron com Fenton no escuro foi um fato inesperado. É provável que a degradação ocorra mais lentamente e no tempo do experimento (120 min) não tenha sido possível observá-la.

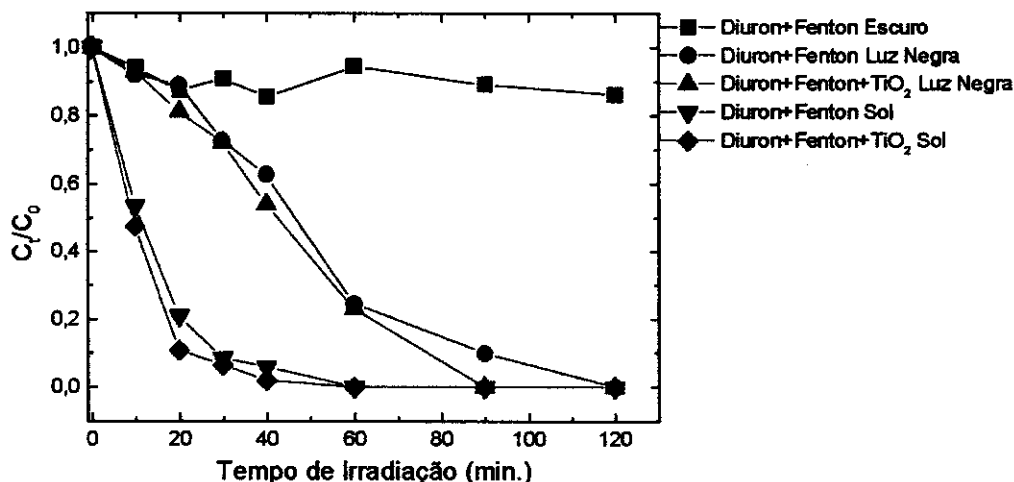


Figura XXXIV: Comparação entre as taxas de degradação de Diuron utilizando sistemas Fenton/Fenton+TiO₂ com luz solar e luz negra.

Segundo alguns experimentos realizados com fenol em meio líquido e gasoso no Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP, nos sistemas que utilizam o catalisador TiO₂, a degradação ocorre mais lentamente, mas de forma mais completa, ou seja, gerando menos intermediários e muitas vezes chegando a uma completa mineralização do composto. Este fato faz com que o tratamento combinado seja uma alternativa bastante atraente, pois poderia unir a rapidez da degradação por Fenton com a efetividade da fotodegradação catalítica.

No experimento utilizando H₂O₂ e H₂O₂ + TiO₂ com luz solar no tratamento de solo contaminado com Tordon®, a velocidade de degradação foi duas vezes maior do que a observada para o Diuron sob as mesmas condições, com $t_{1/2}$ de cerca de 10 min. Foi observada também a maior degradação no experimento com luz negra, apresentando $t_{1/2}$ de pouco mais de 20 min na presença e 60 min na ausência de TiO₂. Estes resultados podem ser observados na Figura XXXV.

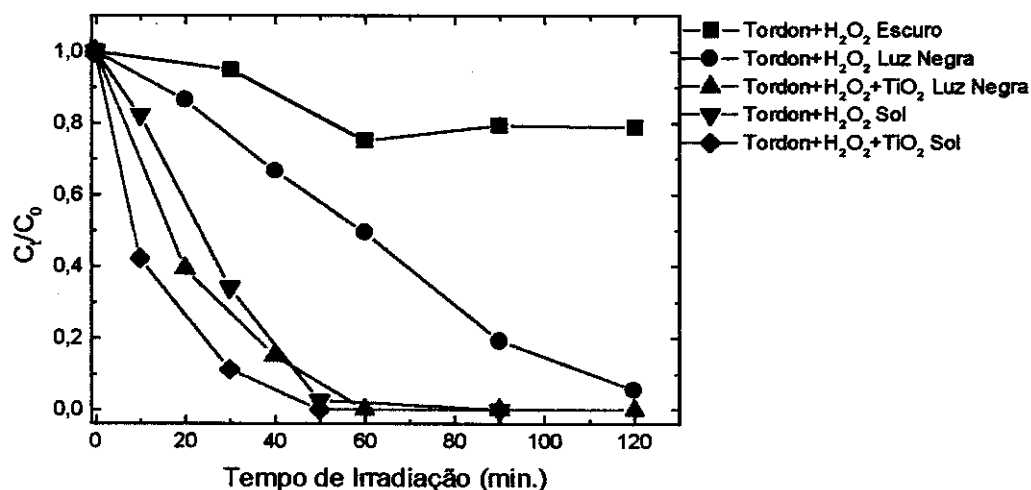


Figura XXXV: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Tordon® utilizando os sistemas H₂O₂/H₂O₂+TiO₂ com luz solar e luz negra.

Nos experimentos de Tordon® com Fenton, a degradação ocorre muito rapidamente, tornando impossível verificar diferenças no comportamento cinético entre os diversos tratamentos mostrados na Figura XXXVI ($t_{1/2} \leq 10$ min). Ao contrário do que ocorreu com Diuron, mesmo na ausência de luz, a rápida degradação do pesticida é observada ($t_{1/2} \approx 20$ min).

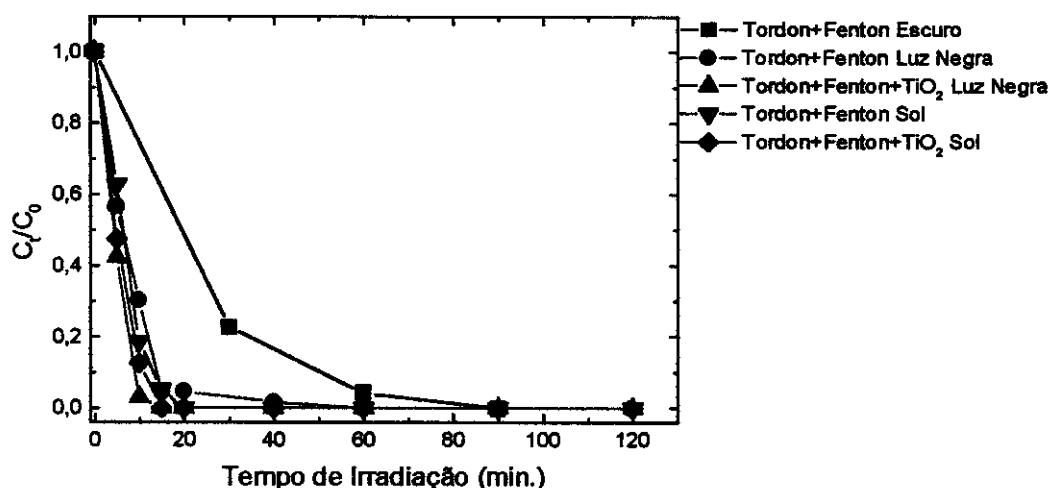


Figura XXXVI: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Tordon® utilizando os sistemas Fenton/Fenton+TiO₂ com luz solar e luz negra.

Nos experimentos utilizando H_2O_2 e $H_2O_2+TiO_2$ (Figura XXXVII), observa-se que a degradação do PCP ocorre mais lentamente que os pesticidas anteriores com $t_{1/2}$ de 30 min com $H_2O_2+TiO_2$ no sol e de 60 min sem o TiO_2 .

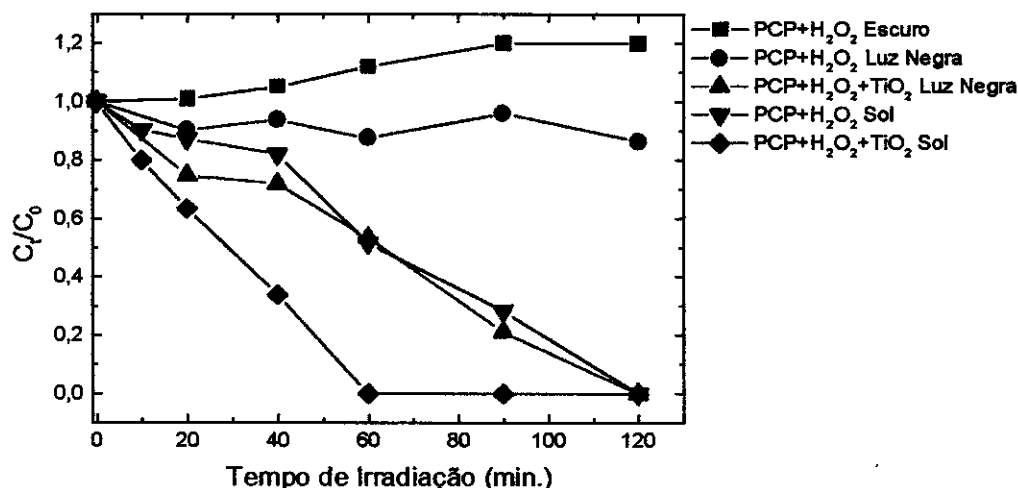


Figura XXXVII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de PCP utilizando os sistemas $H_2O_2/H_2O_2+TiO_2$ com luz solar e luz negra.

No experimento com Fenton (Figura XXXVIII), o comportamento de degradação se assemelha ao do Tordon®, pois as degradações ocorrem em tempos muito próximos e não é possível notar diferenças no comportamento entre os tratamentos aplicados, todos apresentando $t_{1/2}$ de cerca de 35 min. Na ausência de iluminação é observada a degradação ($t_{1/2}=90$ min) do contaminante, assim como no Tordon®.

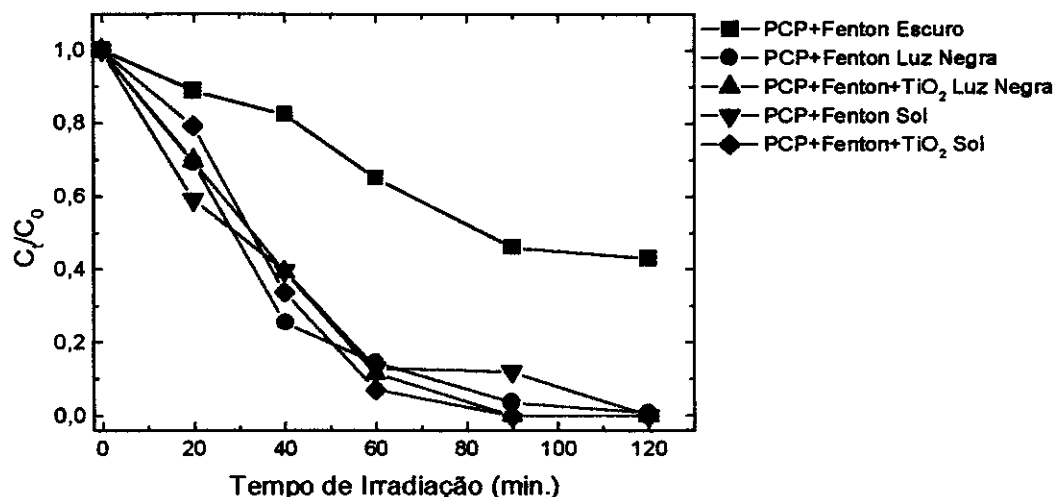


Figura XXXVIII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de PCP utilizando os sistemas Fenton/ Fenton+ TiO_2 com luz solar e luz negra.

4) AMOSTRA 2 - SOLO ARENOSO

4.1) Fotocatálise Utilizando Semicondutor TiO_2

Nos experimentos em solo arenoso utilizando TiO_2 , foi observado o mesmo comportamento de degradação que na areia, embora a degradação ocorra mais lentamente, com $t_{1/2} = 30$ h para o Diuron e $t_{1/2} = 20$ h para o Tordon®, na presença do catalisador e de umidade (Figuras XXXIX e XL). Na ausência da umidade o $t_{1/2}$ foi de 80 h para ambos pesticidas. Esta degradação mais lenta já era esperada, pois o solo é mais escuro que a areia, o que propicia a maior absorção de radiação, diminuindo a quantidade de luz disponível para promover as reações necessárias (oxireduções) para a destruição dos pesticidas. Além disso, a matéria orgânica presente no solo compete com o pesticida pelos radicais responsáveis pelas degradações, fazendo com que os mesmos sejam consumidos mais rapidamente. Provavelmente a fotodegradação em solos mais argilosos e com maior quantidade de matéria orgânica (solos mais escuros) seja ainda mais lenta.

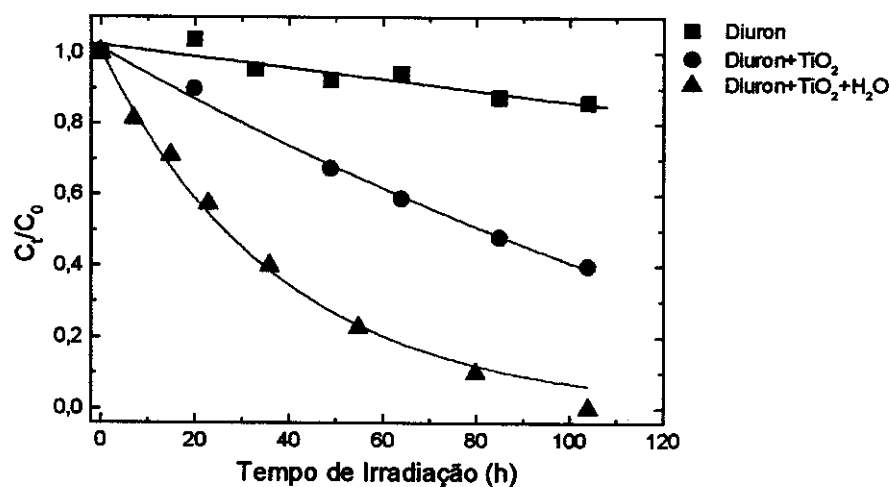


Figura XXXIX: Influência da adição de TiO_2 (1%) e umidade (10%) na fotodegradação do Diuron em solo arenoso.

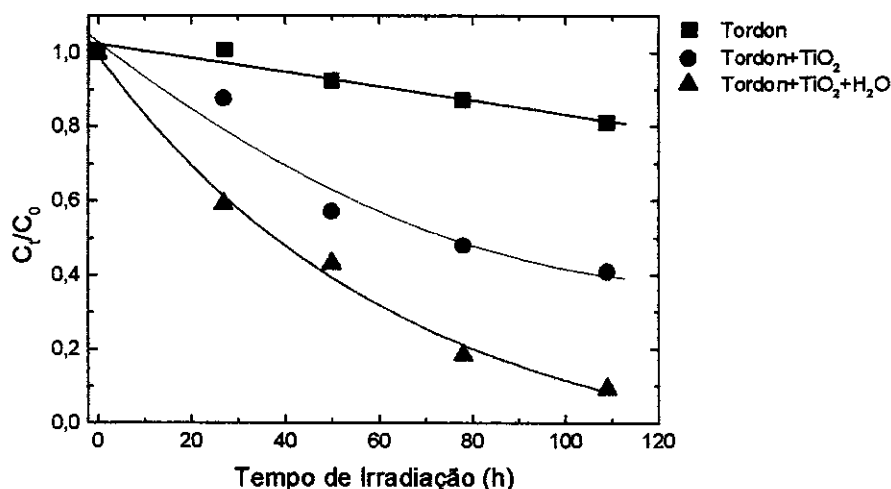


Figura XL: Influência da adição de TiO₂ (1%) e umidade (10%) na fotodegradação do Tordon® em solo arenoso.

4.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton

Nos experimentos nos quais se adicionam somente H₂O₂ e H₂O₂+TiO₂ ao solo (Figura XLI), foi verificado que após um período de rápida degradação (40 min) segue-se uma segunda fase onde não ocorre mais a degradação, restando um resíduo de 20% a 40% que permanece inalterado no solo entre 40 e 120 min (período de duração do experimento). Este comportamento indica que todos os radicais gerados pela decomposição do H₂O₂ adicionado, foram consumidos na degradação do pesticida e da matéria orgânica presente no solo, após transcorridos 40 min.

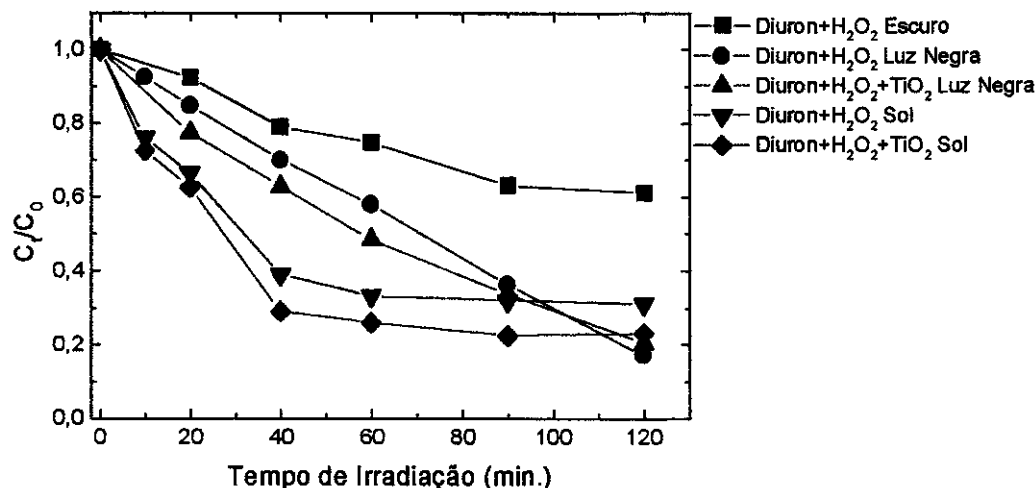


Figura XLII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Diuron utilizando os sistemas H₂O₂/H₂O₂+TiO₂ com luz solar e luz negra.

Nos experimentos com Reagente de Fenton (Figura XLII), não foi verificada a formação de resíduo algum, mas sim uma grande eficiência na degradação do Diuron, com $t_{1/2}$ variando de 5 a 15 min e com 100% de degradação mesmo na ausência de iluminação com $t_{1/2}$ de aproximadamente 30 min. A ausência do resíduo, provavelmente se deve a maior eficiência na geração de radicais $\bullet$ OH propiciada pelo Reagente de Fenton, comparado ao H₂O₂ sozinho.

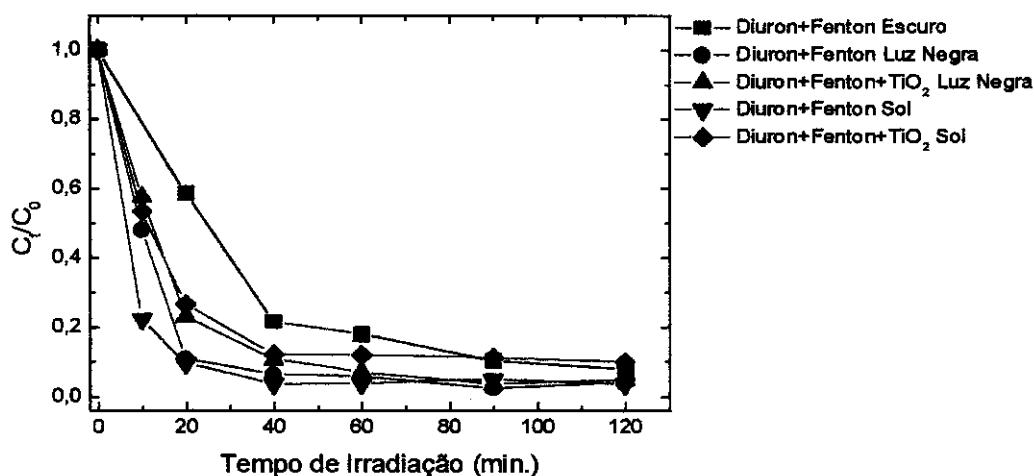


Figura XLII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Diuron utilizando os sistemas Fenton/Fenton+TiO₂ com luz solar e luz negra.

Para o Tordon®, com a adição de somente H_2O_2 (Figura XLIII) foi observado um comportamento semelhante ao apresentado pelo Diuron, com $t_{1/2}$ de cerca de 30 min e formação do resíduo persistente de 20 a 40% ao final do tratamento. Com a adição de Fenton, novamente, não foi observada a formação de resíduo (Figura XLIV) com $t_{1/2}$ de 10 à 20 min.

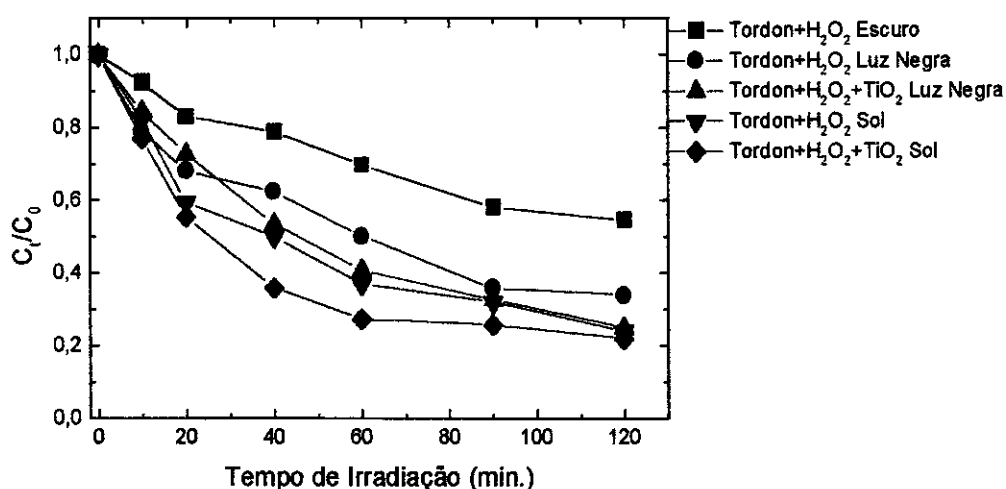


Figura XLIII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Tordon® utilizando os sistemas $H_2O_2/H_2O_2+TiO_2$ com luz solar e luz negra.

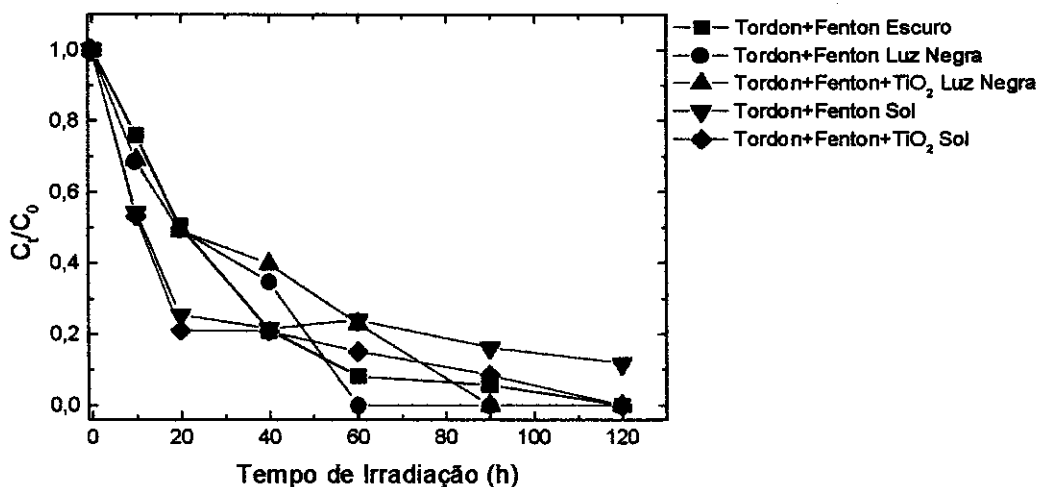


Figura XLIV: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Tordon® utilizando os sistemas Fenton/ Fenton+TiO₂ com luz solar e luz negra.

Para verificar se o resíduo remanescente no solo arenoso era decorrente do consumo total dos radicais gerados no tratamento, realizou-se um experimento, no qual foram adicionadas maiores quantidades de H_2O_2 ao solo.

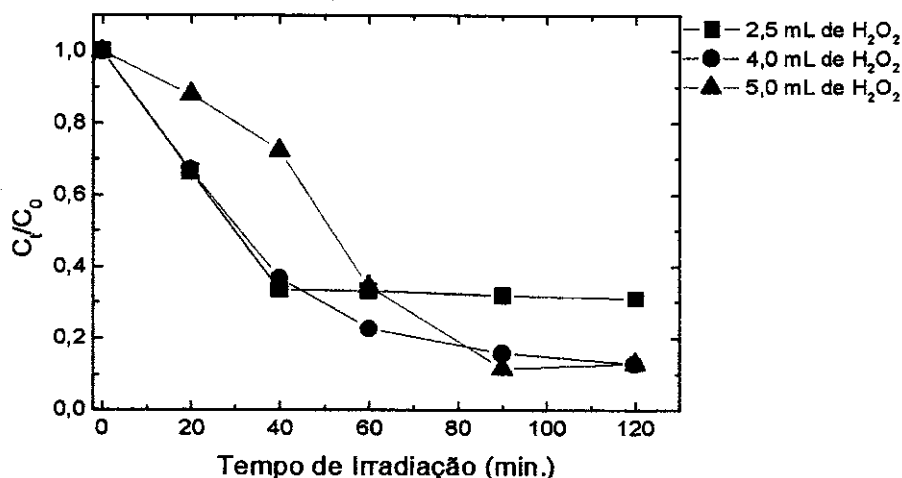


Figura XLV: Influência da quantidade de H_2O_2 adicionada na degradação de Diuron em solo arenoso.

Foi constatado que esta adição diminui a concentração residual do Diuron, passando de cerca de 30 % para 10 %, sendo que a degradação permanece ocorrendo por um período maior que 40 min. Entretanto, a eliminação total do resíduo não foi observada. É possível que este resíduo seja decorrente de parte do herbicida que fica retido no material coloidal do solo ou preso física ou quimicamente à matéria orgânica e de alguma forma se encontre menos disponível ou acessível à degradação.

5) AMOSTRA 3 - SOLO ARGILOSO I (1,6% M.O.)

5.1) Fotocatálise Utilizando Semicondutor TiO_2

Ao contrário do que se previa, a fotodegradação catalítica do Diuron no solo argiloso, ocorreu quase da mesma forma que no solo arenoso (Figura XXXIX), apresentando $t_{1/2}$ de 30 h com adição de 10% (m/m) de umidade e 1% (m/m) de TiO_2 e $t_{1/2}$ de 90 h com adição somente de TiO_2 .

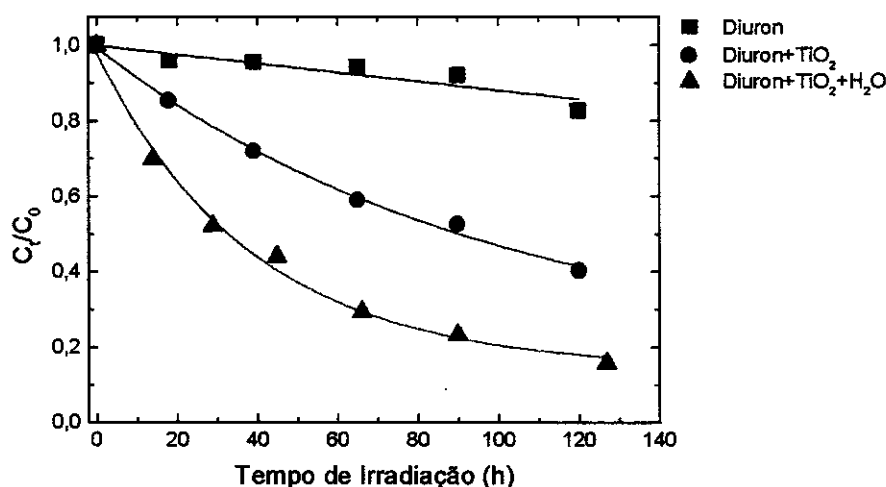


Figura XLVI: Influência da adição de TiO_2 (1%) e umidade (10%) na fotodegradação do Diuron em solo argiloso (1,6%).

No tratamento do Tordon® em solo argiloso (Figura XLVII), por outro lado, a degradação ocorre mais lentamente que no solo arenoso, sendo que ao final de 120 h de irradiação solar, apenas 50% do Tordon® havia sido degradado com a adição de TiO_2 e umidade e 30% com a adição de somente TiO_2 .

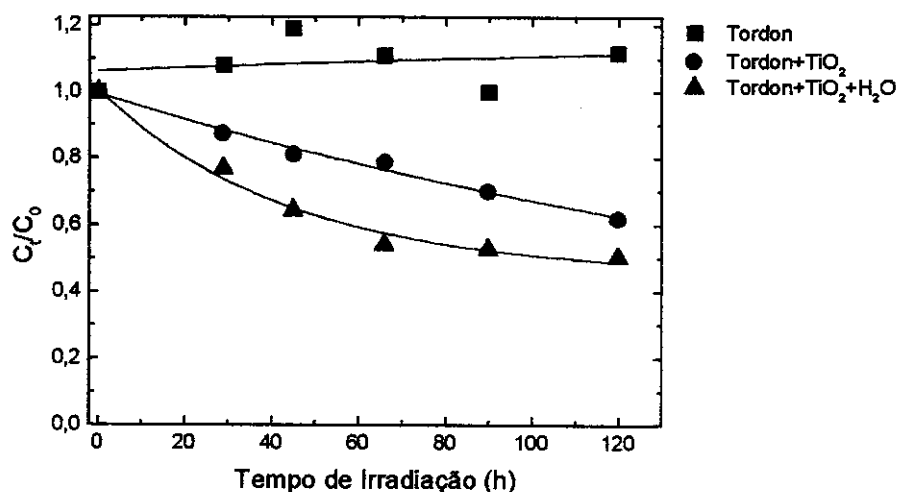


Figura XLVII: Influência da adição de TiO₂ (1%) e umidade (10%) na fotodegradação do Tordon® em solo argiloso (1,6%).

5.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton

No primeiro teste realizado com Reagente de Fenton em solo argiloso, não foi verificado nenhuma degradação do pesticida (Diuron), mesmo com a adição de maior quantidade de H₂O₂ (5,0 mL contra 2,5 mL na areia e solo arenoso).

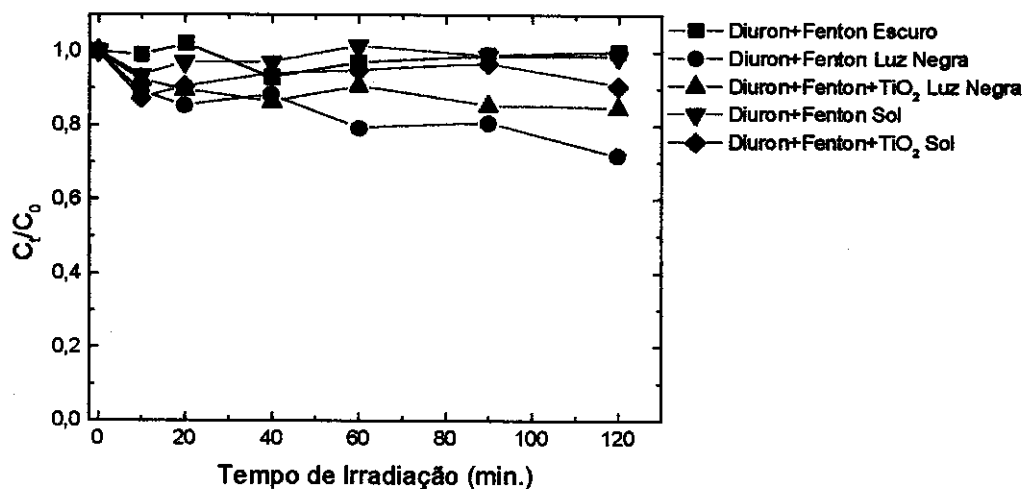


Figura XLVIII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Diuron utilizando os sistemas Fenton/Fenton+TiO₂ com luz solar e luz negra.

A principal hipótese para este comportamento é a de que os radicais gerados pela reação de Fenton sejam totalmente consumidos pela matéria orgânica presente em abundância neste solo (1,6%). Para comprovar isto, foram realizados testes utilizando um solo argiloso com menos matéria orgânica (0,3%) para verificar se o fator mais importante para a menor eficiência nos tratamentos é a coloração do solo ou a quantidade de matéria orgânica presente.

6) AMOSTRA 4 -SOLO ARGILOSO II (0,3% M.O.)

6.1) Fotocatálise Utilizando Semicondutor TiO_2

A fotodegradação catalítica do Diuron e do Tordon® no solo argiloso II com adição de umidade e TiO_2 , foi bastante eficiente, com $t_{1/2}$ de 10 e 20 h, respectivamente e com comportamento cinético semelhante àquela da areia. Na umidade natural do solo, a eficiência cai drasticamente, sendo que em 120 h de experimento, apenas 40% da concentração inicial dos herbicidas haviam desaparecido, como já havia sido observado no solo argiloso I e arenoso.

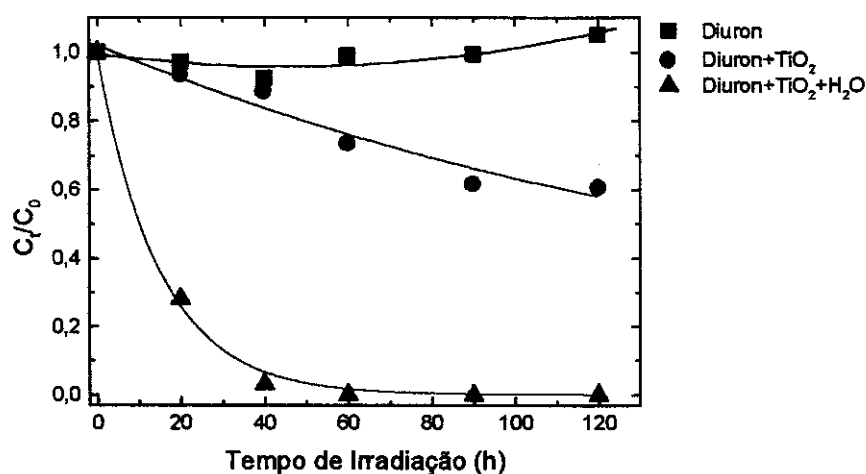


Figura XLIX: Influência da adição de TiO_2 (1%) e umidade (10%) na fotodegradação do Diuron em solo argiloso (0,3%).

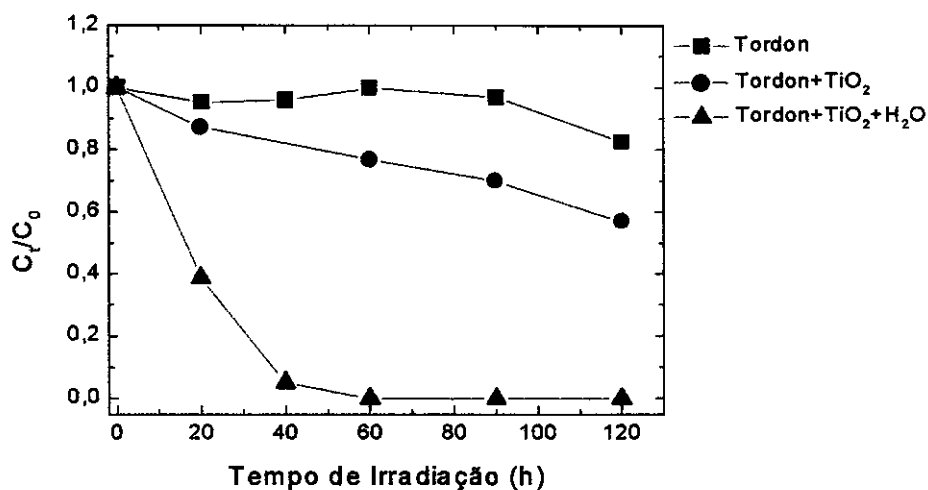


Figura L: Influência da adição de TiO_2 (1%) e umidade (10%) na fotodegradação do Tordon® em solo argiloso (0,3%).

6.2) Tratamento Utilizando Reagente de Fenton

Ao contrário do que ocorreu com o solo argiloso I, os tratamentos utilizando, tanto o H_2O_2 sozinho, como o Reagente de Fenton, demonstraram serem eficientes para o tratamento do solo argiloso II, o que comprova que a quantidade de matéria orgânica presente no solo e não a sua coloração é o principal limitante para a eficiência do método.

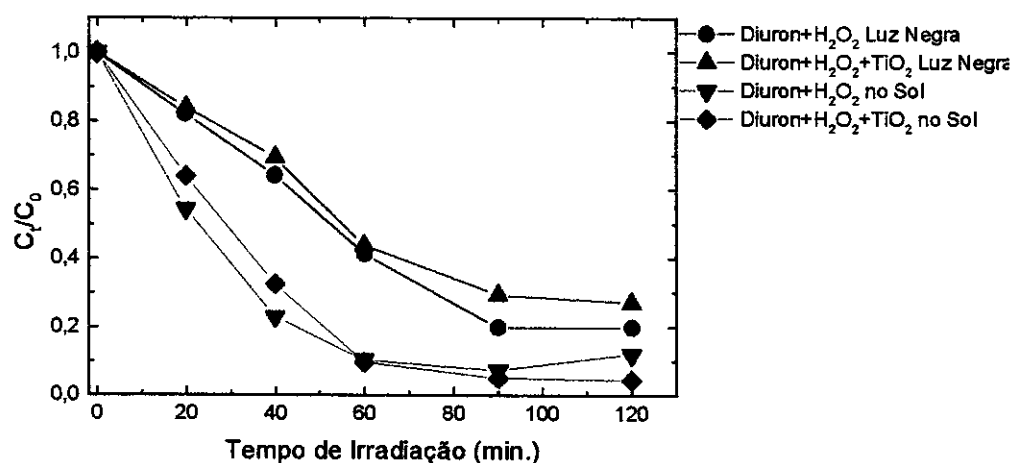


Figura LI: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Diuron utilizando os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2+\text{TiO}_2$ com luz solar e luz negra.

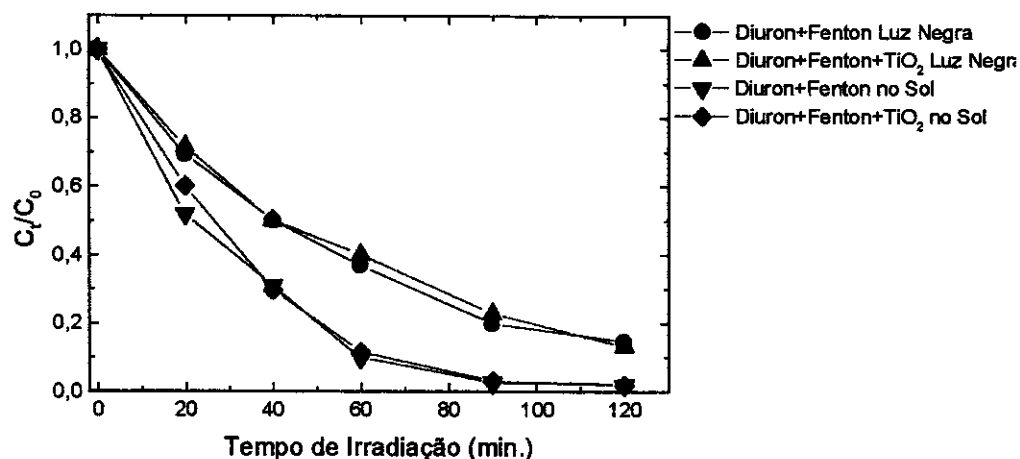
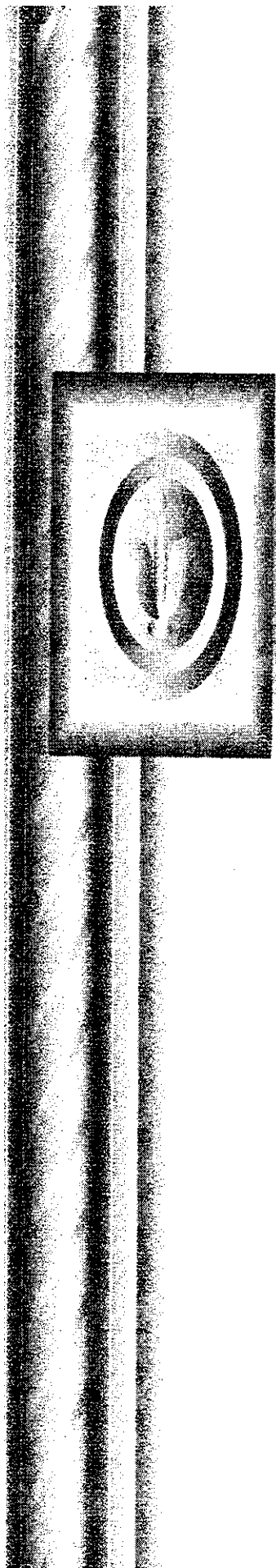


Figura LII: Comparação entre as taxas de fotodegradação de Diuron utilizando os sistemas Fenton/Fenton+ TiO_2 com luz solar e luz negra.



CONCLUSÕES

A comunidade científica mundial tem manifestado, nos últimos anos, um grande interesse por estudos sobre as contaminações de solos nas regiões tropicais, visto que há uma grande carência de informações a este respeito comparativamente aos disponíveis nas regiões temperadas. Esta preocupação se deve ao fato de que os países destas regiões respondem por boa parte da produção mundial de alimentos, sendo que o Brasil ocupa atualmente o terceiro lugar dentre os maiores mercados consumidores de agroquímicos. Em virtude disso, o país tem sofrido grandes pressões no sentido de criar e implementar legislações para regulamentar a qualidade de solos bem como mecanismos que permitam evitar contaminações e remediar áreas previamente impactadas. Acredita-se que dentro de alguns anos estas leis entrarão em vigor e tudo leva a crer que no Brasil irá se adotar o modelo Holandês, devidamente adaptado às condições tropicais e aos produtos aqui consumidos.

A legislação Holandesa é reconhecidamente uma das mais rigorosas existentes. Portanto, serão necessários estudos para o desenvolvimento de métodos eficientes para obter a remediação das áreas contaminadas a custos acessíveis, cumprindo assim, os níveis de qualidade estipulados pela nova legislação. Embora a CETESB esteja apenas iniciando o levantamento das áreas possivelmente contaminadas no estado de São Paulo, é de conhecimento público a existência de um grande número de aterros e áreas industriais desativados com altos níveis de contaminação de solos, tais como o da Baixada Santista (PCP) e o da Cidade dos Meninos no Rio de Janeiro (BHC).

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada na descontaminação de efluentes líquidos e gasosos, com resultados bastante promissores. Entretanto, até o momento, ela tem sido pouco estudada no tratamento de matrizes sólidas, com exceção de alguns trabalhos nos quais se utilizam reatores contendo suspensões aquosas de solo contaminado e TiO_2 , sob constante agitação e iluminação artificial (Pelizzetti *et al.*, 1992). Não há relatos de utilização do semicondutor incorporado diretamente ao solo, possivelmente devido a dificuldade que a luz encontra em penetrar neste meio.

Na maioria das publicações existentes a preocupação com a contaminação de solos encontra-se vinculada ao risco dos lençóis freáticos serem também atingidos. Entretanto, a maior parte dos organoclorados mais tóxicos possui baixa mobilidade neste meio, devido ao seu caráter hidrofóbico e sua grande afinidade com a porção coloidal do solo, fazendo com que estes compostos tendam a permanecer na camada superficial do solo por um período relativamente longo, podendo contaminar vegetais, pastagens (carne e leite) e atingir corpos d'água superficiais através da sua lixiviação. Este fato demonstra a relevância em se estudar processos de descontaminação de solos, mesmo na superfície.

Embora a eficiência da fotocatalise heterogênea seja dependente da penetração da luz no meio, os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que a presença do TiO_2 acelera significativamente a degradação de pesticidas persistentes na camada superficial do solo. A umidade, a variação da intensidade luminosa nas diferentes estações do ano, bem como os tipos de solo e contaminante são fatores que influem diretamente na eficácia da remediação. O tratamento pode ser realizado *in situ*, ou seja, no próprio local onde ocorreu a contaminação, pois a sua maior eficiência foi obtida em experimentos utilizando luz solar, além disso, o catalisador TiO_2 não é tóxico, possui baixo custo, alta estabilidade ambiental, é pouco solúvel em água e, sob iluminação, pode reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, o que é muito interessante, visto que na maior parte das contaminações decorrentes de vazamentos, os compostos não se encontram na sua forma pura, mas sim em misturas extremamente complexas. O tratamento *in situ* permite, ainda que se dispense o transporte e/ou lavagem do solo com a utilização de grandes volumes de solventes e equipamentos especiais. A incorporação do semicondutor pode ser feita através de gradeamento do solo, utilizando tratores de forma semelhante à calagem.

Através da análise por GC-MS, podemos concluir que o tratamento gera intermediários menos recalcitrantes e que os mesmos continuam a ser degradados, sendo que há grande possibilidade de que ocorra a quebra do anel,

pois em análises por HPLC não foram observados outros compostos na faixa de comprimento de onda correspondente aos aromáticos. Assim, comprovou-se a grande eficiência do TiO_2 na destruição do Diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], sendo que este é um herbicida extremamente tóxico, cuja eficiência na mineralização, em tratamentos biológicos, não ultrapassa 4% no solo (Melo e Azevedo, 1997). Portanto, a fotocatalise se configura como uma opção extremamente promissora nesta área.

Nos experimentos realizados com o Reagente de Fenton, a degradação dos pesticidas estudados ocorre muito mais rapidamente do que na fotocatalise heterogênea. Entretanto, estas reações cessam em menos de 1 h (geração de $\bullet\text{OH}$), havendo grande probabilidade da permanência de muitos intermediários no solo. Por outro lado, nas reações mediadas por TiO_2 , a geração de radicais continua por um período mais prolongado, aumentando as chances de mineralização dos compostos.

A utilização dos processos combinados poderia aliar a velocidade da degradação utilizando Reagente de Fenton com a efetividade do TiO_2 .

Como mencionado anteriormente os custos do tratamento de solos são muito altos. Na Holanda, onde as tecnologias estão bastante desenvolvidas, existem empresas que tratam o solo, através de lavagem e extração com vapor, por preços que variam de \$170,00 à \$190,00 por tonelada de solo. Atualmente, o tratamento utilizando o TiO_2 P.A. 99% Anatase (P25-Degussa), teria um custo de aproximadamente \$200,00/ha de solo levando-se em consideração somente os custos do TiO_2 . Entretanto, como já mencionado, esta técnica de tratamento não necessita de equipamentos ou pessoal especializado para a sua aplicação, portanto os custos não excederiam muito o valor acima estimado.

A remediação de matrizes sólidas, tais como os solos contaminados com pesticidas, baseados em processos oxidativos avançados, surge como uma alternativa extremamente promissora, sobretudo para países tropicais, como o Brasil, onde a incidência de luz solar é alta durante praticamente o ano todo, configurando-se como uma importante fonte de energia, até então pouco aproveitada.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERICI, R. M. (1996), "Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea" - Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.
- AMBRIDGE, E.M. (1991), "Pesticides in the Tropics - Benefits and Hazards" in: *Chemistry, Agriculture and the Environment*, Inc. The Royal Society of Chemistry, Great Britain, U.K., p. 453-458.
- ANDERSON, J.M. e INGRAM, J.S.I. (1993), "Tropical Soil Biology and Fertility-A Handbook of Methods", authors Inc., N. Y., p. 234-247.
- ASGARI, N., SHARIF, F.A., ÖZDEN, M.Y. e ALAEDDINOGLU, N.G. (1994), "Bacterial Utilization of Purified Temik". *Process Biochem.*, 30(2):183-187.
- ATLAS, R.M. (1995), "Bioremediation". *Chem. & Eng. News*, 32-42.
- BECK, A.J., WILSON, S.C., ALCOCK, R.E. e JONES, K.C. (1995), "Kinetic Constraints on the Loss of Organic Chemicals from Contaminated Soils: Implications for Soil Quality Limits". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 25(1): 1-43.
- BERGSTRÖN, L. e STENSTRÖN, J. (1998), "Environmental Fate of Chemicals in Soil". *Ambio*, 27(1):16-23.
- BEVENUE, A. e BECKMAN, H. (1967), "Pentachlorophenol: A Discussion of its Properties and its Occurrence as a Residue in Human and Animals Tissues". *Residue Rev.*, 19:83-134.
- BRUNBACH, F.R. e REINEKE, W. (1995), "Degradation of Mixtures of Chloroaromatics Compounds in Soil Slurry by Mixed Cultures of Specialized Organisms". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43:529-533.

- BUEKENS, A. e HUANG, H. (1998), "Comparative Evaluation of Techniques for Controlling the Formation and Emission of Chlorinated Dioxins/Furans in Municipal Waste Incineration". *J. Hazard Mater.*, 62(1): 1-33.
- CASARINI, D.C.P. (1996), "Padrões de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas", in: Workshop sobre Biodegradação. Jaguariúna, p. 33-34.
- CAUX, P.-Y., KENT, R.A., BERGERON, V., FAN, G.T. e MACDONALD, D.D. (1995), "Environmental Fate and Effects of MCPA". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 25(4):313-379.
- COMEAU, Y., GREER, C.W. e SAMSON, R. (1993), "Role of Inoculum Preparation and Density on the Bioremediation of 2,4-D-contaminated Soil by Bioaugmentation". *App. Microbiol. Biotechnol.*, 38:681-687.
- DETRICK, R. S. (1977), "Pentachlorophenol: Possible Sources of Human Exposure". *Forest Prod. J.*, 27:13-16.
- DIVICENZO, J.P. e SPARKS, D. (1997), "Slow Sorption Kinetics of Pentachlorophenol on Soil: Concentration Effects". *Environ. Sci Technol.*, 31(4):977-983.
- EMBRAPA (1997), Comunicação pessoal com Dra. Rosa Frighetto.
- FIELD, J. A., MONOHAN, K. e REED, R. (1998), "Coupling Supercritical CO₂ and Subcritical (hot) Water for the Determination of Dacthal and its Methabolites in Soil". *Anal. Chem.*, 70(9):1956-1962.
- FILLION, J. e NOLAN, L. (1996), "SPE: An Effective Way to Clean up Pesticide Residues". *Today's Chem. Work.*, Sept. p.14-16.
- FOLHA DE SÃO PAULO (1997), "Saúde Terá de Banir o DDT em Três Anos". Folha de São Paulo, 25/02/97.

- FOULKES, D.M. (1991), "Agrochemicals in the Environment" in: *Chemistry Agriculture and the Environment*, Inc. The Royal Society of Chemistry. Great Britain, U.K., p. 3-9.
- FURTADO, M.R. (1998), "Maceió Remove Clorados do Solo". *Química e Deriv.*, Julho, p. 26-31.
- GALLOPIN, G.M., WINOGRAD, M. e GOMEZ, I. (1997), "Ambiente y Desarrollo en America Latina y el Caribe", in: Global Environmental Outlook-1, United Nations Environment Programme Global State of the Environment Report.
- GAO, J.P., MAGUHN, J., SPITZAUER, P. e KETTRUP, A. (1998), "Sorption of Pesticides in the Sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany) I: Equilibrium Assessments, Effect of Organic Carbon Content and pH". *Wat. Res.*, 32(5):1662-1672.
- GOEWIE, C.E. e HOGENDOORN, E.A. (1985), "Liquid Chromatographic Determination of the Herbicide Diuron and its Metabolite 3,4-Dichloroaniline in Asparagus", *Food Add. Contam.*, 2:217-220.
- GONZÁLEZ-PRADAS, E., VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M., FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., SOCÍAS-VICIANA, M. e UREÑA-AMATE, M.D. (1998), "Sorption and Leaching of Diuron on Natural and Peat-amended Calcareous Soil from Spain". *Wat. Res.*, 32(9):2814-2820.
- GULLETT, B.K. e LEMIEUX, P.M. (1994), "Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion". *Environ. Sci. Technol.*, 29(1):107-118.
- GRUNDI, C. (1997), "Obeying the Ground Rules". *Chem. Brit.*, February 1997, p. 33-37.

- HAIGH, S.D. (1995), "Fate and Effects of Synthetic Lubricants in Soil: Biodegradation Effects on Crops in Field Studies". *Sci. Tot. Environ.*, **168**:71-83.
- HOUOT, S., BENOIT, P., CHARNAY, M.P., BARRIUSO, E. (1997), "Experimental Techniques to Study the Fate of Organic Pollutants in Soils in Relation to their Interactions with Soil Organic Constituents". *Anal. Mag.*, 25(9-10):41-45.
- House of Commons Environment Select Committee (1990), First Report on Contaminated Land, House of Commons Paper 170, Her Majesty's Stationery Office, London.
- HUANG, C.P., DONG, C. e TANG, Z. (1993), "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment", *Waste Management*, **13**:361-377.
- KJELLER, L.O. e RAPPE, C. (1995), "Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for PCDD and PCDF, and Biphenyls in a Sediment Core from Baltic Proper", *Environ. Sci. Technol.*, **29**:346.
- KOUSTAS, R.N. e FISCHER, D. (1998), "Review of Separation Technologies for Treating Pesticide-Contaminated Soil". *J. Air & Waste Managen. Assoc.*, **48**:434-440.
- LARA, H.N. (coordenadora) (1983), "Relatório VII Encontro Nacional Analista de Resíduos de Pesticidas", Instituto Adolfo Lutz, São Paulo - SP., p. 2-3.
- LARTIGES, S.B. e GARRIGUES, P.P. (1995), "Degradation Kinetics of Organophosphorous and Organonitrogen Pesticides in Different Waters Under Various Environmental Conditions", *Environ. Sci. Technol.*, **29**:1246-1254.

- LAVONRETI, A. (1996), "Comportamento de Herbicidas no Meio Ambiente". in: Workshop sobre Biodegradação. Jaguariúna. p. 81-83.
- MASTEN, S.J. e DAVIES, S.H.R. (1997), "Efficacy of in-situ Ozonization for the Remediation of PAH Contaminated Soils", *J. Contam. Hydrol.*, 28(4):327-335.
- MAZZELIER, P., JIRKOVSKY, J. e BOLTE, M. (1997), "Degradation of Diuron Photoinduced by Iron (II) in Aqueous Solution", *Pest. Sci.*, **49**:259-267.
- MELO, I.S. e AZEVEDO, J.L. (1997), "Degradação de Pesticidas". Monteiro, R.T.R., Ed. EMBRAPA-CNPMA. Jaguariúna. p. 107.
- MILLER, C.M., VALENTINE, R.L., ROEHL, M.E. e ALVAREZ, P.J.J. (1996), "Chemical and Microbiological Assessment of Pendimethalin-Contaminated Soil After Treatment with Fenton's Reagent". *Water Res.*, 30(11):2579-2586.
- MINERO, C., CATOZZO, F., PELIZZETTI, E. (1992), "Role of Adsorption in Photocatalyzed Reactions of Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions". *Langmuir*, **8**:481-486.
- MORAES, S.G. (1995), "Fotodegradação de Compostos Organoclorados Aromáticos: Caracterização e Toxicidade de Intermediários"- Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP., p.22-24.
- MUSZKAT, L., BIR, L. e FEIGELSON, L. (1995), "Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides in Polluted Waters". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87**:85-88.
- NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. (1996), TiO₂-fixed-bed Reactor for Water Decontamination Using Solar Light. *Sol. Energy*, **56**:471-477.

- NOGUEIRA, R. F. P. (1997), "Desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados: Sistema Ferrioxalato/Luz Solar" - Projeto de Pós-doutorado, Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP, p. 4-6.
- OH, K.H. e TUOVINEN, O.H. (1994), "Microbiological Treatment of Fertilizer Solid Waste Material Containing Phenoxyalkanoic Herbicides 2,4-D and MCPP". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **61**:299-305.
- OVERCASH, M. (1996), "European Soil Remediation Research: 1992-1994". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26(4):337-368.
- PELIZZETTI, E., MINERO, C., CARLIN, V. e BORGARELLO, E. (1992), "Photocatalytic Soil Decontamination". *Chemosphere*, 25(3):343-351.
- PERCHERANCIER, J.P., CHAPELON, R. e POUYET, B. (1995), "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of Pesticides in Water: The case of Carbetamide". *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **87**:261-266.
- PIGNATELLO, J.J. e BAEHR, K. (1994), "Ferric Complexes as Catalysts for Fenton Degradation of 2,4-D and Metalochlor in Soil". *J. Environ. Qual.*, **23**:365-370.
- PRAMAURO, E. *et alii*. (1993), "Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous TiO₂ Dispersions". *Environ. Sci. Technol.*, 27(9):1790-1795.
- RACKE, K.D., SKIDMORE, M.W., HAMILTON, D.J., UNSWORTH, J.B., MIYAMOTO, J. e COHEN, S.Z. (1997), "Pesticide Fate in Tropical Soils". *Pure & Appl. Chem.*, 69(6):1349-1371.
- RAVILKUMAR, J. X., GUROL, M. D. (1994), "Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand". *Environ. Sci. Technol.*, 28(3):394-400.

- RODRIGUES, B.N. e ALMEIDA, F.S. (1995), "Guia de Herbicidas", Edição dos Autores, Londrina, p.153-164 e 229-240.
- SENESI, N.; Comunicação pessoal.
- SIGMA-ALDRICH (1993), Manual de Produtos.
- SMITH, A.E. (1992), "A Review of the Extraction of Herbicide Residues from Aged Saskatchewan Field Soils". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **46**:111-116.
- Soil Science Society of America (1987), "Glossary of Soil Science Terms". Madison-WI.
- SPACEK, W., BAUER, R. e HEISLER, G. (1995), "Heterogeneous and Homogeneous Wastewater Treatment- Comparison Between Photodegradation with TiO_2 and the Photo-Fenton Reaction". *Chemosphere*, 30(3):477-484.
- STELLFELD, A.M.C./Governo do Estado de São Paulo (1984), "Subsídios para Atualização de Defensivos Agrícolas no Brasil", **48**:117.
- SUN Y., PIGNATELLO, J.J. (1993), "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ". *Environ. Sci. Technol.*, 27(2):304-310.
- TEKEL, J., KOVACIKOVÁ, J. (1993), "Capillary GC with Nitrogen-Selective Detection for On Line Analysis of Substituted Anilines Formed from Phenylurea Herbicides", *J. High Res. Chrom.*, **16**:126-128.
- TENNAKONE, K. e KOTTEGODA, I.R.M. (1996), "Photocatalytic Mineralization of Paraquat Dissolved in Water by TiO_2 Supported in Polythene and Polypropylene Films". *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **93**:78-81.

The Royal Society of Chemistry (1987), "The Agrochemicals Handbook". London.

USEPA (a) Application Analysis Report. "BESCOP Soil Washing System for Lead Battery Site Treatment". EPA/540/ar-93/503. January 1995.

USEPA (b) Innovative Technology Evaluation Report. "Subsurface Volatilization and Ventilation System (SVVS)." EPA/540/R-94/529. August 1995.

USEPA (c) Innovative Technology Evaluation Report. "J. R. Simplot Ex-Situ Bioremediation Technology for Treatment of TNT-Contaminated Soils." EPA/540/R-95/529. September 1995.

WATANABE, M.E. (1997), "Phytoremediation on the Brink of Commercialization". *Environ. Sci. Technol.*, 31(4):182A-186A.

WATTS, R. J., UDELL, M.D., RAUCH, P.A. e LEUNG, S.W. (1990), "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils using Fenton's Reagent". *Haz. Wastes & Haz. Mat.*, 7(4):335-345.

WILSON, S.C. e JONES, K.C. (1993), "Bioremediation of Soil Contaminated with Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review". *Environ. Pol.*, **81**:229-249.