

IV-089 - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FENTON NA MINERALIZAÇÃO DA ATRAZINA EM ÁGUA

Edneia Santos de Oliveira Lourenço⁽¹⁾

Bacharel em Química, Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente pela Universidade Estadual do Oeste e Doutora em Agronomia pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Professora titular do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas Foz do Iguaçu-PR.

Élcio S. Klosowski⁽²⁾

Engenheiro Agrônomo pela Universidade Estadual de Maringá, mestrado em Agronomia (Física do Ambiente Agrícola) pela Universidade de São Paulo e doutorado em Agronomia (Energia na Agricultura) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Professor da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Marechal Cândido Rondon.

Soraya M. Palácio⁽³⁾

Graduação em Farmácia, mestrado em Química Aplicada (Agroquímica) e Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Professora Adjunto D da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Toledo.

Diego Ricieri Manenti⁽⁴⁾

In memoriam

Priscila Ferri Coldebella⁽⁵⁾

Graduação em Engenharia Química, Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Doutorado Sanduiche em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Professora do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas.

Endereço⁽¹⁾: Rua Baleia 188, Vila Residencial A Itaipu – Foz do Iguaçu, PR - CEP: 85860360-Brasil - Tel: (45) 991418891 - e-mail: edneiasol@yahoo.com.br

RESUMO

A Atrazina (ATZ) faz parte dos herbicidas mais utilizados, devido a seu alto poder de lixiviação. O objetivo deste estudo foi aplicar um delineamento composto central rotacional (DDCR) 2^2 , pelo processo pelo processo pelo processo Fenton (FEN) utilizando duas variáveis: a concentração de Fe^{2+} (1,76; 3; 6; 9 e 10,24 mg L^{-1}) e a concentração do H_2O_2 (15,86; 20; 30; 50 e 58,28 mg L^{-1}), tendo como fator reposta a remoção do COD. O reator de bancada foi constituído por um bquer de borosilicato de 1000 mL, posicionado em um agitador magnético, montado no interior de uma caixa de madeira e submetida ao processo de tratamento Fenton (FEN). Alíquotas da solução de ATZ foram retiradas nos tempos pré-determinados: (0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 40; 60 e 120 min.) para determinação do carbono orgânico dissolvido (COD). A eficiência do processo de mineralização da Atrazina foi avaliada pela medida do decaimento do carbono orgânico total medido em um analisador de TC-TOC-TN (Shimadzu, modelo TOC-L). Todas as condições aplicadas no delineamento experimental proporcionaram a remoção do COD, com uma variação de 24,97% a 52,51%, com as maiores reduções para os experimentos em que se utilizou a menor quantidade de peróxido. Para realizar as cinéticas no processo de mineralização ATZ nos POAS sugere utilizar as concentrações das variáveis (Fe^{2+}) de 1,76 mg L^{-1} e (H_2O_2) 30 mg L^{-1} , devido a melhor redução do COD.

PALAVRAS-CHAVE: Eficiência, processos oxidativos avançados, remoção, agrotóxicos.

INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas (Armas et al., 2007). Dentre os agrotóxicos, os herbicidas é a classe mais utilizada no mundo. Esses produtos combatem com eficiência as plantas daninhas, e são utilizados principalmente no cultivo de cana-de-açúcar, soja, milho, feijão e pastagens (Ferreira et al., 2011), mas infelizmente esse herbicida é frequentemente detectado em águas naturais e solos (Gomes et al., 2002). A atrazina (2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é o herbicida de maior comercialização e mais utilizado mundialmente (Coelho et al., 2007). O seu uso com frequência acarreta um grande problema ambiental, pois ela é encontrada com frequência em águas

subterrâneas consideradas uma possível causa de vários tipos de câncer (Ackerman, 2007). A ATZ tem sido detectada com frequência em diversos compartimentos aquosos: água da chuva (Moreira et al., 2012) de rios (Ricart et al., 2014) fluviais (Possavatz et al., 2010) águas subterrâneas (Cerqueira et al., 2012) resultante do uso em lavouras ou pelo despejo de resíduos de efluentes. Nestas condições, a busca por tratamentos mais eficazes para reduzir este contaminante no meio ambiente tem aumentado.

Os POAs são tratamentos químicos baseado na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsável pela degradação de poluentes recalcitrantes devido a sua alta reatividade promovem a mineralização de diversos poluentes orgânicos (Pérez et al., 2013).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi aplicar um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 , pelo processo pelo processo Fenton, utilizando duas variáveis: a concentração de ferro (Fe^{2+}) e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que resulta em maior eficiência no tratamento de águas contaminadas com ATZ, por meio da redução das concentrações do carbono orgânico dissolvido (COD).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com 1000 mL da solução de atrazina (ATZ) de concentração de 20 mg L^{-1} , preparada a partir do herbicida Primóleo®. Antes de cada batelada adicionava-se 1000 mL da amostra no reator, com o pH ajustado em 3, pelas soluções padrões de H_2SO_4 (3 mol L^{-1}) e de NaOH (3 mol L^{-1}). Posteriormente adicionava-se a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}), agitando por 1 minuto (aproximadamente 900 rpm). Na sequência adicionava-se a quantidade requerida de H_2O_2 (500 mg L^{-1}). O reator de escala laboratorial, em sistema de batelada, foi constituído por um béquer de borossilicato, (16,0 cm de altura x 11,3 cm diâmetro), posicionado em um agitador magnético (ARE UNI-3650) dentro de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm).

Para determinar as condições ótimas dos parâmetros operacionais do reator (POR) na procura da melhor eficiência do processo (FEN), frente à remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) e da degradação da ATZ efetuou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR), 2^2 contendo 3 pontos centrais e 4 axiais totalizando 11 experimentos.

Para conhecer as condições ótimas das variáveis (Fe^{2+}) e (H_2O_2) no funcionamento do reator, foi proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 , contendo 2 pontos centrais e 4 axiais totalizando 11 experimentos.

A Tabela 1 mostra os níveis das variáveis adotadas no planejamento experimental, o tempo de reação foi fixado em 120 min.

Tabela 1- Níveis das variáveis no processo Fenton

| Variáveis | Níveis | | | | |
|--|--------|----|----|----|-------|
| | - 1,41 | -1 | 0 | +1 | +1,41 |
| Fe^{2+} (mg L ⁻¹) | 1,76 | 3 | 6 | 9 | 10,24 |
| H_2O_2 (mg L ⁻¹) | 15,86 | 20 | 30 | 50 | 58,28 |

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n=1$) por meio da Equação 1 (Mattietto e Matta, 2007).

$$\alpha = (2n)^{\frac{1}{2}} = 1,414 \quad (1)$$

Alíquotas da solução de ATZ foram retiradas nos tempos pré-determinados: (0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 40 ;60 e 120 min.) para determinação do carbono orgânico dissolvido (COD). A eficiência do processo de mineralização da Atrazina foi avaliada pela medida do decaimento do carbono orgânico total medido em um analisador de TC-TOC-TN (Shimadzu, modelo TOC-L). Os resultados foram analisados através do pacote estatístico Statistica (Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc ou STATSOFT, 2007) no modo “experimental design”, para cinco

níveis de variação e dois modos de interação, sendo realizadas análises dos principais efeitos, das interações, análise de variância (ANOVA) e superfícies de respostas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no planejamento DCCR da ATZ tratada pelo processo FEN, em resposta a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) e da degradação da ATZ são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados do planejamento DCCR (2^2), com 2 pontos centrais e axiais para a remoção do COD e da ATZ (20mg L^{-1}) pelo processo FEN nos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min)

| Exp. | Variáveis | | Fe+2 (mgL ⁻¹) | H2O2 (mg L ⁻¹) | COD inicial | COD final | COD Red (%) |
|------|---------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|----------------|--------------|----------------|
| | q_1 Fe2+ | q_2 H2O2 | | | | | |
| 1 | -1 | -1 | 3 | 20 | 25,88 | 18,43 | 28,79 |
| 2 | +1 | -1 | 9 | 20 | 24,90 | 17,38 | 30,20 |
| 3 | -1 | +1 | 3 | 50 | 31,54 | 15,38 | 51,24 |
| 4 | +1 | +1 | 9 | 50 | 23,10 | 16,23 | 29,74 |
| 5 | -1,41 | 0 | 1,76 | 30 | 32,49 | 15,43 | 52,51 |
| 6 | +1,41 | 0 | 10,24 | 30 | 32,63 | 24,99 | 28,93 |
| 7 | | -1,41 | 6 | 15,86 | 28,95 | 17,78 | 38,58 |
| 8 | 0 | +1,41 | 6 | 58,28 | 25,23 | 18,93 | 24,97 |
| 9 | 0 | 0 | 6 | 30 | 30,10 | 20,90 | 30,56 |
| 10 | 0 | 0 | 6 | 30 | 29,29 | 19,90 | 32,06 |
| 11 | 0 | 0 | 6 | 30 | 32,35 | 23,00 | 53,42 |

Todas as condições aplicadas no delineamento experimental proporcionaram a remoção do COD (Tabela 2), com uma variação de 24,97% a 52,51% com as maiores reduções para os experimentos (3 e 5), enquanto que as menores reduções, enquanto que as menores reduções ocorreram no experimento 6 (28,93%) e 8 (24,97 %), em que foi utilizado a maior concentração de peróxido de hidrogênio. A baixa eficiência na remoção do COD pode ser explicada pelo excesso de peróxido que pode ter contribuído para o sequestro do radical hidroxila (OH^\cdot) com a formação do radical hidroperoxil (HO_2^\cdot) diminuindo assim o processo de mineralização da ATZ (Nogueira et al., 2007).

A oscilação do COD pode ser atribuída a solubilidade moderada da ATZ e aos valores elevados do COD iniciais, podem ser atribuídos aos compostos denominados pelo fabricante (Syngenta Proteção de Cultivos) de inertes” correspondente a 66% m v⁻¹. A baixa remoção do COD, sugere que no processo de degradação da ATZ podem ter sido gerados compostos intermediários (Chen et al., 2009).

Os efeitos das interações das variáveis Fe^{2+} (q_1) e H_2O_2 (q_2) na remoção do COD, no processo FEN, com nível de significância de 95% ($p < 5$) mostraram que a variável Fe^{2+} em termos lineares (Fe^{2+}L), quadráticos (Fe^{2+}Q) e a interação ($\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2$) apresentaram efeitos significativos ($p\text{-valor} < 0,05$), indicando que esta variável influenciou estatisticamente na remoção do COD enquanto que as concentrações de H_2O_2 em termos lineares e quadráticos não tiveram efeito significativo na remoção do COD (Figura1).

Considerando os efeitos das variáveis, foi possível determinar o modelo matemático para a remoção do COD. Na Equação 1 é apresentado o modelo matemático de 1ª ordem proposto, com as constantes do modelo (a), os coeficientes dos termos lineares ajustados (q_1) e quadráticos [$(q_1)^2$] e os coeficientes associados das interações [$(q_1q_1)^2$].

$$\% \text{COD} = 30,533 - 15,3142q_1 + 7,4683q_1^2 - 11,45q_1 q_2 \quad (1)$$

Em que:

% COD = remoção do percentual do carbono orgânico dissolvido;

q_1 = valor codificado em relação a concentração do Fe^{+2} ;

q_2 = valor codificado em relação ao concentração do peróxido

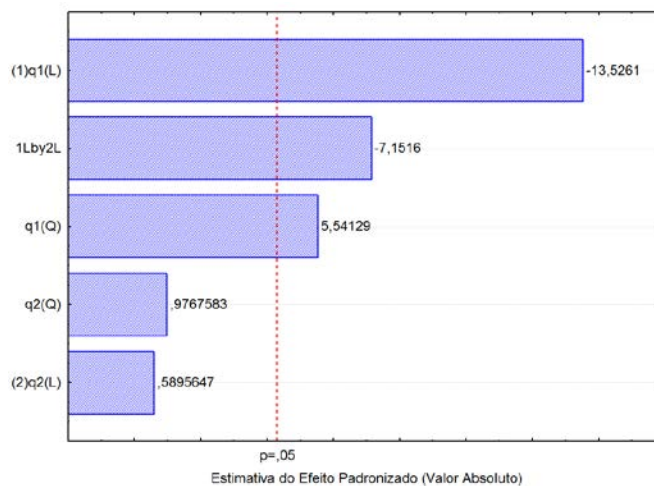


Figura 1: Gráfico de Pareto

Para conhecer o processo de mineralização da ATZ foi utilizada a superfície de respostas em função das variáveis significativas, conforme apresentado na Figura 2.

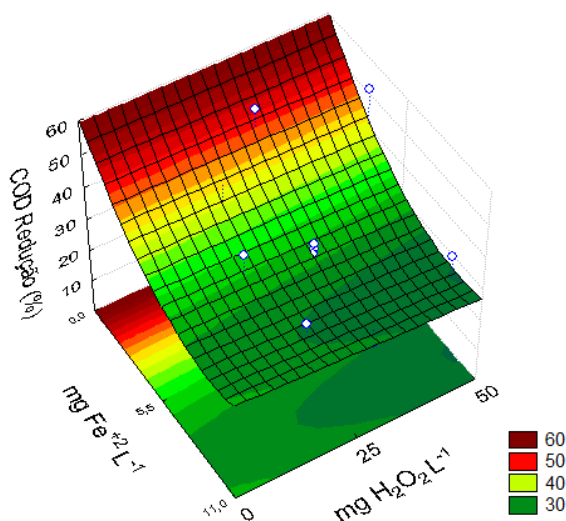


Figura 2: Superfície de respostas obtidas no planejamento experimental para o processo Fenton no tratamento da atrazina em resposta a remoção do COD.

A maior eficiência do processo FEN quanto à remoção do COD é alcançada nas condições operacionais do reator quando se utiliza menores concentrações de Fe^{2+} no intervalo de 1 e 2 mg L^{-1} (Figura 4).

Para realizar as cinéticas no processo de mineralização ATZ nos POAS sugere utilizar as concentrações das variáveis (Fe^{2+}) de 1,76 mg L^{-1} e (H_2O_2) 30 mg L^{-1} , devido a melhor redução do COD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACKERMAN, Frank. The Economics of Atrazine. *International Journal of Saúde Ocupacional e Ambiental*, v.13, n. 4, p.437-445, 2007.
2. CERDEIRA, A. L. PESSOA, M.C.P.Y, SANTOS, N.A.G; LANCHOTE, V.L. Lixiviação de Atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 4, n. 2, p. 92 - 101, 2010.
3. CHEN, C., YANG, S., GUO, Y., SUN, C., GU, C.; XU, B. . Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, v.172, p.675– 684, 2009.
4. COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.
5. MATTIETTO, R. de A.; MATTA, V. M. Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012, Búzios. Anais...São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012. p. 3208-3213, 2012
6. MOREIRA J. C; PERES F.; Ana Cristina Simões A.C; PIGNATI, W. A., DORES, E.C; NUNES S.V; Strüssmann, C; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. *Ciência saúde coletiva*, vol.17, n.6, p. 1557-1568, 2012.
7. NOGUEIRA, R. F. P.; Trovó, A.G; SILVA, M.R.A; Villa, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.
8. PÉREZ, J.A.S; SÁNCHEZ, I.M.R.; CARRA, I; REINA, A.C; LÓPEZ, J.L.C, MALATO, S. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. *Factors Affecting Cost*, v. 244-245, p.195-203, 2013.
9. POSSAVATZ, J.; ZEILHOFER, P.; PINTO, A.A.; TIVES, A. L.; DORES, E.F.G.C. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de Rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso Brasil. Taubaté. *Revista Ambiente e Água*, v. 9, n.1, 2014
10. RICART, M. Guasch, H.; BARCELÓ, D.; BRIX, R. Primary and complex stressors in polluted Mediterranean rivers: pesticide effects on biological communities. *Journal of Hydrology*, v. 383, n.1, p. 52- 61, 2010.