



TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA VIA PROCESSO FENTON

Gessica Wernke¹, Natália Cândido Homem¹, Edneia Santos de Oliveira Lourenço, Marcia Regina Fagundes Klen, Andy Avimael Saavedra Mendoza, Driano Rezende

RESUMO: O herbicida atrazina possui alta toxicidade e baixa degradação, e estudos sobre sua contaminação em águas subterrâneas têm sido de grande destaque na atualidade. Nos campos onde é utilizado, existe a necessidade do emprego de processos eficientes, com o objetivo de tratar o efluente gerado, sendo que os Processos Oxidativos Avançados (POA) constituem alguns destes processos. Dentre os mecanismos dos POA, o processo Fenton possui propriedades oxidantes que reagem com o composto atrazina, resultando em sua degradação e apresentando maior eficiência em relação aos demais processos. O objetivo deste trabalho foi avaliar, através de um planejamento experimental e de dados experimentais, as melhores concentrações de H_2O_2 , Fe^{2+} e pH, das amostras tratadas via processo Fenton em relação aos parâmetros pH, turbidez e nitrogênio total. Os resultados mostraram que o processo Fenton é eficaz na redução de nitrogênio total após 15 minutos com o reator operando, e houve redução de turbidez no efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Meio Ambiente; Tecnologias agrícolas; Tratamento Fenton.

1 INTRODUÇÃO

A modernização da agricultura é um caráter imediatista, que se deu após o processo integrado ao movimento mais amplo do capital, voltado para o aumento da produtividade em curto prazo, buscando minimizar os riscos e maximizar o controle do homem sobre a natureza, com capacidade total de se reproduzir com as mesmas condições oferecidas pela natureza (AGRA, 2013).

Com as crescentes necessidades da população global em relação a demanda de alimentos foram introduzidos os agrotóxicos na agricultura. Contudo o uso desordenado de agrotóxicos sejam eles no combate de pragas na agricultura ou no uso doméstico (Oliveira, 2011).

Dentro deste contexto, torna-se conveniente encontrar métodos para remover a Atrazina das águas. Como consequência, alguns grupos de pesquisa têm estudado distintos métodos de remoção deste herbicida de águas.

Os processos estudados para o tratamento de águas são: processos físicos como a extração por vapor, processos biológicos, processos químicos, como cloração e processos oxidativos avançados (POA) (Tebbut, 1998).

O objetivo deste estudo visa verificar o desempenho do processo Fenton, que é um dos mecanismos do POA, e possui alternativas para tratar o efluente das embalagens de agrotóxicos do herbicida Atrazina, a fim de impedir seu despejo inapropriado na natureza. Com isso, foram analisados os parâmetros de pH, turbidez, nitrogênio total.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O preparo do efluente sintético (herbicida Atrazina) foram desenvolvidas no Laboratório de Química e Saneamento Ambiental da União Dinâmica de Faculdades Cataratas, localizado em Foz do Iguaçu - PR.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A solução utilizada no estudo foi o herbicida Primóleo[®], de composições ativas: Atrazina (6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1, 3,5-triazine-2-4-diamine) contendo 400 g L⁻¹ e de composições inertes de 660 mg L⁻¹. Este produto foi fabricado pela Empresa Syngenta Crop Protection Inc.

O efluente Atrazina foi preparado de forma sintética por meio de diluições com água destilada da concentração de 500 ppm e 30 ppm considerando a composição do Atrazina. Em seguida foram

¹ Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR



aconicionados em recipiente de polietileno de alta densidade, e mantidos a temperatura ambiente e hermeticamente fechado para posteriores análises.

2.3 REATOR FOTOQUÍMICO

2.3.1 reator de fentonem escala laboratorial

O reator foi montado em uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm) conforme a Figura 1, para a montagem do reator foi utilizado um béquer de borossilicato juntamente com agitadores magnéticos (ARE UNI-3650) a Figura 2 demonstra a parte interna da caixa do reator junto com os agitadores, o reator operou por sistema de batelada com capacidade de 1000 mL, o tempo de tratamento adotado foi de 120 minutos.



Figura 1: Sistema utilizado para os experimentos F, 2013.



Figura 2: Vista interna do sistema e reator fotoquímico do processo F, 2013.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para determinar as melhores condições, referentes à degradação da atrazina foi proposto um planejamento fatorial 2^3 , onde foram consideradas três variáveis: sulfato ferroso, peróxido de hidrogênio e pH. Os níveis adotados estão descritos conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Níveis das variáveis do processo de Fenton.

| VARIÁVEIS | | NÍVEIS | | |
|---|----------------|--------|-----|-----|
| COEFICIENTES | | - | ● | + |
| H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | q ₁ | 50 | 100 | 300 |
| Fe ²⁺ (mg L ⁻¹) | q ₂ | 1 | 3 | 5 |
| pH | q ₃ | 2 | 5 | 8 |

2.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As determinações dos parâmetros pH, turbidez e nitrogênio total foram realizados segundo as metodologias de Standard Methods (APHA, 2005), no efluente com as determinações e unidades apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Determinações analíticas.

| Parâmetro | Unidade | Determinação |
|------------------|---------|--------------------------|
| pH | - | Potenciometria |
| Turbidez | UNT (1) | Nefelométrico |
| Nitrogênio Total | | Destilador de Nitrogênio |

Notas: (1) Unidade nefelométrica de turbidez.

2.6 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

Em cada ensaio foram colocadas 1000 mL do efluente no reator. O pH do efluente foi ajustado com H_2SO_4 e NaOH (6 M). Em seguida adicionou-se o sulfato ferroso na quantidade requerida e finalizou-se com o peróxido de hidrogênio mantendo em constante agitação (aproximadamente 900 rpm).

Com o objetivo de monitorar a eficiência do processo Fenton na degradação do efluente de atrazina foram realizados os experimentos utilizando as condições ótimas obtidas pelo procedimento descrito no item 3.4, retirando 20 ml das alíquotas nos tempos: 30, 60, 90 e 120 minutos.

As alíquotas foram armazenadas em frascos âmbar e refrigeradas no Refrigerador BOSCH há uma temperatura de 10 à 24°C para posteriores análises dos parâmetros físico-químicos pH, turbidez, nitrogênio total.

2.7 REATOR OPERANDO NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS APÓS OBTIDO OS MELHORES RESULTADOS

2.7.1 determinação do ph

As leituras do pH foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando um aparelho digital pH METER MODEL modelo PHS – 3B (PHTEK). Para calibração do aparelho utilizados os padrões de pH 7,0 e 4,0.

2.7.2 determinação da turbidez

A medida de turbidez representa a capacidade da transparência de uma amostra devido a presença de material em suspensão. Baseia-se na comparação da leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra sob condições definidas e a intensidade da luz dispersa por uma solução.

As determinações de turbidez foram obtidas utilizando o aparelho turbidímetro, marca DEL LAB modelo DLM – 200 B. Os resultados foram expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

2.7.3 determinação de nitrogênio total

A determinação do nitrogênio total foi realizada pelo método de Kjehhal inicialmente foi colocado 5 mL da amostra do efluente tratado e do efluente bruto no tubo de ensaio nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos. Posteriormente os tubos foram colocados no interior do bloco digestor, em seguida, foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico P.A, e uma colher de chá de mistura digestora dentro de cada tubo. Ao ligar o bloco digestor, a temperatura foi elevada gradativamente de 50°C em 50°C, até atingir 380°C para posteriores análises.

Após a digestão por duas horas no bloco digestor a 380°C, as amostras foram levadas para a bancada para a leitura das amostras no destilador de nitrogênio.

No copo do destilador de nitrogênio foi colocado NaOH 32% até o máximo permitido. Quando o destilador já estava operando deixou-se baixar apenas de 10 a 20 mL de NaOH 32% por amostra. Foram adicionados 10 mL de ácido bórico 2% nos erlenmeyers e acrescentados 4 gotas de indicador.

Após esse procedimento foi feita a titulação da amostra nos erlenmeyers com ácido sulfúrico a 0,01 N, para a determinação de nitrogênio total, segundo a metodologia Kjeldahl.

Para se obter o resultado real do nitrogênio total utilizou-se a equação abaixo:



$$NT = \frac{V \text{ titulado} - V \text{ branco} \times 0,01 \times 14000}{5}$$

Equação (1)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

A Tabela 3 demonstra a caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente Atrazina bruto, sendo que a concentração da atrazina foi fixada em 30 mg L⁻¹.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente bruto.

| PARÂMETRO | VALORES/ UNIDADE |
|------------------|------------------|
| pH | 6,61 |
| Turbidez | 15,23UNT |
| Nitrogênio Total | 0,7 NTU |

3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A Tabela 4 apresenta a redução de Nitrogênio em (%) para cada experimento do processo Fenton, realizados a partir do planejamento experimental 2³ completo com triplicata no ponto central.

Tabela 4 – Resultados das análises da redução do Nitrogênio total em (%).

| Experimentos | H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | pH | Fe ²⁺ (mg) | Redução do Nitrogênio (%) |
|--------------|--|----|--------------------------|------------------------------|
| 1 | 100 | 2 | 1 | 75 |
| 2 | 300 | 2 | 1 | 75 |
| 3 | 100 | 8 | 1 | 75 |
| 4 | 300 | 8 | 1 | 100 |
| 5 | 100 | 2 | 9 | 75 |
| 6 | 300 | 2 | 9 | 75 |
| 7 | 100 | 8 | 9 | 100 |
| 8 | 300 | 8 | 9 | 75 |
| 9 | 200 | 5 | 5 | 100 |
| 10 | 200 | 5 | 5 | 100 |
| 11 | 200 | 5 | 5 | 75 |

Antes do estudo estatístico se conseguiu perceber segundo os resultados obtidos experimentalmente apresentaram redução de Nitrogênio de 100% após os primeiros 15 minutos do processo Fenton.

Com uso da tabela 4 e com ajuda do programa estatístico (Statistica 7), se encontrou os efeitos significativos do planejamento experimental, a continuação na tabela 5 se apresentaram os resultados.

Tabela 5 - Tabela de efeitos significativos

| Ação dos parâmetros | Efeito | t _{exp} | p-value |
|----------------------------------|---------|------------------|---------|
| Intercepto. | 84,091 | 19,323 | 0,003 |
| (1)H ₂ O ₂ | 0,000 | 0,000 | 1,000 |
| (2)Fe ²⁺ | 0,000 | 0,000 | 1,000 |
| (3)Ph | 12,500 | 1,224 | 0,345 |
| 1 by 2 | -12,500 | -1,224 | 0,345 |
| 1 by 3 | 0,000 | 0,000 | 1,000 |
| 2 by 3 | 0,000 | 0,000 | 1,000 |



Com uso da tabela 5 mostra que todas as variáveis ou parâmetros estudados não apresentam significância num intervalo de confiança de 95% ou (P-value \leq 0,05).

Mediante as análises estatísticas da tabela 5 encontram-se os parâmetros e os níveis experimentais estudados no planejamento experimental, não têm influencia significativa na variação da porcentagem de redução do nitrogênio total.

A Tabela 6 mostra os resultados dos efeitos das interações entre as variáveis do processo para a redução de nitrogênio total no processo Fenton com água contaminada de herbicida atrazina em um intervalo de confiança de 95% ou ($p < 0,05$).

Tabela 6 – Ajuste linear e da interação dos coeficientes com nível de significância de 95% (P-value \leq 0,05) para redução de nitrogênio do efluente de atrazina

| Ação dos parâmetros | Coefficiente | Valores Coef | Desvio padrão Std.Err. | $t_{exp.}$ | p-valor |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------------------|------------|---------|
| Intercepto | a_0 | 58,049 | 28,307 | 2,051 | 0,176 |
| (1)H ₂ O ₂ | a_1 | 0,078 | 0,118 | 0,662 | 0,575 |
| (2)Fe ²⁺ | a_2 | 3,125 | 3,558 | 0,878 | 0,472 |
| (3)pH | a_3 | 2,083 | 4,358 | 0,478 | 0,679 |
| 1 x 2 | a_{12} | -0,016 | 0,013 | -1,225 | 0,345 |
| 1 x 3 | a_{13} | 0,000 | 0,017 | 0,000 | 1,000 |
| 2 x 3 | a_{23} | -0,000 | 0,425 | -0,000 | 1,000 |

$R^2 = 0,39$

Na tabela 6 pode-se afirmar que os efeitos e as interações entre os coeficientes dos parâmetros estudados não são significativas na variação da porcentagem de redução do nitrogênio, o nível de significância utilizado no estudo foi de 95%. ($p\text{-valor} \leq 0,05$).

A Tabela 7 mostra os resultados do Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução de nitrogênio de água contaminada por herbicida atrazina, com intervalo de confiança de ($p\text{-valor} \leq 0,05$).

Tabela 7 – Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução de nitrogênio do efluente de atrazina, ao intervalo de confiança de ($p < 0,05$).

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Média dos quadrados | F Cal | Tab. | Nível de significância (%) |
|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------|-------|----------------------------|
| Modelo | 625,000 | 2 | 312,500 | 2,588 | 4,45 | <0,01 |
| Resíduos | 965,909 | 8 | 120,738 | | | |
| Falta de Ajuste | 549,242 | 6 | 91,540 | 0,439 | 19,32 | |
| Erro puro | 416,667 | 2 | 208,333 | | | |
| Total | 1590,909 | 10 | | | | |

Por meio da tabela 7 os dados encontrados no teste de análise de variância pode-se identificar que a falta de ajuste não é significância ($F_{Calculado} < F_{tabelado}$) no modelo proposto, também por meio do análise pode-se encontrar que o modelo matemático proposto não é valido por que a relação entre o $F_{Calculado}/F_{tabelado}$ é menor a 4 identificando dessa forma que o modelo proposto não reproduz os valores das respostas experimentais.

De maneira geral e com ajuda das análises feitas pela tabelas 4, 5, 6 e 7 se conseguiu verificar que a porcentagem de redução de nitrogênio total não é influenciada diretamente por as variáveis estudadas. Sendo assim que a variação dos parâmetros não provoca variação direta dentro das margens de estudo na redução de nitrogênio total.

Para a melhor visualização das respostas da análise estatística foram construídos gráficos 3-D a partir do modelo estatístico proposto em função das respostas de redução do nitrogênio total, conforme apresentado nas Figuras 3, 4 e 5.

A Figura 3 apresenta a interação fixada em pH = 5,0 com as variáveis de H₂O₂ mg L⁻¹ e Fe²⁺, com a concentração do efluente do Atrazina em 30 mg L⁻¹ nota-se na figura abaixo que as melhores interações fixada em pH=5,0 foram com as concentrações 300 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 9 mg de Fe²⁺.



A Figura 4 apresenta a interação fixada em $H_2O_2 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ com as variáveis de pH e $Fe^{2+}(\text{mg})$, com a concentração do efluente do Atrazina em 30 mg L^{-1} nota-se na figura abaixo que as melhores interações fixada em $H_2O_2 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ foram com a concentração de pH= 8 e não houve interações de Fe^{2+} .

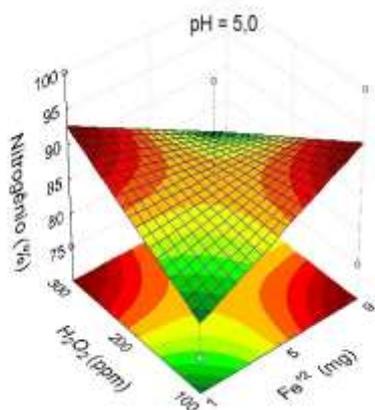


Figura 3 – Interação fixada em pH = 5,0 com as variáveis de H_2O_2 (ppm) e Fe^{2+} .

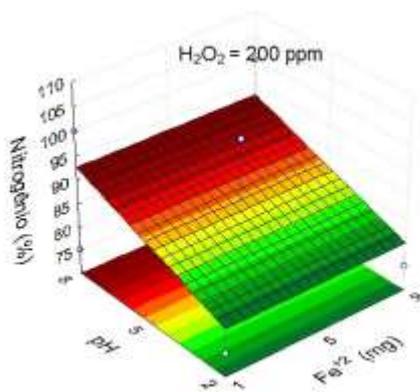


Figura 4 – Interação fixada em $H_2O_2 = 200 \text{ ppm}$ com as variáveis de pH e $Fe^{2+}(\text{mg})$

A Figura 5 apresenta a interação fixada em $Fe^{2+} = 5 \text{ mg}$, com as variáveis de $H_2O_2 \text{ mg L}^{-1}$ e pH com a concentração do efluente do Atrazina em 30 mg L^{-1} nota-se na figura abaixo que as melhores interações fixada em $Fe^{2+} = 5 \text{ mg}$ foram com a concentração de pH= 8 e não houve interações de H_2O_2 .

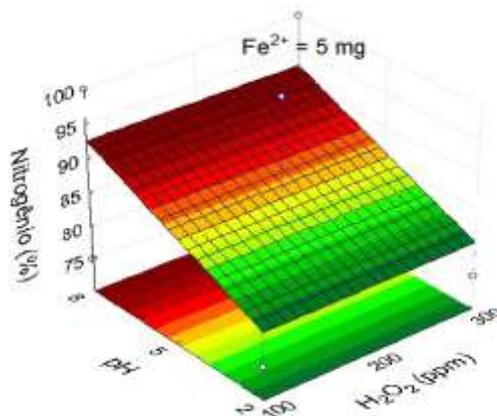


Figura 5 – Interação fixada em $\text{Fe}^{2+} = 5\text{mg}$, com as variáveis de H_2O_2 mg L^{-1} e pH

Os coeficientes lineares e suas interações não apresentaram significância estatisticamente então foram adotadas as menores concentrações a fim de reduzir os custos em caso de utilização do processo em escala industrial e também a mínima geração de subprodutos.

Durante o processo o pH do efluente bruto sem o tratamento estava em 6,61, em seguida o efluente foi ajustado com as soluções requeridas de H_2SO_4 e NaOH (6 M) obtendo a diminuição do valor do pH 2,03, sendo que os valores foram analisados nos tempos de 2,5, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos e não obtiveram variância significativa neste tempo, pois o mesmo se manteve constante em todos o processo de Fenton.

A turbidez do efluente bruto sem o tratamento estava em 15,23 NTU. Este parâmetro foi analisado durante os tempos de 2,5, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Nota-se na figura 13 que após o acréscimo de peróxido de hidrogênio e ferro a turbidez teve um pico atingindo seu valor máximo de turbidez 16,12 NTU. Após os 5 minutos, a turbidez do efluente foi baixando gradativamente ao longo do tratamento, alcançando um valor de chegando 14,01 NTU.

Atendendo então aos parâmetros exigidos no CONAMA 430/2011 para lançamento de efluentes em corpos receptores.

A concentração do nitrogênio total do efluente bruto, sem o tratamento, estava inicialmente em $0,7\text{ mg L}^{-1}$. Após o acréscimo de ferro e peróxido de hidrogênio, obteve-se um aumento até seu valor máximo de $1,4\text{ mg L}^{-1}$. Após 15 minutos do processo de Fenton o nitrogênio total baixou para 0 mg L^{-1} e manteve-se constante até o final do tratamento.

Moravia (2011) realizou um estudo com o lixiviado de aterro sanitário de Belo Horizonte utilizando o processo Fenton, porém, em seu estudo este tratamento não apresentou resultados satisfatórios na remoção de nitrogênio, pois suas concentrações se mantiveram elevadas.

Os parâmetros de nitrogênio total após a realização do processo Fenton estão de acordo com a legislação vigente pela Resolução 357/2005 do CONAMA, complementada na Resolução 430/2011, uma vez que apresentou redução de 100% do nitrogênio total ao final do processo.

O valor encontrado de peróxido inicialmente se encontrava em torno de 60,39 e após os 120 minutos foi encontrado 57,71 de peróxido de hidrogênio, nota-se houve um consumo de peróxido baixo e constatando que o processo poderia ter sido em um tempo maior que ainda haveria peróxido no processo, segundo Gomes (2009) que realizou o processo Fenton com descoramento de corantes azo obteve o mesmo resultado, onde o H_2O_2 não foi consumido ou seja a sua reação com os íons Fe^{2+} foi quase total.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o processo Fenton é eficaz no tratamento de efluentes contendo herbicida Atrazina, quando considerado os parâmetros de turbidez e nitrogênio total.

Dentre as condições e parâmetros avaliados, os melhores resultados foram obtidos para pH 2, 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , 1 mg de Fe^{2+} , porém antes do lançamento do efluente o pH deve ser ajustado atendendo a legislação vigente CONAMA 430/2011 que é de 6,0 a 9,0.

Assim, conclui-se que o tratamento de efluente contendo herbicida Atrazina através do processo Fenton é uma alternativa eficaz para a redução dos parâmetros físico-químico do poluente, e consequentemente minimizando o impacto no meio ambiente.



Recomenda-se para pesquisas futuras a realização de testes ecotoxicológicos com a *Artemia* e a *Daphnia magna* que é utilizada para água salgada e doce, respectivamente, para verificar a toxicidade do efluente contendo herbicida Atrazina.

REFERÊNCIAS

AGRA, Nadine Gualberto e Santos, Robério Ferreira dos Santos. **Agricultura Brasileira: Situação Atual e Perspectivas de Desenvolvimento**. p. 3-9. Disponível em:

<http://www.gp.usp.br/files/denru_agribrazil.pdf>. Acesso em: 08 maio de 2013.

GOMES, Luana, Marques. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. São Carlos, 2009.

MANENTI, Diego Ricieri. **Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando o Processo Foto-Fenton**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2011.

MONTEAGUDO, J.M.; AGUIRRE, A. Durán.; MARTÍN, I. San.; **Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process**. Journal of Hazardous Materials, 2010.

MORAVIA, Wagner Guadagnin; LANGE, Liséte Celina e AMARAL, Míriam Cristina Santos Amaral. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado**. Química Nova vol.34 no.8 São Paulo 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000800014>>. Acessado em 7 de novembro de 2013.

OLIVEIRA, André Gadelha de. **Remoção do Agrotóxico Organofosforado Clorpirifós Usando Processo Oxidativo Avançado**. Fortaleza, 2011. p. 14, 34.

SILVA, Marina. **Resolução CONAMA357/ 2005**. pg., 58-63. Acessado em 3 junho de 2013. Marina Silva Presidente do Conama. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.

SILVA, Marina. **Resolução do CONAMA 430/2011**, Presidente do Conselho. Disponível em:

<<http://www.rj.gov.br/web/seobras/exibeconteudo?article-id=200367>> Acessado em 12 de outubro de 2013.