



Ana Carolina Pattacini Galdino

**Remoção de Ácidos Húmicos de Águas com
Fins de Potabilidade Utilizando o Reagente
de Fenton Como Pré-Oxidante em Processos
de Tratamento de Água**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro,
Julho de 2016



Ana Carolina Pattacini Galdino

**Remoção de Ácidos Húmicos de Águas com
Fins de Potabilidade Utilizando o Reagente
de Fenton Como Pré-Oxidante em Processos
de Tratamento de Água**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Profa. Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Lídia Yokoyama

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Profa. Marcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE - UFRJ

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de Julho de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ana Carolina Pattacini Galdino

Graduada em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2012.

Ficha Catalográfica

Galdino, Ana Carolina Pattacini

Remoção de ácidos húmicos de águas com fins de potabilidade utilizando o reagente de Fenton como pré-oxidante em processos de tratamento de água / Ana Carolina Pattacini Galdino ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2016.

94 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Reagente de Fenton. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Ácido húmico. 6. Trihalometano. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico esta dissertação aos meus pais
e irmãos, por todo incentivo
e apoio.

Agradecimentos

Ao professor Luiz Alberto Teixeira, pela atenção, confiança e dedicação e pela orientação neste trabalho e ensinamentos passados.

Ao Rodrigo A. Gonçalves, do Laboratório de Absorção Atômica (PUC-Rio), pela atenção, gentileza e pelos conhecimentos passados.

À toda equipe do Laboratório de Absorção Atômica (PUC-Rio), pela gentileza e auxílio prestado.

À Peróxidos do Brasil pelo apoio com instrumentação, materiais e serviços analíticos.

À minha família, pelo constante apoio, confiança, incentivo e carinho durante toda a minha trajetória do mestrado.

Ao meu namorado Lucas, pelo carinho, incentivo, apoio e compreensão.

Aos meus amigos, pela amizade, apoio e incentivo.

À estagiária Raissa, pela cooperação durante as praticas experimentais.

Aos meus colegas do laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais (PUC-Rio), pela amizade e apoio.

Resumo

Galdino, Ana Carolina Pattacini; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Orientador). **Remoção de Ácidos Húmicos de Águas com Fins de Potabilidade Utilizando o Reagente de Fenton Como Pré-Oxidante em Processos de Tratamento de Água.** Rio de Janeiro, 2016. 94 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A água potável é essencial para uma boa qualidade de vida e saúde da população. Nos mananciais, a água naturalmente encontrada possui matéria orgânica e microorganismos, alguns até mesmo patogênicos, sendo necessário o seu tratamento em estações de tratamento de água (ETAs). O cloro é o principal reagente atualmente utilizado como pré-oxidante da matéria orgânica em ETAs, gerando compostos organo-halogenados de características cancerígenas. Neste trabalho foi realizado um estudo do reagente de Fenton como pré-oxidante com o fim de degradar os ácidos húmicos (AH), que são os principais constituintes da matéria orgânica naturalmente encontrada em águas de mananciais, sem a geração dos compostos organo-halogenados. Para isto, foram realizados experimentos de acordo com um planejamento fatorial 2^3 que investigou a influência de três variáveis na degradação de AH: pH, dosagem de peróxido de hidrogênio e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$. Os resultados obtidos a partir destes experimentos mostraram que todas as variáveis influenciaram na degradação do AH, de forma que o aumento tanto da dosagem de peróxido de hidrogênio quanto da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ gera o aumento na degradação de AH. Com relação ao pH, o aumento desta variável gerou uma ligeira queda na degradação de AH. Assim, a partir de todos os experimentos verificou-se que aquele de melhor resultado apresenta as seguintes condições operacionais: dosagem de peróxido de hidrogênio=42,98 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=3:1$, pH=7. Nestas condições operacionais, após 5 minutos de reação, a redução de AH foi de 95,66%, a redução de COT de 24,94% e a velocidade inicial de degradação de AH de 9,38 mg/L.min.

Palavras-chave

Reagente de Fenton; Processos Oxidativos Avançados; Ácido Húmico; Trihalometano.

Abstract

Galdino, Ana Carolina Pattacini; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Advisor). **Removal of Humic Acids from Waters with Purpose Potability Using Fenton Reagent as Pré-Oxidant in Water Treatment Processes.** Rio de Janeiro, 2016. 94 p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Drinking water is essential to a good quality of life and health of the populations. In the surface, the water found naturally contains organic matter and microorganisms, some even pathogenic, requiring their removal in water treatment plants (WTPs). Chlorine is the main reagent currently used as pre-oxidant of the organic matter in WTPs, generating chlorinated organic compounds of carcinogenic characteristics. In this project a study of the Fenton reagent as pre-oxidant has been conducted in order to degrade the humic acids (HA), which are the main constituents of the organic matter naturally found in water sources without generating the chlorinated organics. For this, experiments have been conducted according to a factorial design 2^3 which investigated the influence of three variables in the HA degradation: pH; hydrogen peroxide dosage; and molar ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$. The results obtained from these experiments showed that all variables influence the degradation of HA, so that the increase of the hydrogen peroxide dosage as well as the molar ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ increase HA degradation. With regard to the pH, the increase of this variable generates a slight drop in AH degradation. Thus, from all experiments it has been verified that the best result were obtained in the following operating conditions: hydrogen peroxide dosage = 42,98 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 3:1$, pH = 7. Under these operating conditions, after 5 minutes of batch reaction, the reduction of HA was 95,66%, the TOC reduction of 24,94% and the initial rate of HA degradation of 9,38 mg/L.min.

Keywords

Fenton Reagent; Advanced Oxidation Processes; Humic Acid; Trihalometane.

Sumário

1. Introdução	16
2. Objetivos	17
3. Revisão de Literatura	18
3.1. Águas Naturais	18
3.1.1. Qualidade da água	19
3.2. Matéria Orgânica Natural	22
3.2.1. Substâncias Húmicas	24
3.2.1.1. Estrutura Química de Substâncias Húmicas	26
3.3. Tratamento Convencional de Água	28
3.3.1. Pré-Cloração	30
3.3.2. Coagulação	30
3.3.3. Floculação	31
3.3.4. Decantação	31
3.3.5. Filtração	31
3.3.6. Desinfecção	33
3.3.7. Fluoretação	34
3.3.8. Correção de pH	34
3.4. Trihalometanos	35
3.4.1. Meios de Reduzir o Potencial de Formação de Trihalometanos	39
3.5. Pré-Oxidantes que Podem Degradar Ácidos Húmicos	40
3.6. Processos Oxidativos Avançados	42
3.7. Reação de Fenton	46
4. Materiais e Métodos	49
4.1. Água de Estudo	49
4.2. Determinação de UV _{350nm}	49
4.3. Determinação de COT	49
4.4. Determinação de Ferro Residual	50

4.5. Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual	50
4.6. Quantificação de Ácidos Húmicos	50
4.7. Medição de pH	52
4.8. Planejamento Fatorial	52
4.9. Descrição Experimental	54
4.10. Possível Contribuição de Coagulação/Floculação	56
5. Resultados e Discussão	58
5.1. Planejamento Fatorial	58
5.1.1. Análise Estatística	60
5.1.2. Efeito da Concentração Inicial de Peróxido de Hidrogênio	62
5.1.3. Efeito da Razão Molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	66
5.1.4. Efeito do pH	69
5.2. Peróxido de Hidrogênio Residual	73
5.3. Redução de Ferro Total	75
5.4. Experimentos Adicionais	76
5.5. Efeito da Contribuição de Coagulação/Floculação	78
6. Conclusão	81
7. Sugestões de Trabalhos Futuros	83
8. Referências bibliográficas	84
9. Apêndice	88

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura de AH, de fórmula química $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$, proposta por SCHULTEN e SCHNTZER	27
Figura 2 – Estrutura de AF proposta por ELKINS e NELSON	28
Figura 3 – Fluxograma de etapas de uma estação de tratamento convencional de água	29
Figura 4 – Estruturas químicas dos principais trihalometanos	37
Figura 5 – Curva de calibração	51
Figura 6 – Fluxograma de etapas experimentais	55
Figura 7 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=4 e razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=6:1$	62
Figura 8 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=7 e razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=6:1$	63
Figura 9 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=4 e razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=3:1$	63
Figura 10 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=7 e razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=3:1$	64
Figura 11 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=4 e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L	66
Figura 12 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=7 e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L	66
Figura 13 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=4 e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L	67
Figura 14 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=7 e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L	67
Figura 15 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=6:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L	70
Figura 16 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=6:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L	70

Figura 17 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=3:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L	71
Figura 18 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=3:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L	71
Figura 19 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 23,5$ mg/L e pH = 4	79
Figura 20 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 23,5$ mg/L e pH = 7	80

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Distribuição mundial de água	19
Tabela 2 - Classificação de MON	23
Tabela 3 - Composição elementar de SH presentes em águas naturais	26
Tabela 4 - Classificações de filtros	32
Tabela 5 - Limites para trihalometano	38
Tabela 6 - Limites para os principais THMs de acordo com a OMS	38
Tabela 7 - Oxidantes e seus potenciais de oxidação	43
Tabela 8 - Efluentes e compostos tratados com processos oxidativos avançados	45
Tabela 9 - Valores de absorbância para a curva de calibração	51
Tabela 10 – Concentrações de substâncias húmicas em diferentes sistemas aquáticos	53
Tabela 11 - Variáveis e níveis do planejamento fatorial	54
Tabela 12 – Condições operacionais do planejamento fatorial	54
Tabela 13 – Condições operacionais de experimentos adicionais	56
Tabela 14 - Condições operacionais de experimentos adicionais somente com ferro	57
Tabela 15 – Condições operacionais e resultados dos experimentos do planejamento fatorial	59

Tabela 16 – Efeitos calculados para cada variável e suas interações	61
Tabela 17 – Decaimento de peróxido de hidrogênio com o tempo	74
Tabela 18 – Concentrações finais de ferro total	75
Tabela 19 – Experimentos adicionais e seus resultados	77
Tabela 20 - Experimentos de ferro e decaimento da concentração de AH	79

Lista de abreviações

AH – Ácido Húmico

AHA – Ácido Haloacético

AF – Ácido Fúlvico

COT - Carbono Orgânico Total

ETA – Estação de Tratamento de Água

H - Humina

MO - Matéria Orgânica

MON – Matéria Orgânica Natural

POA – Processo Oxidativo Avançado

SH – Substâncias Húmicas

THM – Trihalometano

UV – Ultra-violeta

A vida de um indivíduo só faz sentido se ajuda a
tornar a vida das demais criaturas mais
nobre e mais bela.

Albert Einstein

(1879-1955)

1. Introdução

A água potável é fundamental para que a população tenha uma boa qualidade de vida e saúde. Para que uma água seja considerada potável, no Brasil, ela deve atender os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914 (2011) do Ministério da Saúde.

A água naturalmente encontrada em mananciais possui matéria orgânica e microorganismos, alguns patogênicos. A matéria orgânica é originada de restos de vegetais e animais mortos, sendo arrastada até os mananciais através do escoamento superficial após chuvas. Na matéria orgânica estão incluídos o ácido húmico (AH), o ácido fúlvico (AF) e a humina, sendo o primeiro encontrado em maior quantidade. Além disso, efluentes domésticos e industriais lançados diretamente sobre os corpos hídricos também contribuem para um aumento da quantidade de matéria orgânica presente nos mananciais.

Assim, de modo a fornecer água própria para consumo humano à população, é necessário o tratamento destas águas de mananciais em estações de tratamento de água (ETAs). O desinfetante mais utilizado na etapa de desinfecção é o cloro e, além disso, ele também é utilizado em algumas ETAs na etapa de pré-oxidação. O cloro é um poderoso agente químico que destrói ou inativa os microorganismos, porém, quando ele reage com a matéria orgânica natural, forma subprodutos organo-halogenados, dentre eles o trihalometano (THM). Tal composto tem alto poder carcinogênico e mutagênico, sendo prejudicial à saúde humana.

A fim de minimizar a presença de compostos prejudiciais à saúde humana e produzir águas que atendam ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 2914, é necessário o estudo de agentes pré-oxidantes que não possibilitem a formação de trihalometanos.

Um pré-oxidante alternativo é o reagente de Fenton, que não foi ainda amplamente estudado como possível oxidante de ácidos húmicos.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo do reagente de Fenton com o fim de degradar ácidos húmicos, já que estes são precursores de trihalometanos (THMs), evitando a sua reação com o cloro.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Estabelecer condições operacionais a fim de se obter um tempo total de reação inferior a 5 minutos. Este tempo foi estabelecido para que o mesmo tempo de pré-oxidação tipicamente atingido pelo cloro seja atendido pelo reagente de Fenton, tornando este processo competitivo com o processo atual de tratamento de água, que utiliza cloro como pré-oxidante;
- Estabelecer condições operacionais a fim de minimizar custos, utilizando a menor quantidade de reagentes possível;
- Estabelecer condições operacionais a fim de maximizar a eficiência.

3. Revisão de Literatura

3.1 Águas Naturais

A água está presente no planeta Terra em três reservatórios: hidrosfera, atmosfera e litosfera. Tais reservatórios trocam constantemente matéria e energia entre si, de forma a manter uma troca equilibrada entre os meios físico e biológico [23].

Tal processo ocorre durante o ciclo hidrológico. Neste ciclo, a água presente na hidrosfera e na litosfera sofre evaporação, sendo transportada para a atmosfera. Através da chuva ou neve, tal água evaporada precipita e, em parte, infiltra nos solos, renovando as águas subterrâneas e lençóis freáticos. Novamente, a água presente nos sistemas aquáticos superficiais sofre evaporação, retornando à atmosfera. Além disso, a água presente nas folhas de vegetais é devolvida à atmosfera através da transpiração de tais folhas [23].

Aproximadamente 75% da superfície terrestre é ocupada por água, sendo que o Brasil possui uma das maiores reservas de água doce do mundo. A água pode ser encontrada na forma de água doce (gelo polar, geleiras, águas subterrâneas, lagos, rios, umidade do solo e umidade atmosférica) e água salina (oceanos, mares interiores e lagos salgados) [24, 26].

Conforme apresentado na Tabela 1, contabilizando toda a água presente no planeta Terra, temos que 97,4% dela está presente na forma de água salina e 2,6% como água doce. Destes 2,6% de água doce, apenas 0,3% está disponível ao homem como águas de rios e lagos (0,01%) e subterrâneas. Os 2,3% restantes de água doce estão como geleiras e águas de subsolo a uma profundidade maior do que 800 metros [24].

Tabela 1 – Distribuição mundial de água. Fonte: Lenzi et al (2009)

Fonte	Volume (x10³ km³)	% da água	Subtotal
Água doce			
Gelo polar e geleiras	28.200	2,04	2,6%
Águas subterrâneas	4.450	0,61	
Lagos	125	0,009	
Umidade do solo	69	0,005	
Umidade atmosférica	13,5	0,001	
Rios	1,5	0,0001	
Água salgada			
Oceanos	1.348.000	97,3	97,4%
Lagos, mares interiores salgados	105	0,008	

3.1.1 Qualidade da água

A água possui diversas espécies químicas em solução que podem ser poluentes ou não. Assim, a água presente nos mananciais naturais possui gases e sais dissolvidos e materiais em suspensão como argila, húmus, matéria orgânica, vegetais e animais. Mesmo tendo todos esses componentes, se a água cumpre as suas funções e usos, ela não é considerada poluída [24].

As substâncias presentes nos mananciais se originam de diversas fontes, como efluentes domésticos e industriais e os escoamentos superficial urbano e agrícola. Estas fontes dependem do tipo de uso e ocupação do solo, possuindo características próprias com relação aos poluentes transportados aos mananciais [23, 25].

Os diferentes microorganismos presentes nos meios aquáticos conferem características biológicas às águas e podem causar a transmissão de doenças e a transformação de matéria orgânica do ciclo biogeoquímico [26].

A Cetesb, órgão de controle ambiental do estado de São Paulo, definiu os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos indicativos da qualidade das águas.

As águas naturais não são puras, já que elas entram em contato com o solo e a atmosfera. Assim, elas contêm substâncias dissolvidas e materiais particulados em suspensão com origem tanto do solo quanto do ar, sendo classificados como [24]:

Substâncias dissolvidas – sais, minerais, compostos orgânicos e gases;

Substâncias no estado coloidal – bactérias, vírus, matéria orgânica de origem vegetal ou animal, sílica, argila e óxidos;

Materiais particulados em suspensão – algas, protozoários, silte, areia, argila, certos resíduos industriais e domésticos.

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, as águas doces são classificadas de acordo com os usos pretendidos, conforme segue abaixo:

I – Classe Especial – águas destinadas:

ao abastecimento domésticos sem prévia ou com simples desinfecção;

à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II – Classe 1 – águas destinadas:

ao abastecimento domésticos após tratamento simplificado;

à proteção das comunidades aquáticas;

à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);

à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;

à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

III – Classe 2 – águas destinadas:

ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;

à proteção de comunidades aquáticas;
à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho).
à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à
alimentação humana.

IV – Classe 3 – águas destinadas:

ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
dessedentação de animais.

V – Classe 4 – águas destinadas:

à navegação;
à harmonia paisagística;
aos usos menos exigentes.

A tecnologia a ser adotada no tratamento de água é escolhida em função das características físicas e químicas das águas [26].

As características físicas são [24, 26]:

Temperatura – está relacionada com a velocidade das reações químicas que ocorrem, com a solubilidade das substâncias e com o metabolismo dos organismos presentes na água.

Turbidez – indica a possível presença de argila, silte, substâncias orgânicas ou inorgânicas finamente divididas, algas e plâncton, indicando a possibilidade de entupimento de tubulações e filtros.

Cor – é decorrente da presença de matéria orgânica originada pela decomposição de plantas e animais (substância húmica) ou da contaminação com corantes de origem industrial.

Condutividade Elétrica – indica a capacidade, pela água natural, de transmitir corrente elétrica devido à presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em cátions e ânions. Ela é proporcional à concentração iônica.

As características químicas das águas são [24, 26]:

pH – influencia no grau de solubilidade e toxicidade de diversas substâncias. É de grande importância nas etapas de coagulação e desinfecção. Águas com valores baixos de pH são corrosivas a certos metais e paredes de concreto, e águas com valores elevados de pH formam incrustações.

Alcalinidade – indica a capacidade de neutralizar ácidos e minimizar variações de pH.

Absorbância UV em 254 nm – determina a quantidade de matéria orgânica natural, rica em constituintes aromáticos, em águas.

Carbono Orgânico Total (COT) – indica a concentração de substâncias orgânicas, inclusive as húmicas.

3.2 Matéria Orgânica Natural

O material orgânico presente no solo penetra em tal por até 60 cm de profundidade, passando então por um processo de decomposição, ocorrendo transformações físicas, químicas e biológicas conforme descritas a seguir [2, 6]:

Transformação física – realizada por ácaros, calêmbolas e minhocas, por exemplo, ocorrendo o trituração da matéria orgânica e a sua incorporação ao solo.

Transformação química – se inicia após a morte dos tecidos, ocorrendo o ataque microbiológico sobre açúcares, hemiceluloses, amido e pectinas.

Transformação biológica – digestão realizada por microorganismos como fungos, por exemplo, gerando compostos solúveis e/ou miscíveis em água.

A matéria orgânica natural (MON) é uma mistura complexa de compostos orgânicos, sendo que estes interagem com poluentes tanto orgânicos quanto inorgânicos. Isso faz com que a MON seja capaz de diminuir a toxicidade de tais poluentes na água [19].

A MON pode ser classificada conforme a Tabela 2:

Tabela 2 - Classificação de MON, adaptado de Rocha e Rosa (2003).

Termos	Definições
SH /material húmico/húmus	Substâncias de cor escura, alto peso molecular, estrutura complexa e indefinida. Resultantes da decomposição de vegetais e animais.
Substâncias não húmicas	Substâncias presentes no solo, com baixo peso molecular, composição e estrutura definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas, ácidos graxos, etc.

Quando presente em grande quantidade em águas de mananciais para futuro fornecimento à população, a MON gera cor elevada a tal água, além de odor e sabor [6].

Durante os processos de tratamento de água, quando a MON entra em contato com agentes oxidantes e desinfetantes, pode gerar subprodutos como os trihalometanos (THM) e os ácidos haloacéticos (AHA). Tais subprodutos têm potencial cancerígeno e mutagênico, podendo causar danos à saúde da população [4, 6, 10, 16, 19].

A formação destes subprodutos depende principalmente da concentração de MON, porém a composição de tal MON e o método de tratamento de água também influenciam na formação desses [10, 19].

No Brasil, a Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde estabelece que o valor máximo permitido de triahlometanos em água potável é de 0,1mg/L.

Assim, novos métodos de tratamento de água têm sido propostos a fim de evitar a formação de tais subprodutos. Dentre estes novos métodos, temos o uso de oxidantes e desinfetantes alternativos. Processos de tratamento de água físico-químicos geram alterações nas composições estruturais e químicas da MON, modificando a reatividade desta com oxidantes e desinfetantes como o cloro, por exemplo, e evitando a formação de subprodutos indesejados [10, 19].

3.2.1 Substâncias Húmicas

Substâncias húmicas, que representam a fração hidrofóbica da MON, são uma mistura heterogênea e complexa de moléculas polidispersas e de elevada massa molecular, tendo um alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas [1, 2, 5, 19].

As SH estão presentes tanto nos solos quanto nas águas, estando em alta concentração no ambiente aquático [6]. Nos solos elas representam de 0 a 10% do material. Nas águas, as SH são expressas como carbono orgânico dissolvido, representando de 1/3 a 1/2 do total presente em águas naturais [10]. As SH, principalmente AH, representam a maior fração do carbono orgânico dissolvido presente em águas superficiais e subterrâneas [15].

Tais substâncias são originadas da oxidação e posterior polimerização da matéria orgânica [1].

As SH podem ser separadas de acordo com três classificações:

Ácidos Fúlvicos (AF) – fração solúvel em meio alcalino e ácido.

Ácidos Húmicos (AH) - fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido ($\text{pH} < 2$). Coloração escura.

Huminas – fração insolúvel em pH alcalino ou ácido. Coloração escura.

As diferenças entre tais subdivisões são devido às variações na composição química, grau de hidrofobicidade, acidez e associações de moléculas [2].

As SH possuem um importante papel na natureza, já que como possuem uma coloração escura, nos solos e sedimentos, auxiliam na retenção de calor e estimulam então a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes, fornecendo nutriente para o crescimento de plantas. Além disso, quando combinadas com argila, geram agregados que favorecem a aeração do solo e evitam o escoamento de água, atuando contra a erosão. Isso se dá devido ao fato

de que tais agregados possuem uma alta capacidade de retenção de água. Abrangendo o meio aquático, as SH estimulam o crescimento de fitoplânctons e participam de reações fotoquímicas em águas superficiais. Outra importância das SH na natureza é o fato de que os seus diferentes grupos funcionais presentes fazem com que elas possuam um comportamento polieletrólítico, atuando como agentes complexantes de diferentes íons metálicos. Outra característica gerada por tal comportamento é o fato de que as SH adsorvem diversos poluentes inorgânicos e orgânicos, como pesticidas por exemplo, fazendo com que a concentração destes diminua no ambiente [1, 2, 5, 7].

SH são formadas a partir de reações químicas, fotoquímicas e microbiológicas que ocorrem durante a decomposição e transformação de resíduos vegetais e animais e microorganismos presentes no meio ambiente. Lignina e seus produtos de transformação, polissacarídeos, melaninas, cutina, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos e partículas finas de carvão são alguns dos componentes que participam deste processo [2, 5, 10].

As SH são compostas por uma cadeia longa, o que torna difícil a sua degradação a partir de tratamentos convencionais [3].

A cor presente em águas naturais se dá, em grande parte, devido à presença de SH. Quando presentes na água distribuída para consumo humano conferem cor escura e sabor à ela. Além disso, podem formar subprodutos durante a pré-oxidação e desinfecção e complexar-se com metais e micropoluentes orgânicos. Tais subprodutos, se originados pela reação com cloro, são compostos orgânicos clorados potencialmente cancerígenos, os chamados Trihalometanos (THM) [7, 12, 14].

Segundo Kim et al [10], em um estudo anterior foi observado que o potencial de formação de produtos de desinfecção a partir de SH é significativamente alto quando comparado àquele a partir de substâncias não-húmicas devido à sua estrutura moléculas [10].

O tamanho, massa molecular, composição elementar e estrutura de uma SH dependem da origem e idade do material [11].

Comparando ácidos fúlvicos e húmicos, os primeiros possuem uma massa molecular menor do que os ácidos húmicos. Além disso, SH originadas do solo são maiores do que aquelas de origem aquática [11].

Outra comparação que pode ser feita entre as diferentes frações de SH é com relação à composição. AH contém mais H, C, N e S e menos O do que AF. Já as huminas são similares ao AH, porém se ligam fortemente a metais e argilas, o que as torna insolúveis. Além disso, os AF possuem uma maior quantidade de grupos funcionais de natureza ácida, na maioria das vezes carboxilas [2, 11].

A Tabela 3 apresenta a um exemplo de composição elementar de SH presentes em águas naturais, mostrando a diferente composição de AH e AF.

Tabela 3 - Composição elementar de SH presentes em águas naturais. Fonte - Rocha et al. (2009).

Elemento	AF	AH
C	55,03	54,99
H	5,24	4,84
O	36,08	33,64
S	2	1,51
N	1,42	2,24

3.2.1.1 Estrutura Química de Substâncias Húmicas

A estrutura de SH é objeto de estudo há diversos anos, com início no começo do século XX.

Cada pesquisador que propôs estruturas químicas de SH, propôs com grupos funcionais similares e com a presença de componentes alifáticos e aromáticos [2].

Estudos anteriores indicam que a estrutura de tais substâncias consiste de um esqueleto de unidades alquilas e aromáticas interligadas por grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio, sendo a maior parte destes ácido carboxílico, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, cetona e quinona [11, 14].

A Figura 1 apresenta a estrutura mais recente para AH, proposta por Schulten e Schntzer (1993). Nela, o oxigênio está em grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres, enquanto que o nitrogênio está presente como estruturas heterocíclicas e como nitrilas [2].

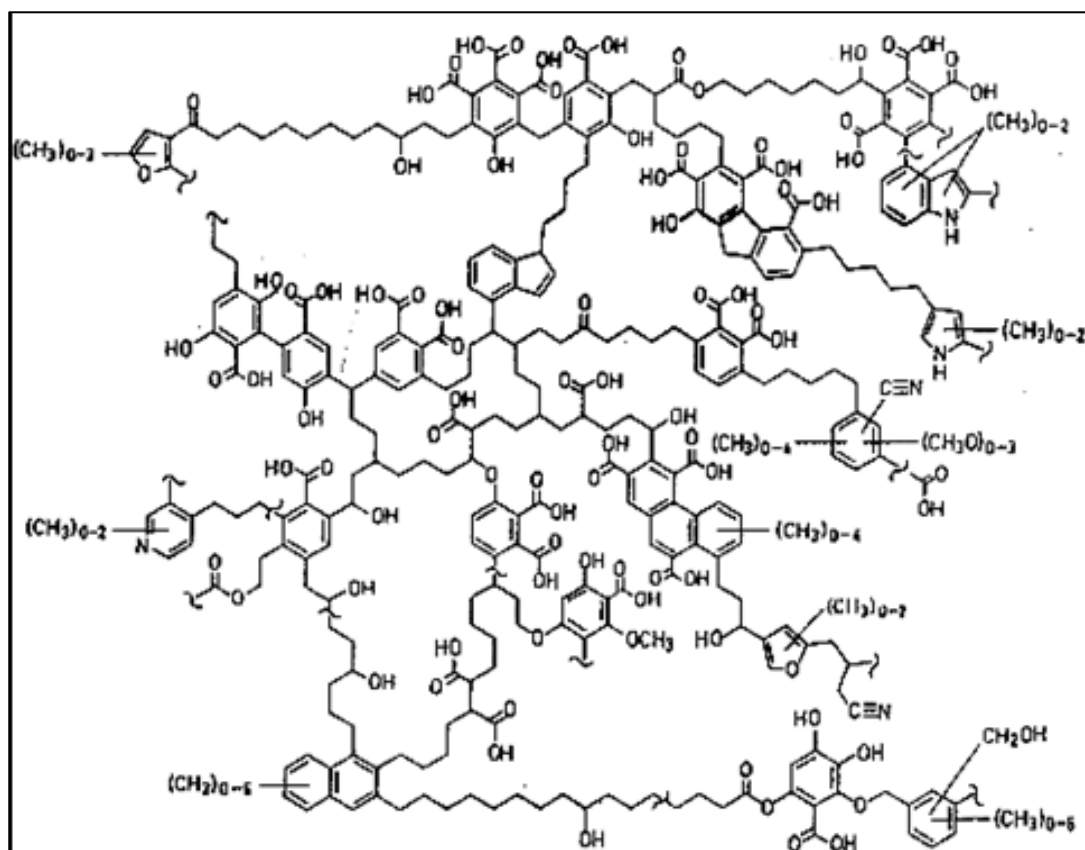


Figura 1– Estrutura de AH, de fórmula química $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$, proposta por SCHULTEN e SCHNTZER (1993). Fonte: Souza et al. (2014).

A Figura 2 apresenta a estrutura mais recente para AF, proposta por Elkins e Nelson (2002). Nesta estrutura, os principais grupos funcionais presentes são os grupos carboxílicos e dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, hidroxíácidos e ácido salicílico [2].

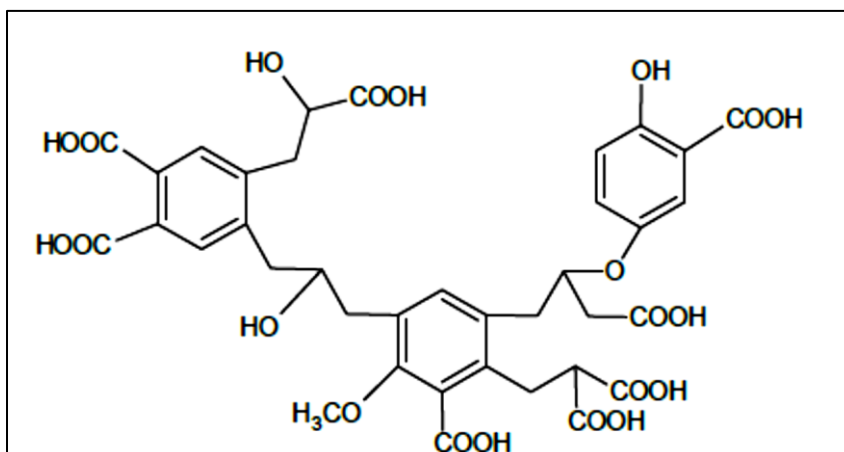


Figura 2 – Estrutura de AF proposta por ELKINS e NELSON (2002). Fonte: Souza et al. (2014).

A composição elementar das SH varia de acordo com o ecossistema no qual tais substâncias forem encontradas. Os elementos presentes na composição das SH são oxigênio, carbono, nitrogênio, enxofre e fósforo, sendo que aqueles que estão presentes em uma maior porcentagem são o carbono e o oxigênio [2].

As diferenças entre as estruturas de AH e AF consistem no fato de que AF são mais alifáticos e menos aromáticos do que os AH, além de conterem uma maior presença de ácidos carboxílicos e de grupos cetona e fenólicos. Essas diferenças fazem com que os AF sejam solúveis em qualquer pH e que os AH se tornem insolúveis em meio com baixo pH, devido à protonação de seus grupos carboxilados. Esses dois comportamentos fazem com que as SH funcionem como surfactantes, já que podem se ligar tanto com materiais hidrofóbicos quanto hidrofílicos [11].

3.3 Tratamento Convencional de Água

Água com características de potável *in natura* dificilmente é encontrada nos mananciais, sendo necessários tratamentos para torná-la apta para consumo humano [24].

As chamadas Estações de Tratamento de Água (ETAs) devem captar águas de mananciais que respeitem os limites de qualidade da água estabelecidos pelos órgãos competentes. Tais estações têm como objetivo produzir água com fins de consumo humano, límpida e de sabor agradável, sem substâncias nocivas e organismos patogênicos, adequada à lavagem de roupas e utensílios, não agressiva a equipamentos e não incrustantes. As ETAs devem produzir água livre de microorganismos patogênicos, matéria orgânica, sólidos suspensos e coloidais e qualquer substância que possa ser prejudicial à saúde. Assim, a água produzida pelas ETAs deve respeitar a qualidade estabelecida pelo padrão de potabilidade [24].

O tratamento convencional de água *in natura* possui as etapas de pré-cloração, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e correção de pH, conforme pode-se observar na Figura 3 abaixo [24, 26]:

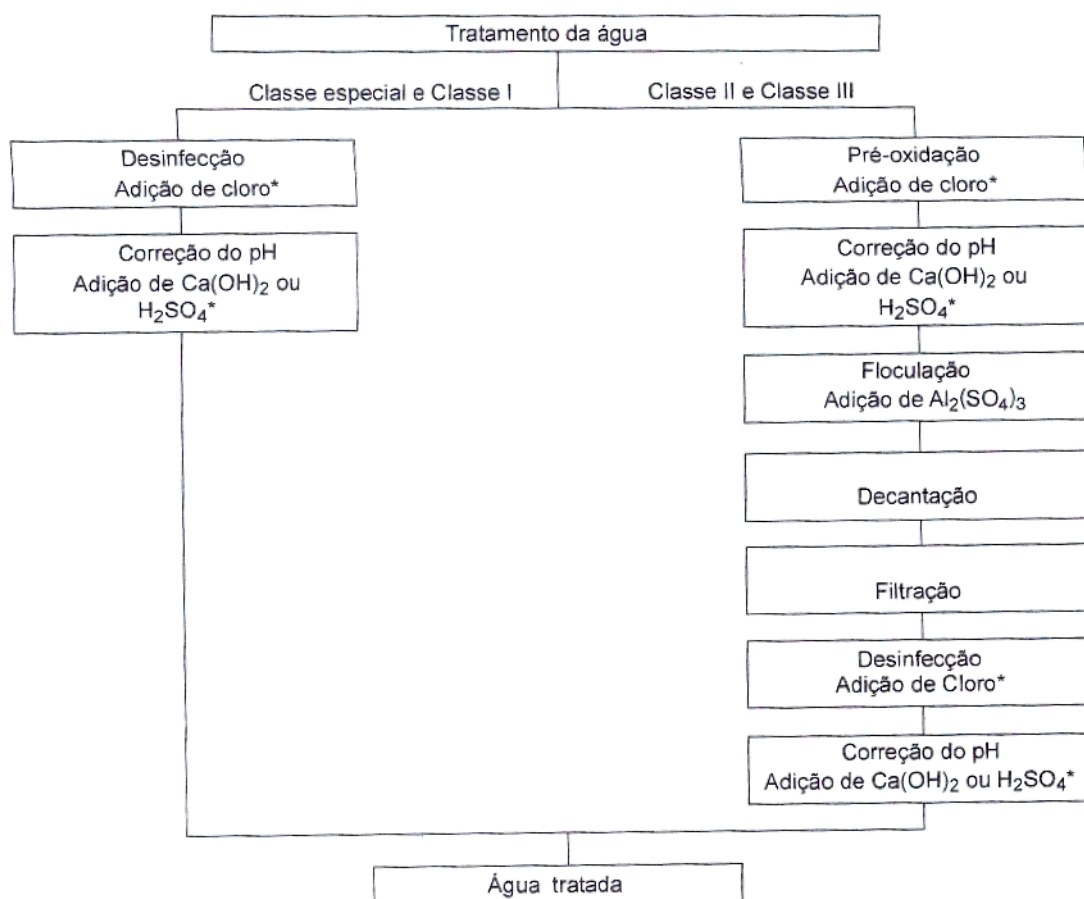


Figura 3 – Fluxograma de etapas de uma estação de tratamento convencional de água.
Fonte: Lenzi et al (2009)

3.3.1. Pré-cloração

Consiste na aplicação de uma dose de cloro líquido ou de hipoclorito de sódio, compostos que são adicionados à água para combater a proliferação de bactérias e algas e oxidar matéria orgânica e alguns componentes inorgânicos como ferro e manganês presentes em águas subterrâneas [24, 26].

Porém, quando o cloro reage com os ácidos húmicos (AH) presentes na matéria orgânica, pode ocorrer a formação de subprodutos prejudiciais à saúde, os chamados trihalometanos (THMs). Por isso, atualmente busca-se substituir a etapa de cloração por pré-oxidação com substância não clorada. Posteriormente, será explicada a reação de formação dos THMs [26].

3.3.2. Coagulação

Consiste na etapa em que ocorre a desestabilização da suspensão de partículas solidas diminutas (< 1 micron) presentes na água, a fim de possibilitar a aglutinação das mesmas e formar agregados/floculados passíveis de serem separados na etapa de decantação [26].

A coagulação tem como principal objetivo a remoção de turbidez, cor e matéria orgânica coloidal [26].

Esta etapa depende tanto das características da água assim como das impurezas presentes nela [26].

Os principais agentes coagulantes utilizados são os sais de alumínio e ferro, já que estes são eficazes na neutralização da cargas negativas superficiais e assim, na desestabilização da suspensão de uma grande quantidade de partículas que tornam as águas impuras, incluindo as substâncias orgânicas dissolvidas e as coloidais [26].

3.3.3. Flocculação

Consiste na formação de flocos os quais promovem a reunião de partículas que foram desestabilizadas na etapa anterior de coagulação, pela hidrólise do cátion coagulante e precipitação do seu hidróxido (em forma de flocos) [24, 26].

Resulta da mistura do agente coagulante à água, e ocorre em tanques denominados flocladores. Estes podem ser hidráulicos ou mecânicos. Nos flocladores hidráulicos, a mistura ocorre com a própria energia da água, enquanto nos flocladores mecânicos, com o auxílio de pás que rotacionam [24].

O processo de flocculação inicia com uma agitação intensa que vai diminuindo de intensidade com o decorrer do tempo até ficar bem lenta. Tal agitação é necessária para facilitar o choque entre as partículas e formar coágulos maiores [24, 26].

3.3.4. Decantação

Consiste na separação das partículas sólidas da água. Neste processo, as partículas mais densas que a água tendem a sedimentar para o fundo dos decantadores, que são tanques com o fundo inclinado, para um ou mais pontos de descarga de lodo. Nos decantadores, a água permanece com a ausência de forças de turbulência, permanecendo praticamente em repouso e tendo apenas um movimento tranquilo (laminar) de entrada e saída. A ausência de turbulência é necessária para facilitar a sedimentação dos flocos, contendo as partículas até o fundo do tanque. A etapa de decantação possibilita a clarificação da água que está em tratamento [24, 26].

3.3.5. Filtração

Consiste na remoção de impurezas sólidas suspensas da água através da passagem desta por um meio poroso (filtro). Neste processo são removidas as partículas não-sedimentadas, ou seja, partículas que não foram removidas no processo anterior de decantação. Além disso, ocorre também a redução de bactérias presentes na água. Trata-se da etapa de maior contribuição na produção de água que atenda aos padrões de potabilidade [24, 26].

O filtro utilizado nesta etapa de tratamento possui deferentes camadas de meios porosos, sendo que o mais utilizado atualmente é uma combinação de areia, carvão mineral (antracito) e seixos, dispostos em um tanque de acordo com a ordem citada acima. O fluxo de água no filtro pode ser descendente ou ascendente (filtro russo ou clarificador de contato), além de poder ter baixa ou alta velocidade de passagem. Na filtração descendente, as impurezas ficam retidas ao longo do meio poroso [24, 26].

A Tabela 4 abaixo mostra a classificação do filtro em função da altura do meio filtrante e da velocidade de filtração:

Tabela 4 – Classificações de filtros. Fonte: Lenzi et al (2009)

Velocidade filtração	Meio filtrante	Sentido do fluxo	Carga sobre o leito
Rápidos 120 – 360 m ³ /m ² /dia	Areia Altura = 60 – 75 cm	Ascendente	Por pressão
	Antracito Altura = 60 -75 cm	Descendente	Por gravidade
	Mistos: Antracito + areia (a) altura = 50 – 60 cm (b) altura = 15 – 20 cm		
	Mistos: areia, antracito, seixos	Fluxo misto	
Lentos 17 – 14 m ³ /m ² /dia	Areia Altura = 60 – 100 cm	Descendente Ascendente	Por gravidade

As partículas presentes na água no início do processo de filtração possuem um diâmetro de 10⁻³ mm a 1 mm e podem ser eletronegativas, eletropositivas, neutras e polímeros adicionados ou formados na etapa de coagulação. Todas estas partículas devem resistir à força do fluxo da água e permanecer retidas entre os grãos do meio filtrante. Após algum tempo de funcionamento, ocorre o acúmulo de partículas retidas no meio poroso, sendo necessária uma lavagem de filtro. Nesta lavagem, a água é inserida no sentido contrário àquele de funcionamento do filtro, sendo geralmente no sentido ascensional e com velocidade alta, de modo a possibilitar a liberação das impurezas retidas nos poros [24, 26].

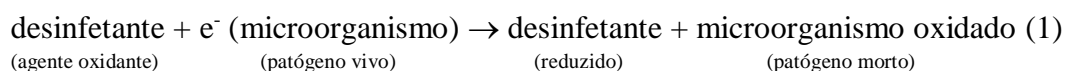
3.3.6. Desinfecção

Consiste na etapa em que ocorre a destruição de microorganismos como bactérias, fungos, vírus e algas, por exemplo, que ainda estão presentes na água mesmo após as etapas de coagulação/floculação, decantação e filtração. As etapas citadas anteriormente eliminam de 98 a 99% dos microorganismos presentes na água, já que eles estão associados ao material particulado e às micelas coloidais retidas nestas etapas [24, 26].

Na desinfecção são utilizados desinfetantes, produtos químicos que destroem os microorganismos patogênicos através de processos químicos. Os desinfetantes mais utilizados são cloro e seus derivados, ozônio, radiação ultravioleta e iodo e seus derivados, sendo este último mais utilizado no campo e para pequenas quantidade de água. No Brasil, o desinfetante mais utilizado é o cloro, já que ele apresenta os seguintes prós [24]:

- É de fácil obtenção nos estados gasoso, líquido e sólido (hipoclorito de sódio e cálcio);
- Apresenta baixo custo e facilidade de manuseio;
- Possui boa solubilidade na água;
- É um residual de fácil determinação e que garante a desinfecção através de toda a rede de distribuição de água;
- Destrói a maioria dos microorganismos patogênicos, sendo altamente eficiente;
- Remove cor, ferro e manganês;
- Reduz sabor e odor presentes na água.

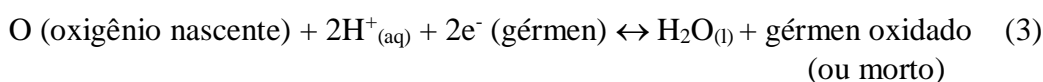
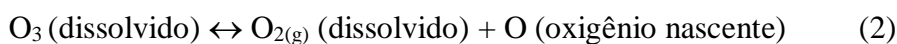
Um desinfetante age como um agente oxidante, provocando a oxidação (eliminação ou morte) do microorganismo, conforme a reação 1 abaixo [24]:



Além do cloro molecular, os derivados de cloro que também são utilizados na desinfecção da água são: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dióxido de cloro [24].

O ozônio também é um agente desinfetante utilizado neste processo, porém, no Brasil, ele não é adotado nas ETAs. Trata-se de um desinfetante altamente oxidante, mais eficiente do que o cloro para eliminar esporos, cistos de ameba e poliovírus, além de eliminar coliformes. Deve ser produzido na própria estação de tratamento devido à sua instabilidade [24].

O conjunto de reações 2 e 3 que ocorrem para oxidar o microorganismo é [24]:



Além disso, a desinfecção também pode ser feita através de agentes físicos, como radiação ultravioleta (UV), radiação gama e radiação solar [26].

3.3.7. Fluoretação

Consiste na etapa em que há a adição de flúor na água em tratamento. Tal adição tem como finalidade a prevenção do surgimento de cárie [24].

Porém, a adição de flúor na água exige controle, já que, quando em excesso, o flúor pode causar o surgimento de manchas brancas nos dentes, além de torná-los quebradiços. Ao se adicionar flúor na água, deve-se levar em consideração que as águas naturais podem contê-lo, a fim de que, com a adição, o limite máximo de concentração desse elemento nas águas estabelecido pelos órgãos competentes não seja ultrapassado [24].

3.3.8. Correção de pH

Consiste na etapa de adição de hidróxido de sódio ou cal na água. Tal correção de pH é feita para prevenir a corrosão das tubulações [24].

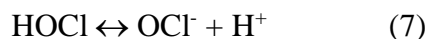
3.4 Trihalometanos

Trihalometanos (THM) são compostos de carbono simples que tiveram estes substituídos por halogênios. Sua fórmula geral é CHX_3 , onde X representa cloro, bromo, iodo e combinações dos mesmos [26, 27].

Os THMs são subprodutos gerados durante o processo de tratamento da água para potabilidade, a partir da reação entre a matéria orgânica naturalmente presente na água, como os ácidos húmicos e fúlvicos, e o oxidante cloro. As matérias orgânicas naturais encontradas em maiores concentrações são os ácidos húmicos e fúlvicos, porém, outros precursores também podem estar presentes nas águas naturais [4, 27].

Fatores como tempo de contato, temperatura, pH do meio, características e concentração de matéria orgânica natural (MON), dosagem de cloro, concentração de brometo e cloro livre residual (cloro na forma de ácido hipocloroso e íon hipoclorito) influenciam diretamente na reação de formação de THMs. Além disso, de acordo com Croue et al (2000), quanto mais hidrofóbico e mais ácido for o precursor, maior é o potencial de formação do THM [4, 19, 26, 27].

O cloro, quando em contato com a água, forma o ácido hipocloroso (HOCl) e, posteriormente, o íon hipoclorito (OCl^-), a partir da rápida dissociação do HOCl , conforme apresentado nas reações 4 a 7.

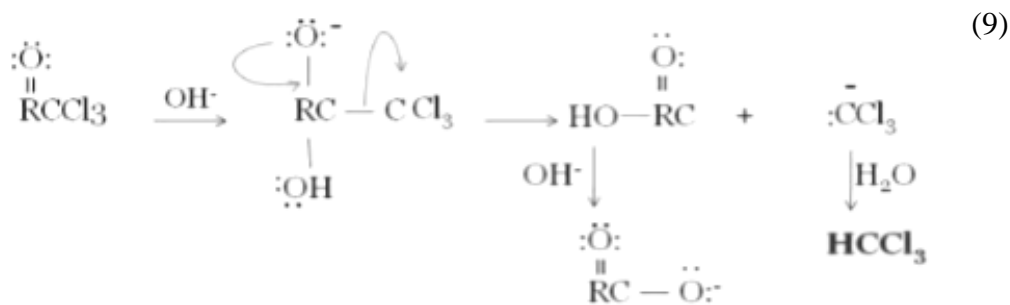


Quando o ácido hipocloroso ou o íon hipoclorito reagem com a matéria orgânica natural, podem formar os subprodutos indesejados THM. Tal reação do cloro com a MON ocorre na etapa de pré-oxidação, a primeira etapa do tratamento de águas para potabilidade. Nesta reação, o ácido hipocloroso ou o íon hipoclorito reagem com a matéria orgânica natural, especificamente com o grupo que contém

radical cetona ou aldeído. Assim, ocorre uma halogenação desses grupos e forma o trihalometano cetona, conforme a reação 8 abaixo [26]:



Posteriormente, o trihalometano cetona reage com o íon hidróxido, dissocia-se e o grupo CCl_3 reage com a água formando o trihalometano CHCl_3 , conforme a reação 9 abaixo [26]:



As reações de formação de subprodutos podem ocorrer na pré-oxidação, na desinfecção e ao longo da rede de distribuição, já que o cloro é adicionado também ao fim do tratamento a fim de evitar que qualquer microorganismo contamine a água no seu trajeto de distribuição. Os THM representam mais de 85% dos subprodutos gerados com a adição do cloro à água natural [26, 27].

Os principais compostos de THMs formados neste processo são clorofórmio (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), clorodibromometano (CHBr_2Cl) e bromofórmio (CHBr_3), que possuem as estruturas químicas apresentadas na Figura 4 a seguir [26]:

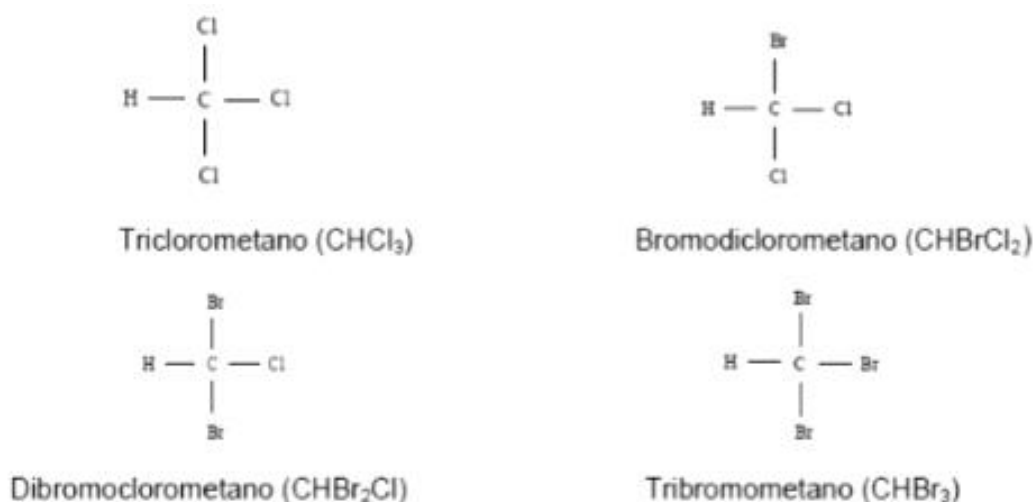


Figura 4 – Estruturas químicas dos principais trihalometanos. Fonte: Agrizzi (2011)

Dentre estes quatro compostos, o triclorometano é o subproduto mais comumente encontrado na água potável [26].

Segundo diversos estudos, o consumo de água que tenha a presença de THMs aumenta a incidência de câncer, sendo os mais comuns: bexiga, cólon e reto. Além disso, os trihalometanos estão relacionados a abortos espontâneos, partos prematuros, anomalias e defeitos congênitos. O bromodiclorometano, por exemplo, apresenta atividade genotóxica, gerando aberrações nos cromossomos de células [26, 27].

Analizamos a toxicidade dos quatro principais compostos de THM, já citados anteriormente, temos a seguinte ordem de toxicidade: clorofórmio > bromodiclorometano > dibromoclorometano > bromofórmio [26].

Devido à toxicidade dos THM, diversos países estabeleceram limites máximos permitidos de THM presentes na água para consumo humano. Na Tabela 5 estão apresentados os limites estabelecidos em diversos países [26, 27].

Tabela 5 – Limites para trihalometano. Fonte – Adaptado de Agrizzi. (2011).

País	Limite Máximo Permitido de THMs
EUA	80µg/L
Canadá	100µg/L
Alemanha	25µg/L
Holanda	75µg/L
França	10µg/L
Brasil	0,1mg/L
Japão	100µg/L
Austrália	250µg/L

Além disso, a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere os limites máximos permitidos para os quatro principais THMs, conforme a Tabela 6 [27].

Tabela 6 – Limites para os principais THMs de acordo com a OMS. Fonte: Adaptado de De Lima. (2014)

Subproduto	Valor Guia (µg.L ⁻¹)
Bromodiclorometano	60
Dibromoclorometano	100
Bromofórmio	100
Clorofórmio	300

3.4.1 Meios de Reduzir o Potencial de Formação de Trihalometano

O potencial de formação dos trihalometanos é um fator que deve ter especial atenção para possibilitar a redução significativa na concentração de THMs presentes na água para consumo humano. Assim, é necessária a redução de tal potencial.

A redução da quantidade de THMs presente pode ser feita a partir dos seguintes meios [21, 26]:

- Controle de qualidade do manancial que fornecerá a água bruta, a fim de diminuir a concentração de matéria orgânica natural (MON), íon Br^- e algas;
- Remoção dos precursores através de tratamentos como a coagulação, por exemplo;
- Pré-oxidação dos precursores através da utilização de oxidantes alternativos (dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, etc.);
- Tratamento para a remoção de THMs, como carvão ativado granular, carvão em pó, filtração em membranas arraste com ar, por exemplo;
- Reduzir a dose de cloro aplicada no tratamento.

No caso da utilização de oxidantes alternativos, tal desinfetante deve [21]:

- Ser facilmente gerado e de uso generalizado;
- Ser um ótimo biocida;
- Ter um residual de fácil medição;
- Produzir menos ou nenhum subproduto indesejado;
- Ter um baixo custo;

3.5 Pré-Oxidantes que Podem Degradar Ácido Húmico

A utilização de oxidantes alternativos na etapa de pré-oxidação, a fim de pré-oxidar a substância húmica, é um meio que tem recebido especial atenção nas últimas décadas.

Como oxidantes alternativos tem-se ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e os processos oxidativos avançados (POAs).

O ozônio é um oxidante de grande eficiência utilizado em tratamento de água. É um oxidante que precisa de um menor tempo de contato com o precursor mas que tem o seu poder desinfetante feito pelo residual de oxigênio molecular, que por sua vez é instável e não encontrado na água após alguns minutos da aplicação do ozônio. Quando em contato com a água, o ozônio se decompõe rapidamente através de mecanismos que geram o radical livre hidroxila ($\text{OH}\cdot$), altamente reativo [4, 14, 29].

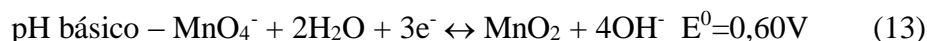
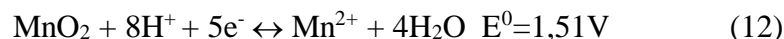
O ozônio degrada o ácido húmico através da quebra do anel aromático deste e sua posterior mineralização total. O mecanismo de degradação do AH pelo ozônio é o seguinte: primeiramente, através da ozonização, o AH é hidroxilado em meio aquoso e este é oxidado, rompendo ligações, principalmente o anel aromático. Após isso, ocorre a geração de diversos compostos voláteis como aromáticos, aldeídos, cetonas, alcoóis, fenóis, ácidos e ésteres. Os compostos voláteis aromáticos, aldeídos, cetonas, alcoóis e fenóis são então oxidados, gerando ácidos e ésteres que são posteriormente totalmente mineralizados a CO_2 [14, 29].

Além disso, o ozônio pode ser combinado com o peróxido de hidrogênio, no processo chamado peroxônio. Este é um POA que gera uma maior quantidade de radical livre hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em relação à organização [4].

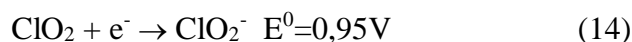
O permanganato de potássio também é um oxidante que, quando utilizado na etapa de pré-oxidação, reduz a formação dos subprodutos indesejados (THMs). Ao ser adicionado em meio aquoso, o permanganato de potássio se dissocia, formando K^+ e MnO_4^- , conforme apresentado na reação 10 [26].



Por sua vez, o íon permanganato apresenta diferentes comportamentos em função do pH, conforme apresentado nas reações 11 a 13 [26].



Outro oxidante alternativo utilizado no tratamento de água é o dióxido de cloro (ClO_2), que funciona como um oxidante seletivo, já que ele é reduzido a clorito (ClO_2^-), e altamente reativo. Tal reação é apresentada abaixo, na reação 14 [30].



Alem disso, o dióxido de cloro não sofre a influência do pH do meio, mas forma alguns subprodutos organohalogenados (exceto trihalometanos), clorito e clorato. Outro ponto negativo do dióxido de cloro é que ele deve ser gerado na própria estação de tratamento de água. A geração do dióxido de cloro pode se dar através de dois meios [30, 31]:

- Através da mistura de soluções de clorito de sódio com o gás cloro, conforme a reação 15 abaixo.



Mas neste processo, como há a utilização de gás cloro, este pode levar à formação de trihalometanos.

- Através da mistura de soluções de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio e clorato de sódio.

Neste processo não há a geração de trihalometanos, devido à ausência do gás cloro.

Outros importantes pré-oxidantes que são capazes de degradar ácidos húmicos são os processos oxidativos avançados (POAs). Tais processos não realizam a transferência de fase dos poluentes a serem retirados da água, mas sim os oxidam empregando diferentes combinações de precursores. No tópicos a seguir serão explicados os processos oxidativos avançados [22, 28].

3.6 Processos Oxidativos Avançados

São processos formados por reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, em sua grande maioria radicais livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), transformando a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ânions inorgânicos ou transformando-os em produtos menos complexos e mais oxidados do que seus precursores. Os radicais hidroxila são gerados em uma quantidade suficiente para degradar toda a MON presente, utilizando inclusive diferentes combinações de precursores (H_2O_2 , O_3 , UV, ultra-som, sais de ferro e etc). Além disso, os POAs podem degradar até mesmo matéria orgânica recalcitrante em compostos biodegradáveis ou mineralizando-a completamente. Os POAs também podem ser combinados com outros processos, como os biológicos e os físico-químicos, potencializando a eficiência global do tratamento. Quando utilizados de forma isolada, os POAs são efetivos na degradação de substâncias de águas pouco contaminadas. Quando o efluente possui um maior grau de contaminação, é necessária a combinação do POA com outros processos biológicos e/ou físico-químicos [3, 8, 25, 28].

O radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), gerado nos POAs, possui um elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), é altamente reativo e possui uma reduzida seletividade. Além disso, tal potencial é superior àqueles do cloro, do dióxido de cloro e do ozônio, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Oxidantes e seus potenciais de oxidação. Fonte: Dezotti (2008)

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
•OH	2,80
O (¹ D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical Peridróxido	1,70
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O ₂	1,23

As reações entre o radical livre hidroxila (•OH) e os contaminantes orgânicos possuem constantes de reação com valores elevados (na ordem de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), sendo de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as reações envolvendo oxidantes químicos convencionais [25].

Três são os mecanismos possíveis de degradação da matéria orgânica pelo radical livre hidroxila (•OH) [28]:

- A matéria orgânica reage com o radical livre hidroxila (•OH), perdendo um H^+ de suas ligações C-H e gerando o radical oxidado R^\bullet ;
- Ocorre a transferência de elétrons, transformando os radicais livre hidroxila (•OH) em hidróxidos (OH^-);
- O radical livre hidroxila (•OH) participa de reações de adição a sistemas insaturados da matéria orgânica, formando radicais

orgânicos. Estes podem reagir novamente com $\bullet\text{OH}$ ou outros compostos.

Os POAs podem ser classificados como heterogêneos (possuem catalisadores sólidos) ou homogêneos (não possuem catalisadores sólidos) e com ou sem irradiação [22, 25, 28].

Tais processos são vantajosos para o tratamento de efluentes com baixa concentração de matéria orgânica, em torno de centenas de mg/L, com contaminantes não-biodegradáveis e que seja de difícil tratamento pelos métodos convencionais [28].

Devido às grandes vantagens dos POAs, diversos têm sido os estudos de tratamento de variados tipos de efluentes e seus contaminantes, conforme segue na Tabela 8 a seguir. No entanto, em uso industrial, somente são utilizados os processos Fenton, a foto-oxidação com UV e a combinação peróxido / ozônio.

Tabela 8 – Efluentes e compostos tratados com processos oxidativos avançados. Fonte: Araujo (2008)

Efluentes/compostos	Tratamento com POA	Referência
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	Fenton	Pirkanniem <i>et al.</i> (2007)
Água de produção de petróleo	Fotocatálise heterogênea/H ₂ O ₂	Bessa <i>et al.</i> (2001)
Benzeno, tolueno e xileno (BTX) e efluente contaminado com gasolina	TiO ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV, foto-Fenton	Tiburtius <i>et al.</i> (2005)
Chorume	H ₂ O ₂ /UV, Fenton e foto-Fenton	Pacheco e Peralta-Zamora (2004)
Clorofenóis	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV e foto-Fenton	Benitez <i>et al.</i> (2000)
Corantes azo	UV/TiO ₂ , O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/TiO ₂ , Fenton e H ₂ O ₂ /UV	Hsing <i>et al.</i> (2007) Lima (1998) Araujo <i>et al.</i> (2007) Neto (2004)
Efluente farmacêutico	Fenton	Martinez <i>et al.</i> (2003)
Efluente papelero	Fenton e foto-Fenton	Torradez <i>et al.</i> (2003)
Efluente têxtil	O ₃ , H ₂ O ₂ /UV and TiO ₂ /UV	Alaton <i>et al.</i> (2002)
Éter Metil terc-butil (MTBE)	H ₂ O ₂ /UV	Cater <i>et al.</i> (2000)
Fenóis	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV/H ₂ O ₂ , Fenton e TiO ₂ /UV	Esplugas <i>et al.</i> (2002) Cruz, 2000
Herbicidas	O ₃ /H ₂ O ₂	Chen <i>et al.</i> (2007)
Nitrofenóis	H ₂ O ₂ /UV	Goi e Trapido (2002)
Pesticidas	H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV-solar, Fenton e foto-Fenton solar	Momani <i>et al.</i> (2007)
Tetracilina (antibiótico)	Foto-Fenton solar	Bautitz e Pupo Nogueira (2007)

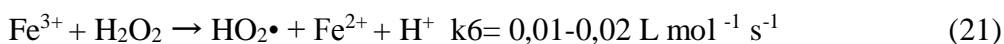
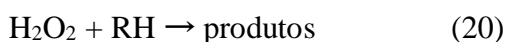
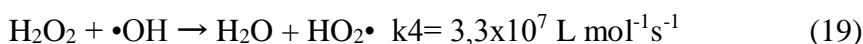
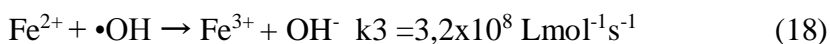
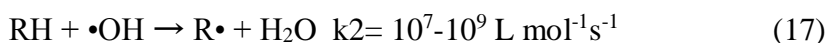
3.7 Reação de Fenton

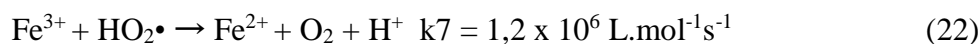
Trata-se de um processo que consiste na aplicação de íons de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio em meio ácido, tendo como um de seus produtos o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este último é altamente reativo, com um potencial de oxidação E° de 2,8V e uma reduzida seletividade, atuando como um agente oxidante intermediário e tendo um baixo tempo de meia-vida, na ordem de milissegundos. É um agente capaz de oxidar inúmeras substâncias orgânicas presentes no meio reacional [7, 8, 9].

Outra importante característica da reação de Fenton é a geração de íons Fe^{3+} e a sua posterior regeneração a Fe^{2+} . Como estes dois íons são coagulantes, o reagente de Fenton pode atuar tanto na oxidação quanto na coagulação de substâncias durante processos de tratamento [7, 9, 12].

Durante o processo de Fenton não há a formação de subprodutos halogenados, diferentemente do que ocorre na pré-oxidação tradicional que utiliza o cloro como agente oxidante. Além disso, não há a utilização de reagentes tóxicos nem a geração de resíduos [9, 15, 17].

O processo de Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas que utilizam os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores, decompondo o peróxido de hidrogênio e produzindo o radical livre hidroxila. Abaixo estão apresentadas as reações 16 a 23 que compõem tal sistema [13, 28]:





Na reação 16 tem-se a decomposição do peróxido de hidrogênio e a geração do radical livre hidroxila. Assim que é formado, tal radical oxida a matéria orgânica presente, conforme indicado na reação 17.

Paralelamente a estas duas reações ocorrem as reações 18 a 23, nas quais estão incluídas reações de competição pelo radical livre hidroxila, representadas pelas reações 18 e 19. Nestas duas últimas, tanto o íon Fe^{2+} quanto o peróxido de hidrogênio atuam como agentes sequestrantes do $\bullet\text{OH}$. Assim, a partir destas reações pode-se ver a importância da dosagem adequada destes dois reagentes, de forma a estes não consumirem o radical livre hidroxila nem diminuïrem a eficiência do processo de Fenton.

Já na reação 20 tem-se a oxidação da matéria orgânica diretamente pelo peróxido de hidrogênio, que possui um potencial de oxidação menor do que aquele apresentado pelo $\bullet\text{OH}$.

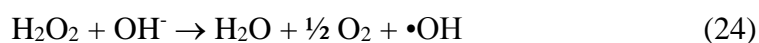
Nas reações seguintes, 21 e 22, tem-se a decomposição do peróxido de hidrogênio pelo íon Fe^{3+} e a regeneração do íon Fe^{2+} , processo este que também é apresentado na reação 23 pela ação de radicais orgânicos intermediários.

Segundo estudos feitos anteriormente, três são os fatores que têm grande influência sobre a eficácia da reação de Fenton: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração do íon Fe^{2+} ; sendo então essencial a otimização de tais fatores para o bom funcionamento do processo de Fenton. Porém, a faixa de dosagem de pH de cada um destes reagentes varia de acordo com o tipo de efluente a ser tratado [28].

Analisando-se o conjunto de reações apresentado anteriormente, pode-se constatar que o excesso de íon Fe^{2+} favorece a reação 18, consumindo o radical livre hidroxila e parando a reação. Já quando o peróxido de hidrogênio está em excesso, favorece-se a reação 19, ocorrendo novamente o consumo do radical livre hidroxila e produzindo o radical hidroperoxila, que possui um potencial de

oxidação menor do que o primeiro e diminui, portanto, a eficiência da reação de Fenton.

Com relação ao pH, estudos anteriores determinam de a faixa ótima para o bom funcionamento da reação de Fenton é de 3 a 4. Um dos fatos que influenciaram esta escolha é que o potencial de oxidação do radical livre hidroxila diminui com o aumento do pH, sendo $E^\circ = 2,8V$ em meio ácido e $E^\circ = 1,95V$ em meio básico. Além disso, o peróxido de hidrogênio é instável em meio alcalino, podendo se decompor segundo a reação 24 e diminuir a eficiência da oxidação [28].



Além disso, estudos realizados anteriormente indicam que o tempo de reação também é uma variável a ser avaliada. Usualmente, nos 10 primeiros minutos da reação de Fenton ocorre uma redução de DQO significativa [28].

O processo de Fenton é realizado em quatro etapas [20, 28]:

- Ajuste de pH;
- Reação de oxidação, através da adição do íon Fe^{2+} seguido do peróxido de hidrogênio;
- Neutralização e coagulação, através de um novo ajuste de pH para valores entre 6 e 9, ocorrendo a precipitação do hidróxido de ferro;
- Precipitação do hidróxido de ferro e outros metais, podendo ser removidos da solução.

Como vantagens da reação de Fenton tem-se:

- Custo relativamente baixo;
- Utilização de sal de ferro, abundantemente disponível;
- Ausência de subprodutos halogenados;
- Não gera resíduos nem produtos tóxicos;
- Não utiliza produtos tóxicos como reagentes.

4. Materiais e Métodos

Serão apresentados neste capítulo os procedimentos experimentais e materiais utilizados nos experimentos que foram realizados no Laboratório de Tratamento de Água e Efluentes Industriais do DEQM/PUC-Rio.

4.1 Água de Estudo

A água de estudo foi preparada a partir da dissolução de 0,01g de ácido húmico comercial Sigma-Aldrich em 15 mL de NaOH 0,05M. Após essa dissolução, a solução de ácido húmico foi dissolvida em água deionizada até completar o volume de 1L, obtendo-se uma concentração de 10mg/L de ácido húmico. Posteriormente foram retiradas alíquotas de 250 mL desta solução, sendo completados os volumes até 500 mL com água deionizada, tendo então soluções com concentração final de 5 mg/L de ácido húmico. Todas as experiências cinéticas foram realizadas em béquer de 600 mL, com agitador magnético, volume de água de 500 mL e temperatura de 25 °C +/- 1 °C.

4.2 Determinação de UV_{350 nm}

Para cada água de estudo e suas respectivas amostras submetidas às experiências cinéticas com o processo de Fenton, foram realizadas as leituras de absorbância no ultra-violeta (UV) no comprimento de onda de 350 nm, em triplicata. As amostras foram referentes aos tempos de reação de 30 segundos, 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos e 5 minutos de cada condição operacional. A metodologia utilizada para tais leituras seguiu aquela indicada pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [1], filtrando-se as amostras, antes da análise, através de uma membrana com tamanho de poro de 0,45µm. O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro UV/VIS modelo Cary ®100 UV-Vis, marca Varian com faixa de comprimento de onda de 190-90 nm.

4.3 Determinação de Carbono Orgânico Total

Para cada amostra da água de estudo submetida às experiências cinéticas com o processo de Fenton durante 5 minutos, foi realizada a leitura do carbono orgânico total (COT). Tais leituras foram realizadas no analisador de carbono

modelo TOC-VCPN, da marca Shimadzu. Tal aparelho segue o método 680°C combustion catalytic oxidation/NDIR, que obtém o COT a partir das quantidades de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), ou seja:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (25)$$

4.4 Determinação de Ferro Residual

Para cada amostra da água de estudo submetida às experiências cinéticas com o processo de Fenton com sua respectiva condição operacional, ao final de 5 minutos foi realizada a leitura do ferro total residual. Tais leituras foram feitas no aparelho analisador de ferro total dissolvido por absorção atômica modelo contrAA 700 da marca AnalytikJena.

4.5 Determinação de H₂O₂ Residual

Para cada amostra da água de estudo submetida às experiências cinéticas com o processo de Fenton com sua respectiva condição operacional, ao final de 5 minutos de reação foi realizada a leitura de peróxido de hidrogênio residual. Tais leituras foram feitas no aparelho reflectômetro modelo Reflectoquant RQFlex® 10-plus, da marca Merck, que possui o limite de leitura de concentração de 0 a 20 mg/L. Assim, foram utilizadas fitas reativas do kit de análise, que eram mergulhadas na solução de análise e inseridas no reflectômetro para leitura. Tal aparelho segue o método de reflectometria, em que a diferença de intensidade entre a intensidade emitida e a refletida permite a determinação quantitativa da concentração do composto analisado, neste caso o peróxido de hidrogênio.

4.6 Quantificação de Ácidos Húmicos

A determinação da concentração de ácidos húmicos (AH) de cada amostra tratada foi feita a partir da leitura da absorbância no comprimento de onda de 350 nm. Para cada condição operacional da reação de Fenton foram retiradas alíquotas para análise nos tempos de 30 segundos, 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos e 5 minutos.

Para a obtenção de um valor exato de tais concentrações de AH, foi montada uma curva de calibração. Para a montagem desta curva foram

preparadas soluções de AH nas concentrações de 2,5 mg/L, 5 mg/L, 7,5 mg/L e 10 mg/L. Após isso, foram realizadas as leituras de absorvância de tais amostras, sempre em triplicata, e montado o gráfico da curva de calibração com os valores médios de cada amostra.

Na Tabela 9 abaixo estão os valores da curva de calibração e em seguida é apresentada a Figura 5 com o gráfico de tal curva.

Tabela 9 – Valores de absorvância para a curva de calibração

Concentração de Ácidos Húmicos	Absorvância
0	0
2,5	0,039
5	0,0705
7,5	0,1077
10	0,1447

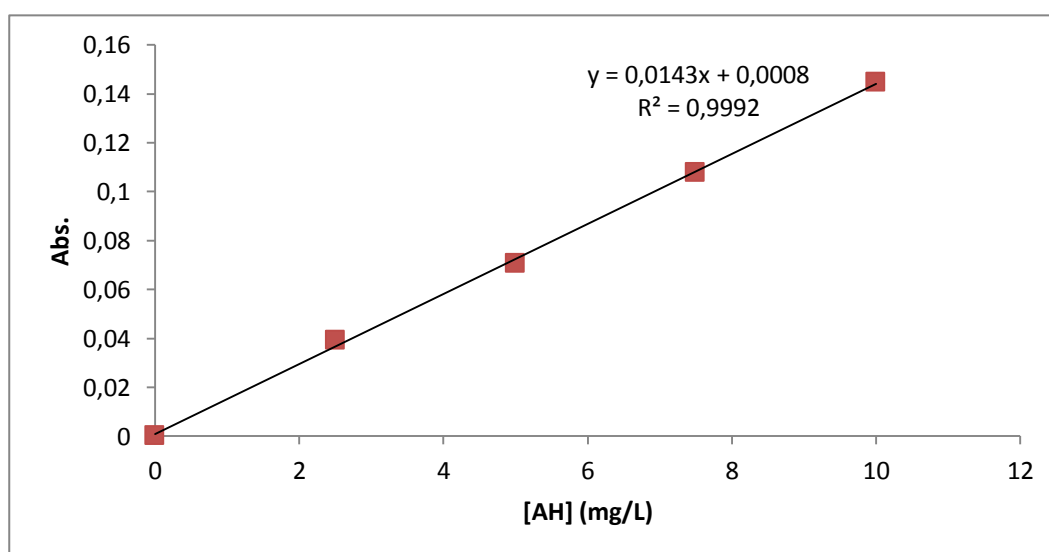


Figura 5 – Curva de calibração de ácidos húmicos

Além disso, um modo de se ter uma estimativa da degradação do ácido húmico pela reação de Fenton é através da leitura de COT. Tal leitura fornece uma estimativa da quantidade de matéria orgânica que foi mineralizada. Isso se dá porque ele representa uma medida direta da existência de matéria orgânica na amostra de água, quantificando o carbono presente em tal.

Assim, foram realizadas as leituras das amostras da água de estudo sem prévio tratamento e após a reação de Fenton em todas as suas condições operacionais.

4.7 Medição de pH

A medição do pH foi realizada utilizando o aparelho pHmetro Metrohm-827, que segue o método potenciométrico. Tal aparelho era periodicamente calibrado utilizando soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

4.8 Planejamento Fatorial

Para uma análise dos efeitos de cada variável manipulada durante as diferentes condições operacionais da reação de Fenton, foi utilizado o planejamento fatorial. O planejamento fatorial permite calcular se os efeitos de cada variável são significativos, independentes ou dependentes entre si, indicando se há interação entre elas. Para a análise estatística foi utilizado o software Statistica.

Para este trabalho foi escolhido trabalhar com 3 variáveis em 2 níveis e triplicata no ponto central. Assim, o número total de experimentos para este planejamento fatorial foi de 11 experimentos, sendo 3 deles a triplicata do ponto central.

As variáveis analisadas foram pH, dosagem inicial de peróxido de hidrogênio e razão molar entre peróxido de hidrogênio e íon ferro 2^{+} . Estas variáveis foram escolhidas após o estudo de diversas referências bibliográficas, que tinham como foco a reação de Fenton.

Nas tabelas a seguir são apresentados os níveis de cada variável e as condições operacionais de cada experimento.

A concentração de AH na água sintética de estudo foi escolhida como tendo 5 mg/L de modo a cobrir uma ampla faixa de concentração de AH em águas, conforme apresentado na Tabela 10 abaixo: [23]

Tabela 10 – Concentrações de Substâncias Húmicas em Diferentes Sistemas Aquáticos

Sistema Aquático	Concentração Estimada de SH (mg/L)
Águas superficiais	7 – 30
Águas Subterrâneas	20
Águas Marinhas	0,0029

A dosagem de peróxido de hidrogênio foi determinada baseada no cálculo estequiométrico da reação entre o ácido húmico e o peróxido de hidrogênio, conforme a reação abaixo:



Massa molecular ácido húmico = 5534 g/mol

Massa molecular peróxido de hidrogênio = 34 g/mol

0,005g de ácido húmico equivale a $9 \cdot 10^{-7}$ mol

Pela estequiometria necessitamos de $\approx 6,32 \cdot 10^{-4}$ mol de peróxido de hidrogênio para a reação com 0,005 g de ácido húmico. Isso equivale a 0,02149 g de peróxido de hidrogênio, ou seja, uma dosagem de 21,49 mg/L.

A faixa de pH 4 a 7 foi escolhida para cobrir uma condição conhecidamente favorável para a reação de Fenton (pH 4) e o limite superior de pH 7 que corresponde à condição típica de pH máximo de águas naturais de superfície, conforme explicado no item 5.1.3.

Nas tabelas 11 e 12, a seguir, estão sendo apresentadas as variáveis e níveis do planejamento fatorial assim como suas condições operacionais.

Tabela 11 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial

Níveis	Variáveis		
	pH	Dosagem H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]
-1	4	21,49 mg/L	3:1
0	5,5	32,24 mg/L	4,5:1
+1	7	42,98 mg/L	6:1

Tabela 12 – Condições operacionais do planejamento fatorial

Experimento	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	pH	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]
1	21,49	4	6:1
2	42,98	4	6:1
3	42,98	4	3:1
4	42,98	7	3:1
5	21,49	7	6:1
6	21,49	4	3:1
7	21,49	7	3:1
8	42,98	7	6:1
PC 1	32,24	5,5	4,5:1
PC 2	32,24	5,5	4,5:1
PC 3	32,24	5,5	4,5:1

4.9 Descrição Experimental

Primeiramente foi preparada a água de estudo com concentração de 5 mg/L de ácidos húmicos, conforme explicado anteriormente.

Após isso, foi realizado o ajuste de pH de tal água de estudo de acordo com a condição de cada experimento. O ajuste de pH foi feito com a utilização de soluções de ácido sulfúrico 0,1M e hidróxido de sódio 0,01M.

Ajustado o pH, foi adicionada a quantidade necessária de sulfato de ferro heptahidratado de acordo com cada condição operacional. Com isso, a

solução foi submetida à agitação, em um agitador magnético, até a completa dissolução do sulfato de ferro.

Seguida à adição do sulfato ferroso, foi adicionada a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio. Tais alíquotas adicionadas à solução foram retiradas de uma solução 1g/L de peróxido de hidrogênio previamente preparada a partir de H_2O_2 50% fornecido pela Peróxidos do Brasil. Com a adição do peróxido de hidrogênio, dispara-se o cronômetro e inicia-se a reação de Fenton.

Após isso, foram coletadas amostras de 10 mL nos tempos de 30 segundos, 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos e 5 minutos e de 50 mL no tempo de 5 minutos. De modo a parar a reação, foi adicionado sulfito de sódio em todas as amostras, sendo então estas analisadas posteriormente. O sulfito de sódio foi utilizado porque consome todo o peróxido de hidrogênio presente na solução, parando a reação de Fenton, além de não interferir em nenhuma análise. As análises feitas foram de absorbância, COT e ferro total, sendo que estas duas últimas foram analisadas apenas ao final da reação ($t = 5$ minutos).

Além disso, foram realizadas medições de peróxido de hidrogênio residual nos tempos de 5 minutos, 1 hora e 2 horas, a fim de se ter um conhecimento do decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tratamento nas ETAs até a sua etapa final de cloração (desinfecção).

A Figura 6 abaixo apresenta o fluxograma das etapas experimentais.

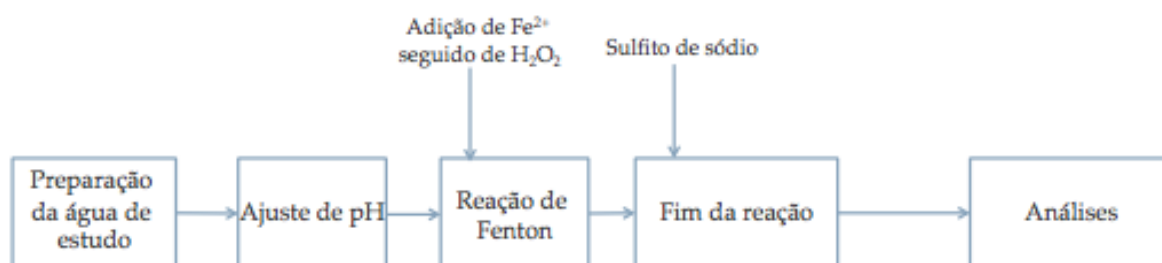


Figura 6 – Fluxograma de etapas experimentais

Todas as condições operacionais trabalhadas em cada experimento foram estabelecidas no planejamento fatorial.

Adicionalmente aos experimentos determinados pelo planejamento fatorial, foram realizados experimentos para a oxidação do ácido húmico apenas com peróxido de hidrogênio (com uma dosagem de 21,49 mg/L e pH variando entre 4,0 e 7,0) e com Fenton em condições diferentes daquelas já trabalhadas. Tais experimentos foram realizados para efeito de comparação, e com o interesse de verificar a possibilidade de emprego de dosagens menores de H_2O_2 . A Tabela 13 abaixo apresenta os novos experimentos:

Tabela 13 – Condições operacionais de experimentos adicionais

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mg/L)	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$
Peróxido 1	21,49	4	-
Peróxido 2	21,49	7	-
Novo Fenton 1	10,75	4	3:1
Novo Fenton 2	10,75	7	3:1
Novo Fenton 3	5,4	4	3:1
Novo Fenton 4	5,4	7	3:1

4.10 Possível Contribuição de Coagulação/Floculação

Adicionalmente aos experimentos anteriormente realizados, determinados pelo planejamento fatorial e pelos experimentos subsequentes, foram realizados experimentos adicionais para se verificar uma eventual contribuição da coagulação/floculação na remoção de ácidos húmicos. Para isso, foi simulado o efeito de coagulação/adsorção do AH com o íon Fe^{3+} e seu hidróxido, que são gerados durante a reação de Fenton. (com uma dosagem de 21,49 mg/L e pH variando entre 4,0 e 7,0) e com Fenton em condições diferentes daquelas já trabalhadas. Tais experimentos foram realizados adicionando-se apenas sulfato férrico na água de estudo, em duas condições de pH, 4 e 7. A Tabela 14 abaixo apresenta os referidos experimentos:

Tabela 14 – Condições operacionais de experimentos adicionais somente com ferro

Experimento	$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mg/L)	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$
Ferro 1	23,5	4	0
Ferro 2	23,5	7	0

5. Resultados e Discussão

5.1 Planejamento Fatorial

Após a realização de testes preliminares, onde foram manipulados os parâmetros de dosagem inicial de peróxido de hidrogênio, pH da água de estudo e razão molar entre peróxido de hidrogênio e íon ferro 2+, foram determinados os níveis de cada um destes parâmetros (variáveis) assim como o ponto central. Os resultados dos testes preliminares estão apresentados no apêndice 1.

Para este planejamento fatorial foi escolhido trabalhar com 3 variáveis, 2 níveis e triplicata no ponto central, obtendo-se um total de 11 experimentos ($2^3 + 3$). Na Tabela 15 a seguir estão apresentados os resultados para cada experimento do planejamento.

Tabela 15 – Condições operacionais e resultados dos experimentos do planejamento fatorial

Experimento	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	pH	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	Abs (5 min)	[AH] após 5 min (mg/L)	COT (mg/L)	Redução da [AH]	Redução de COT	Velocidade Inicial de degradação de AH (mg/L.min)
1	21,49	4	6:1	0,0098	0,63	2,802	87,41%	16,10%	6,92
2	42,98	4	6:1	0,0090	0,57	3,180	88,53%	4,79%	7,98
3	42,98	4	3:1	0,0161	1,07	1,065	78,60%	68,11%	7,56
4	42,98	7	3:1	0,0039	0,22	2,507	95,66%	24,94%	9,38
5	21,49	7	6:1	0,0139	0,92	0,000	81,68%	100%	8,52
6	21,49	4	3:1	0,0118	0,77	2,859	84,62%	14,40%	7,68
7	21,49	7	3:1	0,0210	1,41	0,503	71,75%	84,94%	3,1
8	42,98	7	6:1	0,0107	0,69	2,840	86,15%	14,97%	9,12
PC 1	32,24	5,5	4,5:1	0,0049	0,29	2,862	94,27%	14,31%	9,24
PC 2	32,24	5,5	4,5:1	0,0067	0,41	2,618	91,75%	21,62%	9,24
PC 3	32,24	5,5	4,5:1	0,0059	0,36	1,684	92,87%	49,58%	9,38

A velocidade inicial de degradação de ácidos húmicos (v_0) foi calculada para os 30 primeiros segundos, da seguinte forma:

$$v_0 = - ([AH]_f - [AH]_i) / (t_f - t_i)$$

onde,

$[AH]_f$ = concentração em $t = 30$ s de ácidos húmicos

$[AH]_i$ = concentração inicial de ácidos húmicos

t_f = tempo final (30 s)

t_i = tempo inicial (0 s)

A seguir serão discutidos os efeitos de cada variável sobre a degradação dos ácidos húmicos.

5.1.1 Análise Estatística

Após a obtenção dos resultados apresentados na tabela 14 foi utilizado o software Statistica para a interpretação dos mesmos, gerando os resultados apresentados na Tabela 16. A análise estatística indica variáveis assim como interações significativas entre tais, dentro da margem de erro experimental presente na pesquisa e da faixa de variação (mínimo, máximo) de cada variável (A, B e C). Tal processo analisa o efeito das variáveis - dosagem inicial de H_2O_2 (A), pH (B) e razão molar $H_2O_2:Fe^{2+}$ (C) - sobre a degradação de AH, redução de COT e velocidade inicial.

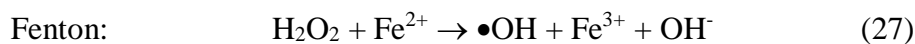
Tabela 16 – Efeitos calculados para cada variável e suas interações

Variável ou interação entre variáveis	Efeitos calculados		
	na degradação de AH	na redução de COT	na velocidade inicial
Média	86.66	37.62	8.01
A (H ₂ O ₂)	5.87	25.66	1.96
B (pH)	-0.98	30.36	-0.01
C (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	3.29	-14.13	1.21
AB	8.32	-46.86	1.49
AC	-3.08	-22.52	-1.13
BC	-3.08	16.68	1.38
ABC	-6.65	10.00	-1.72
Std. error	-0.893	13.14	0.057
Grau de confiança arbitrado = 95 %			

Os parâmetros da Tabela 16 analisados estão relacionados com os seguintes efeitos:

- Degradação de AH indica a eficiência da degradação de AH;
- Redução de COT indica a eficiência na mineralização dos subprodutos gerados pela degradação de AH;
- Velocidade inicial de degradação de AH está relacionada com a cinética da reação.

A velocidade inicial de degradação de AH é um parâmetro importante de ser avaliado, pois representa a cinética da reação de oxidação de AH. Abaixo estão apresentadas as reações de Fenton e de oxidação de AH, seguida de sua equação de velocidade:



Supondo de maneira simplificada que a equação 28 fosse elementar, ter-se-ia a seguinte equação de velocidade:

$$-d[\text{AH}]/dt = k[\text{AH}][\bullet\text{OH}] \quad (29)$$

$$\text{Onde, } [\bullet\text{OH}] = [\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (30)$$

Assim,

$$-d[\text{AH}]/dt = k[\text{AH}][\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (31)$$

A partir dos resultados apresentados e da equação 31, observa-se que a velocidade de oxidação de AH, em princípio, tem como variáveis significativas a dosagem inicial de H_2O_2 e a razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 15 observa-se que nenhuma das variáveis tem efeito significativo sobre a redução de COT, não se obtendo uma relação entre o aumento da mineralização dos subprodutos da degradação de AH e a manipulação isoladamente de cada uma das variáveis trabalhadas. Além disso, pode-se observar que o pH (como efeito isolado e na faixa estudada) não foi uma variável significativa para nenhum dos parâmetros analisados nas condições operacionais estabelecidas. Outro ponto importante indicado pelos resultados da análise estatística é que a única interação significativa entre variáveis foi AB, ou seja, a interação entre a dosagem inicial de H_2O_2 e o pH.

5.1.2 Efeito da Concentração Inicial de Peróxido de Hidrogênio

A determinação da concentração inicial (dosagem) ótima de peróxido de hidrogênio é de grande importância para uma melhor eficiência da reação de Fenton.

Quando o peróxido de hidrogênio é adicionado em excesso, este pode competir com o ácido húmico pelo radical livre hidroxila ($\text{OH}\bullet$), agindo então

como sequestrante de $\bullet\text{OH}$ conforme apresentado na reação 19 do processo de Fenton.



A dosagem ideal de peróxido de hidrogênio deve ser encontrada de modo

a:

- gerar a quantidade mínima necessária de $\bullet\text{OH}$ para que ocorra a degradação do AH;
- promover a regeneração do Fe^{2+} ;
- não agir como um agente sequestrante de $\bullet\text{OH}$;
- maximizar a degradação do AH.

Abaixo estão apresentadas as figuras 7 a 10 com os gráficos com os resultados de todos os experimentos.

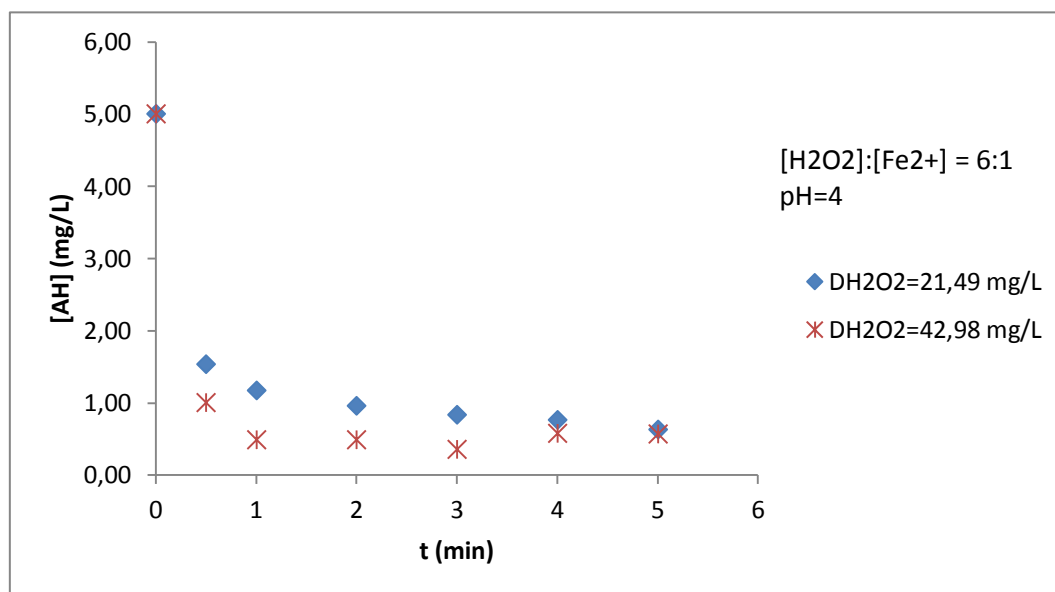


Figura 7 – Concentração de AH versus tempo, nas condições de pH=4 e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=6:1$

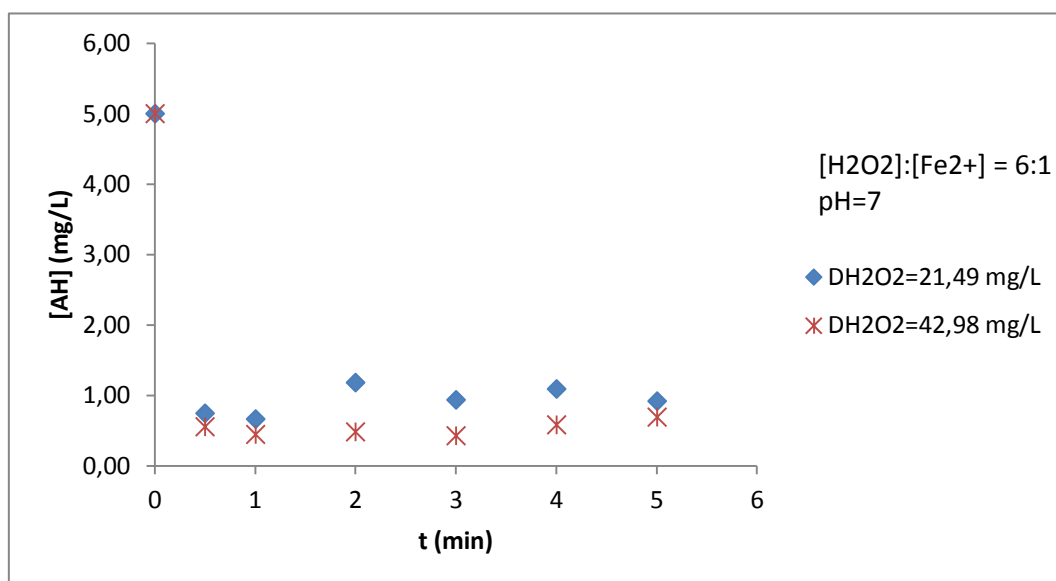


Figura 8 – Concentração de AH versus tempo, nas condições de pH=7 e razão molar [H₂O₂]:[Fe²⁺]=6:1

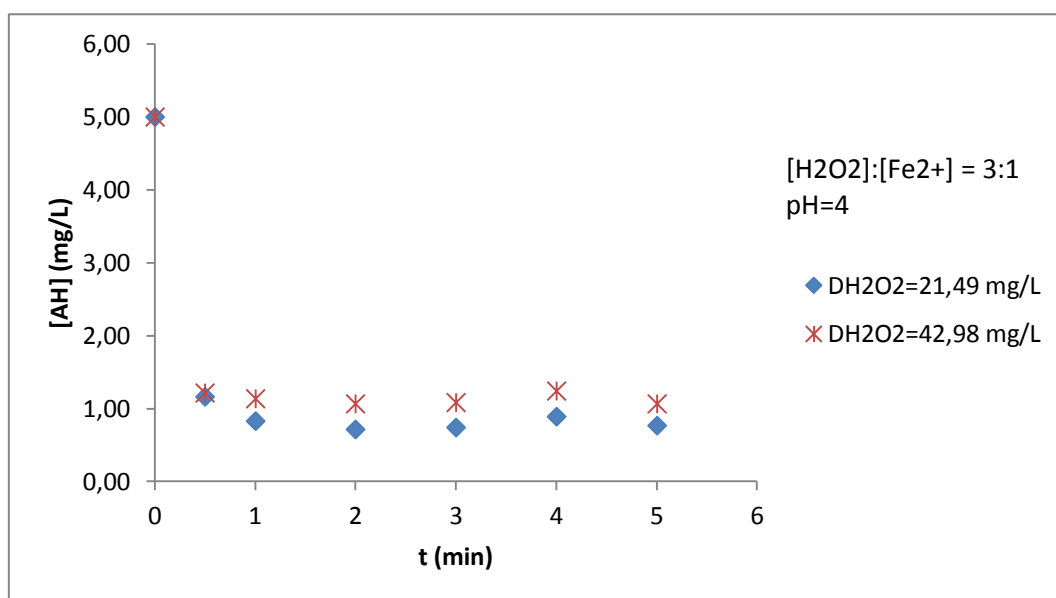


Figura 9 – Concentração de AH versus tempo, nas condições de pH=4 e razão molar [H₂O₂]:[Fe²⁺]=3:1

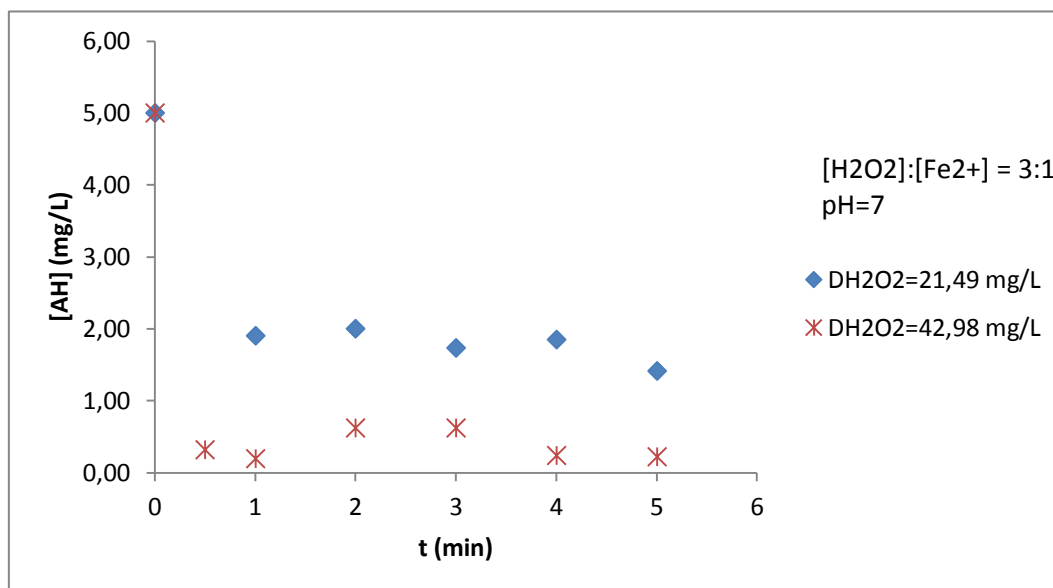


Figura 10 - Concentração de AH versus tempo, nas condições de pH=7 e razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 3:1$

Pela Figura 7, após 5 minutos, pode-se observar que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio promoveu um aumento não muito significativo na eficiência de degradação do AH, já que quando a concentração é de 21,49 mg/L, a redução da concentração de AH foi de 87,4% e quando é de 42,98 mg/L tal redução é de 88,5%. Porém a análise cinética indica que quando se mede a velocidade inicial de degradação do AH, vê-se um aumento mais significativo desta, indo de 6,9 mg/L.min para 8,0, mg/L.min com o aumento da dosagem inicial de peróxido de hidrogênio. Além disso, houve uma menor redução de COT, indo de 16,1% para 4,8% com o aumento de tal variável.

Pela Figura 8, após 5 minutos, pode-se observar o mesmo comportamento apontado para a Figura 7, já que o aumento da eficiência de redução na concentração de AH foi de 84,6% para 86,2% e o aumento na velocidade inicial de degradação foi de 7,7 mg/L.min para 9,1 mg/L.min. Com relação à redução do COT, este sofreu uma queda em seu valor, indo de 100% para 15,0% com o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio

Pela Figura 9, após 5 minutos, pode-se observar um comportamento contrário àquele dos dois gráficos anteriores. Quando a dosagem inicial de peróxido de hidrogênio foi aumentada, houve uma queda na redução da concentração de AH, indo de 84,6% para 78,6%, e uma insignificante queda na

velocidade inicial de degradação do AH, indo de 7,7 mg/L.min para 7,6 mg/L.min. Porém, houve um significativo aumento na redução de COT, indo de 14,4% para 68,1%.

Analisando a Figura 10, após 5 minutos, pode-se observar um comportamento semelhante àquele apresentado nas figuras 7 e 8, porém de forma mais significativa. Neste gráfico, com o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, houve um significativo aumento na redução da concentração de AH, indo de 71,8% para 95,7% e um significativo aumento na velocidade inicial de degradação do AH, indo de 3,1 mg/L.min para 9,4 mg/L.min. Com relação ao COT, houve uma queda na redução deste parâmetro, indo de 84,9% para 24,9%.

Assim, a partir dos quatro gráficos apresentados, pode-se observar que o aumento da dosagem inicial de peróxido de hidrogênio gera um aumento na degradação de AH, mas uma queda na redução de COT. Isso indica que o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio faz com que o ácido húmico seja mais degradado, porém menos mineralizado. Ou seja, a degradação do AH gera subprodutos que não sofrem a total mineralização até CO₂ e H₂O.

5.1.3 Efeito da Razão Molar [H₂O₂]:[Fe²⁺]

A determinação da razão molar [H₂O₂]:[Fe²⁺] ótima tem grande importância para uma melhor eficiência da reação de Fenton. Ela é necessária para se determinar a quantidade de Fe²⁺ em função da dosagem inicial de peróxido de hidrogênio. Quanto maior a razão molar, menor é a concentração de Fe²⁺.

Quando se tem Fe²⁺ em excesso no processo de Fenton, esse pode agir como agente sequestrante do radical livre hidroxila (OH•). Isso é demonstrado na reação 18 do processo de Fenton.



A razão molar ótima deve ser encontrada de modo a:

- Promover o bom funcionamento da reação 1 do processo Fenton, de modo a gerar a quantidade mínima necessária de $\bullet\text{OH}$ para a degradação do ácido húmico;
- Não gerar um excesso de Fe^{2+} , para que este não aja como um agente sequestrante de $\bullet\text{OH}$;
- Maximizar a degradação de ácidos húmicos.

Abaixo estão apresentadas as figuras 11 a 14 com os gráficos com os resultados de todos os experimentos.

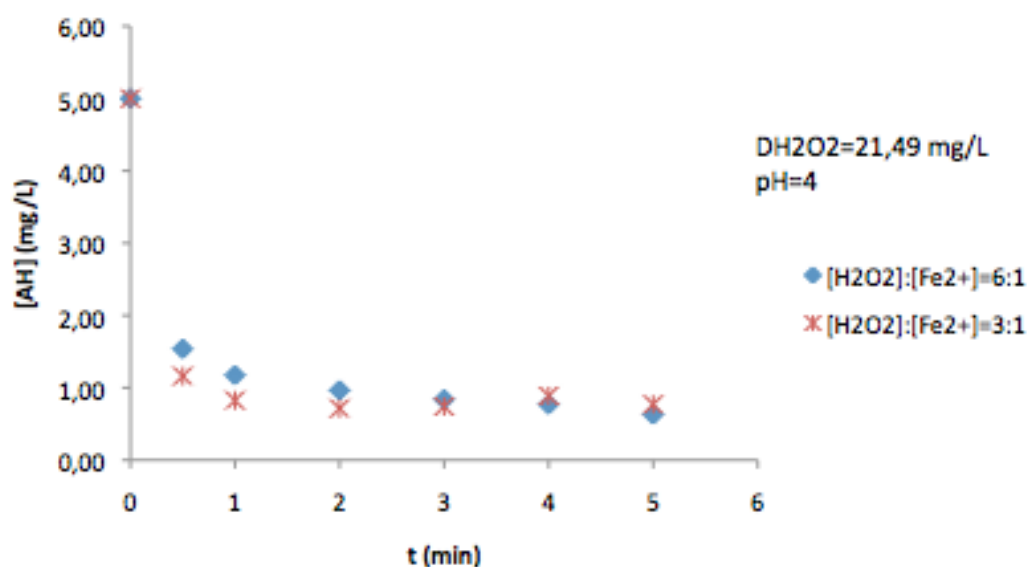


Figura 11 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=4 e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L

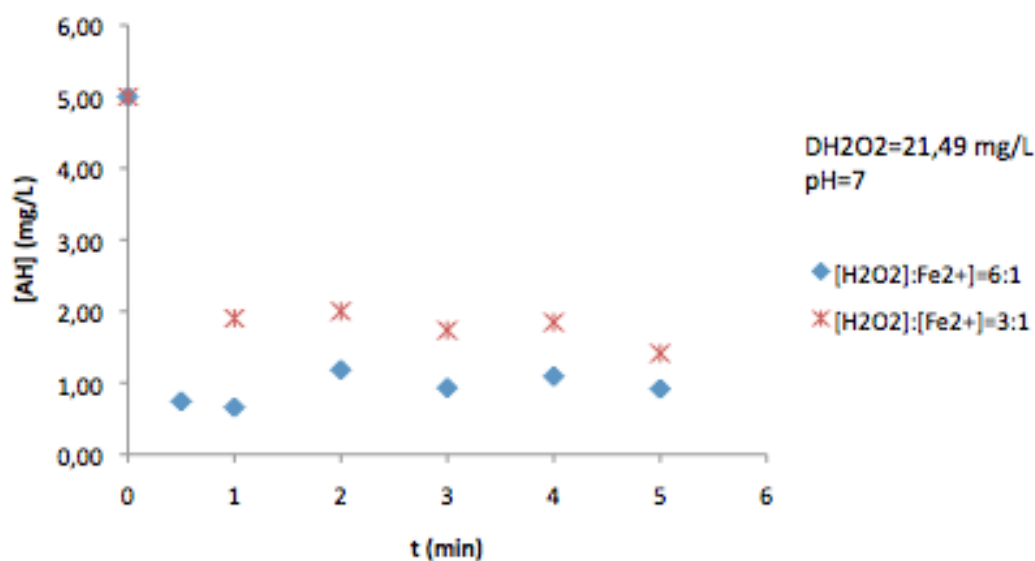


Figura 12 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=7 e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L

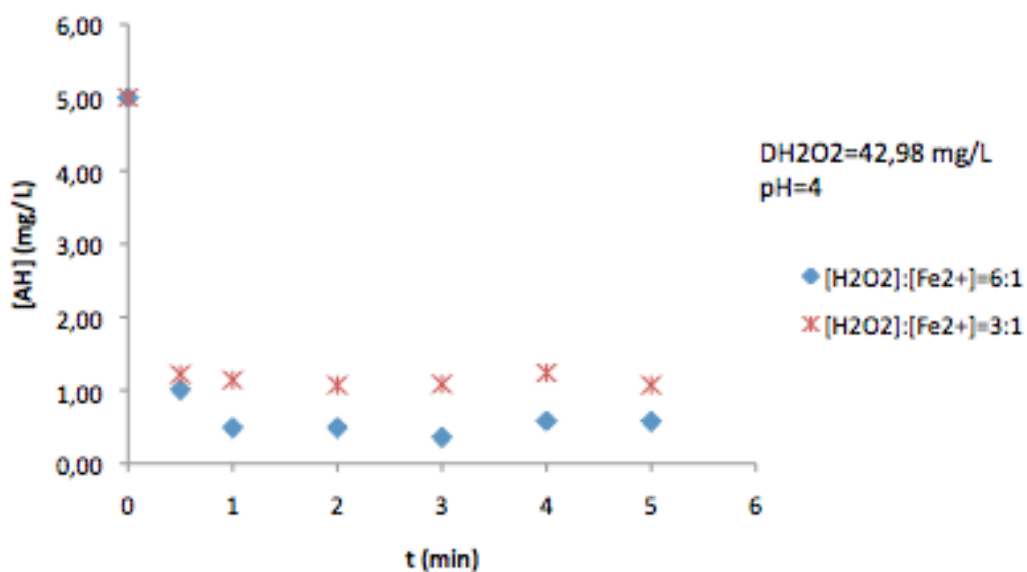


Figura 13 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=4 e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L

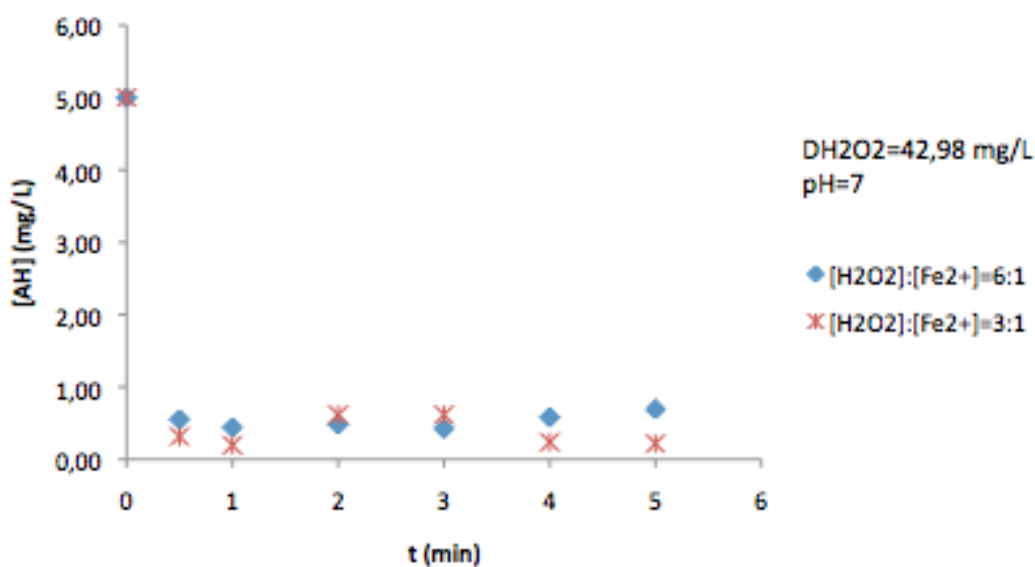


Figura 14 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de pH=7 e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L

Pela Figura 11, após 5 minutos, pode-se observar que o aumento da razão molar promoveu um aumento na redução de concentração de AH, indo de 84,6% para 87,4% e um aumento na redução de COT, indo de 14,4% para 16,1%. Analisando a velocidade inicial da degradação de AH, observa-se que ocorre uma

pequena queda desta velocidade com o aumento da razão molar, indo de 7,7 mg/L.min para 6,9 mg/L.min.

Pela Figura 12, após 5 minutos, observa-se um comportamento semelhante àquela da Figura 11 quando se analisa as reduções da concentração de AH e de COT, já que a redução da concentração de AH foi de 71,8% para 81,7% e a redução de COT foi de 84,9% para 100%. Já com relação à velocidade inicial de degradação de AH, o comportamento foi contrário àquele apresentado na figura 11, já que com o aumento da razão molar houve um aumento desta velocidade, indo de 3,1 mg/L.min para 8,5 mg/L.min.

Analisando a Figura 13, após 5 minutos, observa-se um comportamento semelhante àquele da Figura 12 com relação à redução da concentração de AH e à velocidade inicial de degradação de AH, já que a primeira aumentou de 78,6% para 88,5% e a segunda aumentou de 7,6 mg/L.min para 8,0 mg/L.min. Com relação à redução de COT, o resultado foi contrário àquele apresentado pelas figuras 11 e 12, já que com o aumento da razão molar houve uma menor redução de COT, indo de 68,1% para 4,8%.

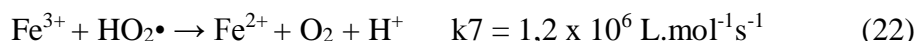
Pela Figura 14, após 5 minutos, observa-se um comportamento diferente daqueles apresentados pelos gráficos anteriores, já que em todos os parâmetros analisados houve uma queda de seus valores. A redução da concentração de ácidos húmicos foi de 95,7% para 86,2%, a redução de COT foi de 24,9% para 15,0% e a velocidade inicial de degradação de AH foi de 9,4 mg/L.min para 9,1 mg/L.min.

Assim, a partir dos quatro gráficos apresentados acima, pode-se observar que o aumento da razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, ou seja, a redução na quantidade de Fe^{2+} , promove um aumento na eficiência de redução da concentração dos ácidos húmicos.

5.1.4 Efeito do pH

A determinação do pH ótimo para a reação é de grande importância para a obtenção de uma melhor velocidade e eficiência da reação de Fenton.

De acordo com estudos anteriores, a faixa ideal de operação da reação de Fenton é no pH de 3 a 4. Quando o meio possui um pH inferior a 3, há uma maior concentração do íon H^+ disponível em solução. Isso faz com que as reações 21 e 22 do processo de Fenton, apresentadas abaixo, se desloquem para a esquerda, consumindo mais rapidamente o Fe^{2+} e não possibilitando a sua regeneração.



Isso ocorre já que estas são as reações de regeneração do Fe^{2+} e estão sendo deslocadas para a esquerda devido ao excesso do íon H^+ , não formando o produto Fe^{2+} .

Os valores de pH escolhidos para o presente estudo foram 4 e 7. O pH 4 foi escolhido por fazer parte da faixa ideal de pH para a reação de Fenton de acordo com a literatura. O pH 7 foi escolhido por apresentar um valor próximo daquele encontrado em águas naturais, sendo, se necessária, a utilização de uma menor quantidade de reagentes para o ajuste inicial de pH.

A seguir estão apresentadas as figuras 15 a 18 com os gráficos com os resultados de todos os experimentos.

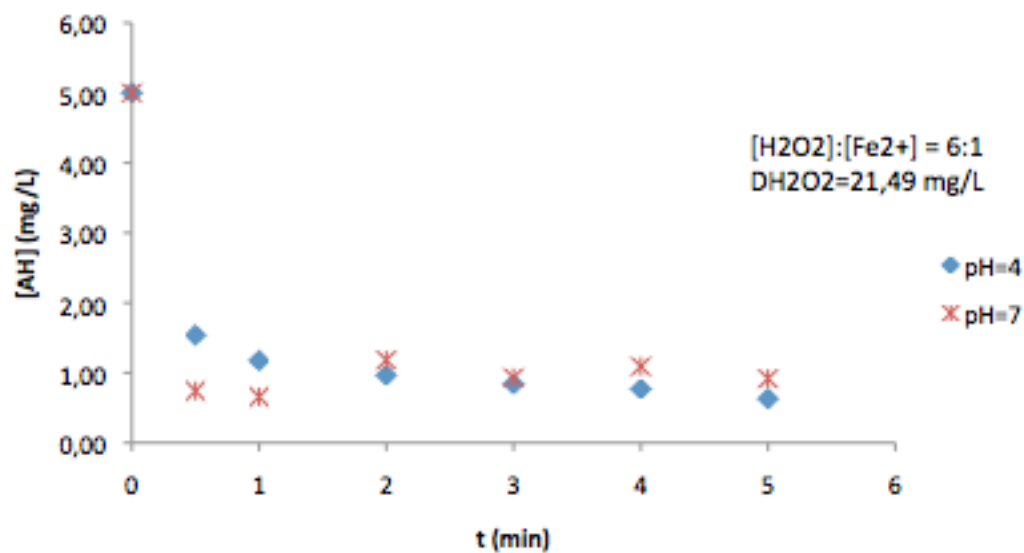


Figura 15 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 6:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L

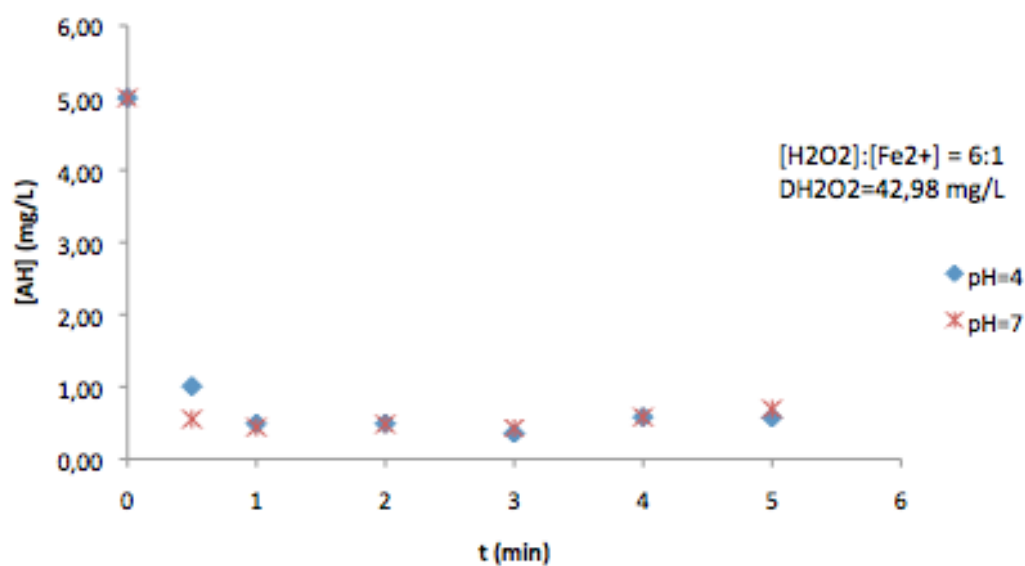


Figura 16 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 6:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L

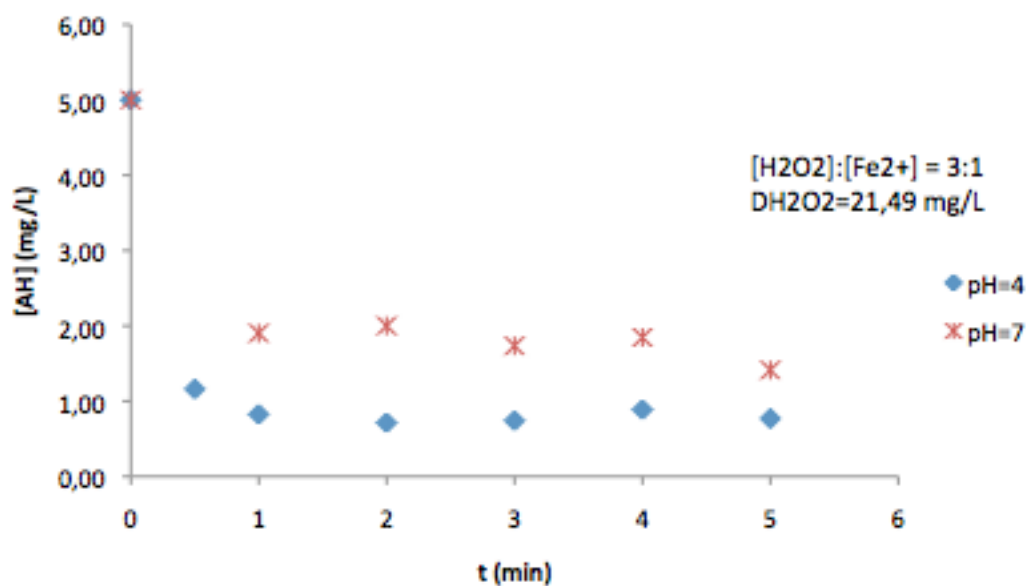


Figura 17 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 3:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 21,49 mg/L

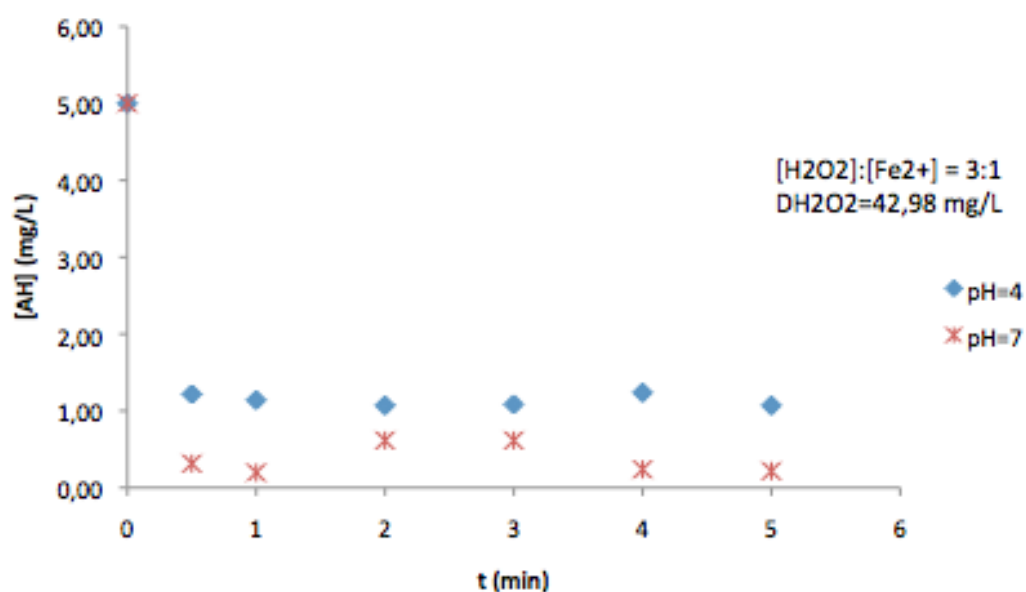


Figura 18 - Concentração de AH versus Tempo, nas condições de razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 3:1$ e dosagem inicial de H_2O_2 de 42,98 mg/L

Pela Figura 15, após 5 minutos, pode-se observar que o aumento do pH promoveu uma pequena queda na redução da concentração de AH, indo de 87,41% para 81,68% e um aumento na velocidade inicial de degradação de AH, indo de 6,92 mg/L.min para 8,52 mg/L.min. Com relação à redução de COT, também houve um aumento deste parâmetro com o aumento do pH, indo de 16,10% para 100%.

Pela Figura 16, após 5 minutos, pode-se observar o mesmo comportamento apontado para a Figura 15, já que a redução da concentração de ácidos húmicos foi de 88,53% para 86,15%, a redução do COT foi de 4,79% para 14,97% e a velocidade inicial de degradação do AH foi de 7,98 mg/L.min para 9,12 mg/L.min.

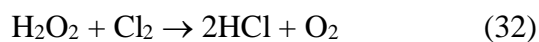
Pelo Figura 17, após 5 minutos, pode-se observar um comportamento semelhante àqueles das figuras 15 e 16 quando analisamos as reduções da concentração de AH e do COT, já que no caso da concentração de AH os valores foram de 84,62% para 71,75% e no caso do COT foram de 14,40% para 84,94%. Analisando a velocidade inicial de degradação do AH, o aumento do pH causa uma redução em tal parâmetro, indo de 7,68 mg/L.min para 3,1 mg/L.min.

Analisando a Figura 18, após 5 minutos, observa-se que apenas a velocidade inicial de degradação de AH possui o mesmo comportamento que aquele apresentado nas figuras 15 e 16 já que ela vai de 7,56 mg/L.min para 9,38 mg/L.min com o aumento do pH. Ao se analisar a redução da concentração de AH, vê-se que ela aumenta com o aumento do pH, indo de 78,60% para 95,66%, enquanto que a redução do COT diminui, indo de 68,11% para 24,94%.

Assim, a partir dos quatro gráficos acima apresentados, pode-se observar que o aumento do pH promove uma queda na redução da concentração de AH, um aumento na redução de COT e um aumento na velocidade inicial de degradação do AH. Ou seja, o aumento do pH gera uma pequena redução da degradação dos AHs, porém aumenta significativamente a velocidade inicial de degradação e reduz de forma significativa o COT, indicando que ocorreu uma maior mineralização total do AH.

5.2 Peróxido de Hidrogênio Residual

Foi realizado, em todos os experimentos, um acompanhamento do decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo. Tal procedimento foi executado devido ao fato de que o que vier a restar de peróxido de hidrogênio residual, esse irá reagir com o cloro adicionado na etapa final de desinfecção de acordo com a reação 32 abaixo:



Assim, se em uma ETA, na etapa de cloração, houver peróxido de hidrogênio presente, este consumirá parte do cloro adicionado nesta etapa de desinfecção, diminuindo a eficiência de tal. Com isso, neste caso, é necessário um acréscimo na dosagem de cloro, a fim de se obter a concentração mínima necessária deste para distribuição, mesmo após a reação 21.

Abaixo é apresentada a Tabela 17 contendo tal acompanhamento, realizado nos tempos de 5 minutos, 1 hora e 2 horas.

Tabela 17 – Decaimento de peróxido de hidrogênio com o tempo

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)		
	5 Minutos	1 Hora	2 Horas
1	14,2	13,8	13,4
2	36,8	36,0	32,6
3	31,0	29,8	28,8
4	32,6	31,4	30,6
5	18,7	18,6	18,0
6	11,2	10,0	9,0
7	15,1	14,3	13,8
8	29,2	29,2	25,8
PC 1	30,6	30,6	30,4
PC 2	23,0	22,6	21,2
PC 3	25,4	24,2	23,0

A partir da reação 32 pode-se afirmar que para cada mol de peróxido de hidrogênio presente na etapa de desinfecção, será necessária a adição de 1 mol de cloro além daquela necessária para tal etapa.

5.3 Redução de Ferro Total

Foi realizado, em todos os experimentos, o acompanhamento da concentração de ferro total ao final dos 5 minutos da reação de Fenton.

Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes após o fim do processo de Fenton podem ser aproveitados como coagulantes na etapa seguinte (coagulação / floculação) do tratamento de água. Assim, a concentração de ferro total presente na água potável, ao final do tratamento nas ETAs, não deve ser superior àquela estabelecida pela Portaria MS nº 2914. Tal portaria determina que, para água potável, a concentração máxima de ferro deve ser 0,3 mg/L.

Na Tabela 18 abaixo estão apresentados os valores obtidos para cada experimento, sem realizar filtração.

Tabela 18 – Concentrações finais de ferro total

Experimento	Redução da concentração de Ferro total
1	24,6% (3,25 mg/L)
2	86,98% (1,54 mg/L)
3	69,97% (7,06 mg/L)
4	91,26% (2,05 mg/L)
5	47,93% (3,03 mg/L)
6	66,72% (3,94 mg/L)
7	60,7% (4,66 mg/L)
8	90,08% (1,18 mg/L)
PC 1	66,14% (4,01 mg/L)
PC 2	64,15% (4,23 mg/L)
PC 3	70,08% (3,55 mg/L)

5.4 Experimentos Adicionais

Para efeito de comparação, e com o interesse de verificar a possibilidade de emprego de dosagens menores de H_2O_2 , foram realizados experimentos adicionais utilizando reagente de Fenton em condições operacionais diferentes daquelas determinadas pelo planejamento fatorial e somente com peróxido de hidrogênio.

Na Tabela 19 a seguir estão apresentados os resultados para cada experimento adicional estabelecido na Tabela 13.

Tabela 19 – Experimentos adicionais e seus resultados

Experimento	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	pH	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	Abs (5 min)	[AH] após 5 min (mg/L)	COT (mg/L)	Redução da [AH]	Redução de COT	Redução da concentração de Ferro total	Velocidade Inicial de degradação de AH (mg/L.min)
Peróxido 1	21,49	4	-	0,0612	4,22	3,749	15,52%	0%	-	1,32
Peróxido 2	21,49	7	-	0,0650	4,49	4,191	10,21%	0%	-	0,74
Novo Fenton 1	10,75	4	3:1	0,0113	0,73	2,030	85,31%	39,22%	23,4% (4,46 mg/L)	5,7
Novo Fenton 2	10,75	7	3:1	0,0117	0,76	3,606	84,76%	0%	34,76% (3,8 mg/L)	7,68
Novo Fenton 3	5,4	4	3:1	0,0397	2,72	1,286	45,59%	61,50%	32% (2,008 mg/L)	1,56
Novo Fenton 4	5,4	7	3:1	0,0115	0,75	1,479	85,03%	55,72%	17,3% (2,442 mg/L)	4,06

Analizando-se os experimentos em que apenas o peróxido de hidrogênio foi utilizado como oxidante, pode-se observar que as reduções da concentração de ácido húmico e do COT foram significativamente inferiores às aquelas apresentadas nos experimentos do planejamento fatorial, tendo valores inferiores a 20% para a concentração de AH e nulos para o COT. Com relação à velocidade inicial de degradação de AH, em ambos experimentos os valores obtidos também foram inferiores aos do planejamento fatorial, sendo de 1,3 mg/L.min e 0,7 mg/L.min. Em ambos experimentos a concentração de peróxido de hidrogênio era de 21,49 mg/L, variando-se apenas o pH entre 4 e 7. Tais resultados indicam a ineficiência do peróxido de hidrogênio não ativado em POA como único pré-oxidante de ácidos húmicos.

Analizando-se os novos experimentos de Fenton, observa-se que as reduções da concentração de AH e do COT tiveram valores parecidos com aqueles apresentados no planejamento fatorial. Porém a velocidade inicial de degradação de AH teve valores inferiores aos do planejamento.. Estes novos experimentos tiveram a dosagem de peróxido de hidrogênio de 10,75 mg/L e 5,4 mg/L, a razão molar $[H_2O_2]:[Fe_{2+}]$ de 3:1 e o pH variando entre 4 e 7. Estes resultados indicam que a reação de Fenton com menores dosagens de peróxido de hidrogênio pode ser eficiente, mas deve ser melhor estudada.

5.5 Efeito da Contribuição de Coagulação/Floculação

Para efeito de verificação da contribuição dos fenômenos de coagulação/floculação sobre a remoção de AH durante os experimentos utilizando o reagente de Fenton, foram realizados outros experimentos adicionais utilizando apenas sulfato férrico em condições operacionais apresentadas na Tabela 14.

Na Tabela 20 a seguir estão apresentados os resultados para cada experimento adicional.

Tabela 20 – Experimentos de ferro e decaimento da concentração de AH

Experimento	[AH] _{30 seg} (mg/L)	[AH] _{1 min} (mg/L)	[AH] _{2 min} (mg/L)	[AH] _{3 min} (mg/L)	[AH] _{4 min} (mg/L)	[AH] _{5 min} (mg/L)	Redução da [AH] após 5 min
Ferro 1	3,32		3,87	4,13	3,64	2,63	47,41%
Ferro 2	1,50	1,36	1,51	1,54	1,52	1,50	69,93%

Analisando-se os novos experimentos, observa-se que ocorre uma pequena redução de AH devido ao efeito de coagulação/floculação. Porém, a redução encontrada com o processo de Fenton é superior àquela encontrada com a coagulação/floculação, indicando que a reação de Fenton é efetiva na degradação de AH para ambos pHs, 4 e 7.

Nas figura 19 e 20 abaixo são apresentados gráficos comparativos entre a redução de AH sob o efeito da reação de Fenton e sob o efeito da coagulação/floculação.

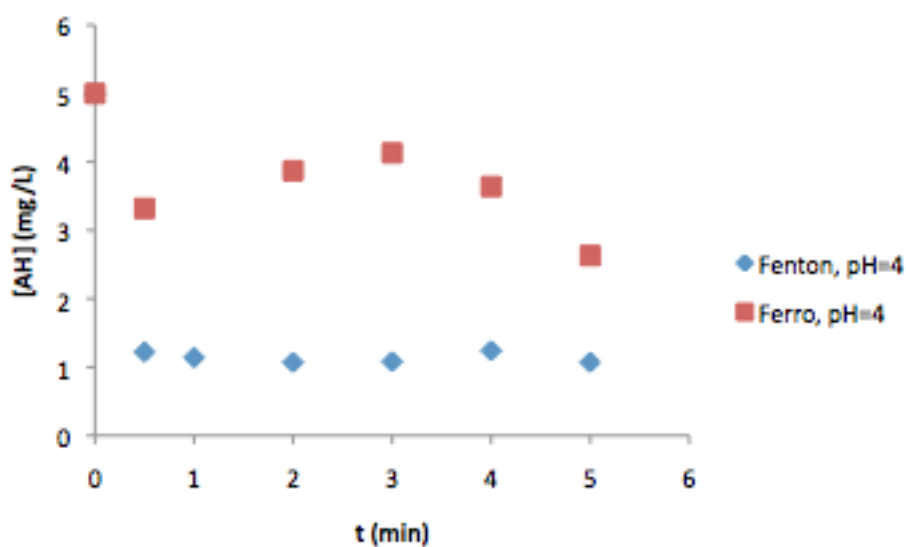


Figura 19 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de $[Fe^{3+}]_0 = 23,5 \text{ mg/L}$ e $pH = 4$

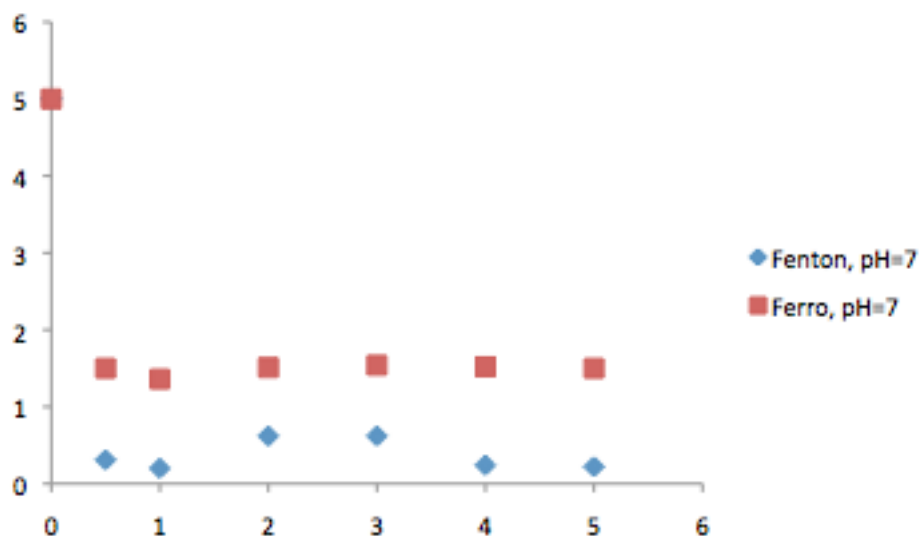


Figura 20 – Concentração de AH versus Tempo, nas condições de $[Fe^{3+}]_0 = 23,5 \text{ mg/L}$ e $pH = 7$

A partir dos gráficos apresentados acima, pode-se observar que o processo de Fenton apresenta uma maior redução na concentração de AH com o decorrer do tempo do que o processo de coagulação/floculação isoladamente.

Isso indica que durante a reação de Fenton, ocorre uma redução da concentração de AH tanto pela ação do radical hidroxila gerado durante o processo quanto pelo fenômeno de coagulação/floculação do AH que ocorre paralelamente de acordo com que o hidróxido de ferro é formado.

6. Conclusão

O presente trabalho buscou determinar condições rápidas (em $t < 5$ min) para a degradação de ácidos húmicos em água pela reação de Fenton.

A partir dos resultados apresentados, pode-se observar que o aumento na dosagem inicial de peróxido de hidrogênio (na faixa estudada de 21,49 até 42,98 mg/L) é favorável à degradação dos AH mas levemente desfavorável à mineralização total do AH. Isso indica que tal degradação aumenta mas gera subprodutos sem a total mineralização até CO_2 e H_2O .

Com relação à razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ (na faixa estudada de 3:1 a 6:1), pode-se observar que o aumento de tal variável, ou seja, a diminuição da concentração inicial de Fe^{2+} , é favorável à degradação de AH.

Analisando-se o efeito do pH (na faixa estudada de 4 a 7), pode-se observar que o aumento de tal variável é ligeiramente desfavorável à degradação dos AH mas significativamente favorável para a mineralização dos AH.

Nas condições estudadas, a redução na concentração de AH foi acima de 80%. Além disso, pode-se perceber que, as variáveis analisadas não afetam de forma intensa os valores de eficiência de redução da concentração de AH e do COT e da velocidade inicial de degradação de AH. Além disso, pode-se constatar que o reagente de Fenton é altamente mais eficaz do que o peróxido de hidrogênio aplicado isoladamente.

Observou-se também que a redução de AH encontrada nos experimentos ocorreu devido tanto à degradação do AH pelo radical livre hidroxila quanto ao fenômeno de coagulação/floculação de AH pelo hidróxido de ferro formado durante o processo de Fenton.

A melhor condição operacional para a degradação de AH em concentração inicial de 5,0 mg/L pelo reagente de Fenton na etapa de pré-oxidação encontrada foi:

Dosagem inicial de peróxido de hidrogênio = 42,98 mg/L

$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 3:1$

pH = 7

7. Sugestões de Trabalhos Futuros

Como futuros trabalhos indica-se estender o estudo a novas condições operacionais para a degradação de AH com a utilização do reagente de Fenton, tendo como base a aplicação de menores dosagens iniciais de peróxido de hidrogênio.

Além disso, sugere-se incluir nos estudos a cloração da água pré-oxidada com a reação de Fenton e mensurar a efetiva formação de THM.

Finalmente, sugere-se o estudo do reagente de Fenton em águas naturais que contenham ácido húmico para confirmar as conclusões obtidas nos estudos com águas sintéticas.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Clesceri, Lenore S.; Greenberg, Arnold E.; Eaton, Andrew D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ª Edição, 1999
- [2] de Souza, Wamber B.; Santana, Genilson P. **Substâncias Húmicas: Importância, estruturas químicas e interação com mercúrio**. Scientia Amazonia, Volume 3, nº 3, p 80-88 (2014).
- [3] Pimenta, Tamires M.; Borges, Alisson, C.; Moreira, Amanda R. **Degradação de substâncias húmicas em águas salinas via reação tipo Fenton**. XVIII Encontro Nacional dos Grupos PET-ENAPET, 2013.
- [4] Paschoalato, Cristina F. P. R.; Trimailovas, Márcio R.; Di Bernardo, Luiz. **Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Volume 13, p 313-322 (2008).
- [5] Rosa, André H.; Rocha, Júlio C.; Furlan, Maysa. **Substâncias Húmicas de Turfa: Estudo dos Parâmetros que Influenciam no processo de extração alcalina**. Química Nova, Volume 23, nº 4 (2000).
- [6] Tangerino, Edson P.; Di Bernardo, Luiz. **Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e FiME**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Volume 10, nº 4, p 290-298 (2005).
- [7] de Julio, Marcelo; Di Bernardo, Luiz.; Neves, Eduardo F. A. **Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de Fenton e da flotação por ar dissolvido**. ABES, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (2005).
- [8] Aguiar, André; Ferraz, André.; Contreras, David; Rodríguez, Jaime. **Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos**

fenólicos redutores de ferro. Química Nova, Volume 30, nº 3, p 623-628 (2007).

[9] de Julio, Marcelo; Di Bernardo, Luiz.; Neves, Eduardo F. A.; Trofino, Julio C. **Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração.** Engenharia Sanitária e Ambiental, Volume 11, nº 3, p 260-268 (2006).

[10] Kim, Hyun-Chul; Yu, Myong-Jin. **Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water.** Journal of Hazardous Materials, Volume 143, p 486-493 (2007).

[11] Gaffney, J. et al. **Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment.** Humic and Fulvic Acids. ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington (1996).

[12] de Julio, Marcelo; de Julio, Tatiane S.; Di Bernardo, Luiz. **Influence of the apparent molecular size of humic substances on the efficiency of coagulation using Fenton's reagent.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, Volume 85, nº 2, p 833-847 (2013).

[13] Wu, Yanyu et al. **Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation.** Process Safety and Environmental Protection, Volume 88, p 276-284 (2010).

[14] Miao, Hengfeng; Tao, Wenyi. **Ozonation of humic acid in water.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Volume 83, p 336-344 (2008).

[15] Wu, Yanyu et al. **Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 379, p 151-156 (2011).

[16] Wang, Gen-Shuh; Hsieh, Shu-Ting. **Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer.** Environmental International, Volume 26, p 205-212 (2001).

[17] Wu, Yanyu et al. **Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid.** Journal of Hazardous Materials, Volume 179, p 533-539 (2010).

[18] Kang, Yun W.; Hwang, Kyung-Yub. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton Process.** Water Research., Volume 34, nº 10, p 2786-2790 (2000).

[19] Kim, Hyun-Chul; Yu, Myong-Jin. **Characterization of natural organic matter in conventional water treatment process for selection of treatment process focused on DBPs control.** Water Research., Volume 39, p 4779-4789 (2005).

[20] De Julio, Marcelo; De Julio, Tatiane S.; Di Bernardo, Luiz. **Efeito sinérgico do Fe^{2+} e H_2O_2 na reação de Fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas.** Engenharia Ambiental, Volume 6, nº 3 p 718-737 (2009).

[21] Benga, Joseph. **Oxidation of humic acid by ozone or chlorine-dioxide.** Miami University, 1980.

[22] Lucena, Larissa G.; Rocha, Elisângela M. R. **Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados.** Revista DAE, Volume 63, 2015.

[23] Rocha, Julio C.; Rosa, André H.; Cardoso, Arnaldo A. **Introdução à Química Ambiental.** Bookman, 2ª Edição (2009)

[24] Lenzi, Ervin; Favero, Luzia O. B.; Luchese, Eduardo B. **Introdução à Química da Água (Ciência, vida e sobrevivência).** LTC (2009)

[25] Dezotti, Márcia. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. E-papers (2008)

[26] Agrizzi, Alexandre D. **Avaliação da Formação de Trialometanos considerando o Uso de Cloro e Permanganato de Potássio como Pré-Oxidantes em Águas de Abastecimento**. Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico, UFES, Vitória, 2011.

[27] de Lima, Gabriela M. **Desenvolvimento de Correlação de Formação de Ácidos Haloacéticos em Água Contendo Substância Húmica Oxidada com Cloro**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2014.

[28] Araujo, Fabiana V. F. **Estudo do Processo Fenton Heterogêneo Utilizando Hematita (Fe_2O_3) como Catalisador na Descoloração de Soluções de Corante Reativo**. Tese de Doutorado. Escola de Química, UFRJ, 2008.

[29] Tan, Xiao W.; Zhou, Xiao L.; Hua, Rong; Zhang, Yan-Yan. **Technologies for the Removal of Humic Acid from Water: A Short Review of Recent Developments**. Department of Energy and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Electrical & Power, China, 2010.

[30] Dantas, Angela di B.; Di Bernardo, Luiz; Paschoalato, Cristina. **Dióxido de Cloro no Tratamento de Água**. Sabesp

[31] de Andrade, Rosane C. **Aplicação do Dióxido de Cloro no Tratamento de Água para Consumo Humano: Desinfecção para Controle de Oocistos de *Cryptosporidium sp.*, Formação de Subprodutos e Manutenção de Residuais Desinfetantes em Sistemas de Distribuição**. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.

9. Apêndice

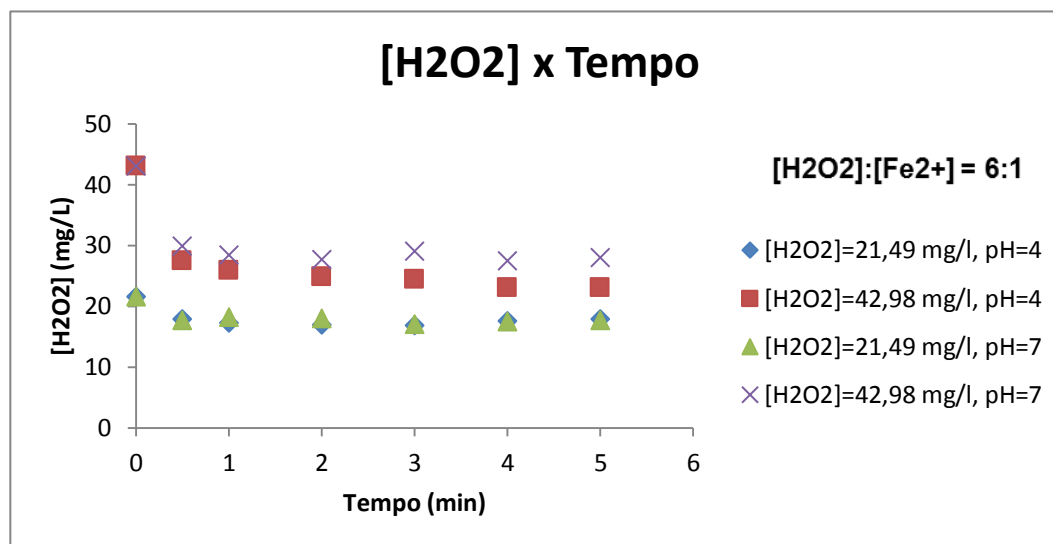
Apêndice 1

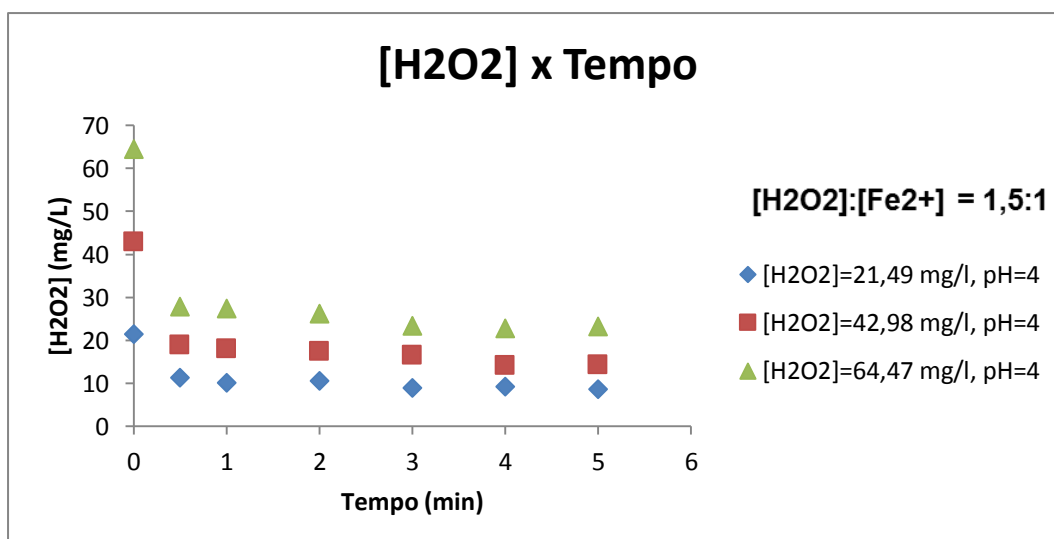
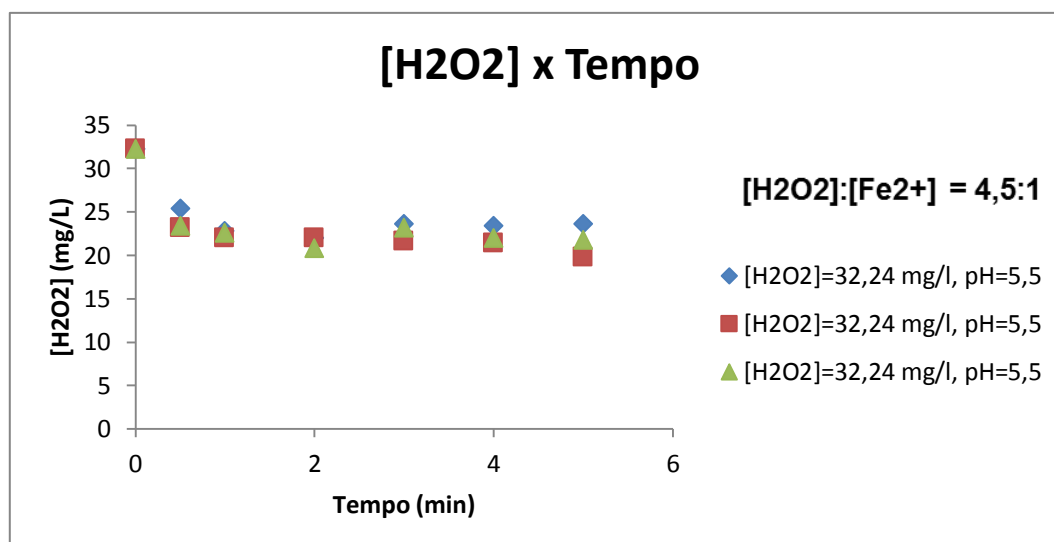
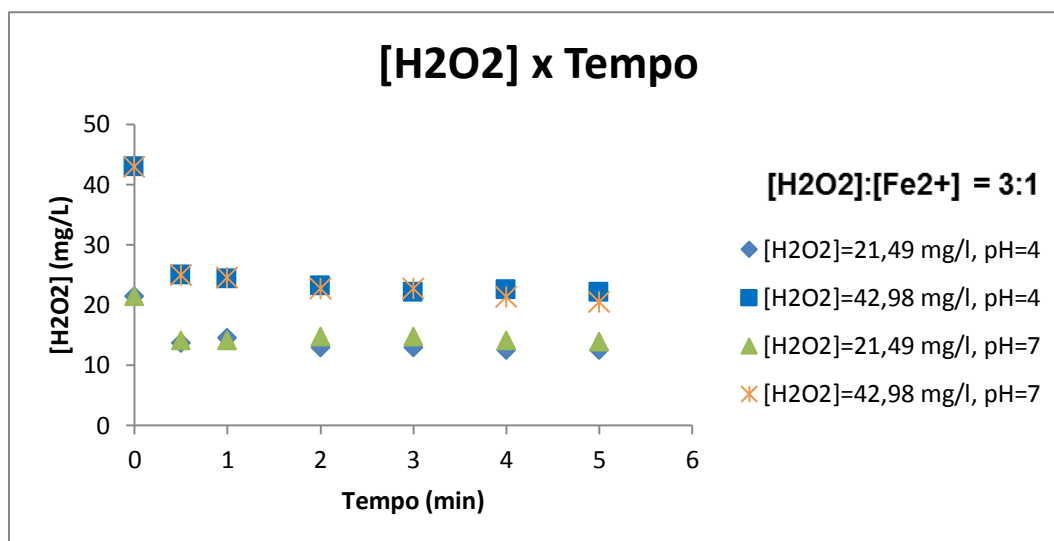
Apresentação dos resultados de testes preliminares, realizados no branco, para o estabelecimento de condições operacionais dos experimentos com a água de estudo a ser tratada.

Tabela A1-1. Valores de peróxido de hidrogênio residual em diferentes tempos, sua decomposição total e geração da quantidade mínima de $\cdot\text{OH}$ para degradação do AH nas condições iniciais estabelecidas pelo método de planejamento fatorial.

									Ponto Central					
[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	6:1	6:1	3:1	3:1	6:1	3:1	3:1	6:1	4,5:1			1,5:1	1,5:1	1,5:1
t (min)	pH = 4	pH = 4	pH = 4	pH = 7	pH=7	pH=4	pH=7	pH=7	pH=5,5	pH=5,5	pH=5,5	pH=4	pH=4	pH=4
0	21,49	42,98	42,98	42,98	21,49	21,49	21,49	42,98	32,24	32,24	32,24	21,49	42,98	64,47
0,5	17,9	27,4	25	25	17,6	13,8	14,2	29,8	25,4	23,2	23,4	11,4	19	27,8
1	17,2	25,8	24,4	24,6	18,2	14,6	14,2	28,4	22,8	22	22,6	10,2	18	27,4
2	16,9	24,8	23,2	22,8	18	13	14,8	27,6	22	22	20,8	10,6	17,4	26,2
3	16,8	24,4	22,2	22,8	17	13	14,8	29	23,6	21,6	23,2	9	16,6	23,4
4	17,5	23	22,6	21,4	17,4	12,6	14,2	27,4	23,4	21,4	22	9,2	14,2	22,8
5	17,9	23	22,2	20,6	17,6	12,6	14	28	23,6	19,8	21,8	8,6	14,4	23,2
6	17													
Decomposição Total(%)	20,89	46,49	48,35	52,07	18,10	41,37	34,85	34,85	26,80	38,59	32,38	59,98	66,50	64,01
Quantid. Mínima OH. (%)	20,89	92,98	96,7	108,14	18,10	41,37	34,85	69,70	40,19	57,75	48,58	59,98	133,00	192,03

Verificou-se que em alguns pontos das condições iniciais estabelecidas pelo planejamento fatorial, tem-se a geração de quase 100% da quantidade mínima necessária de $\cdot\text{OH}$ para a degradação de 5 mg/L de AH. Isso indica que nestas condições ocorrerá uma redução significativa da concentração de AH presente em águas naturais.





Variável	Valores
$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$	3:1 ; 6:1
Dosagem H_2O_2	21,49 mg/L ; 42,98 mg/L
pH	4 ; 7

Apêndice 2

Apresentação do resultado de testes preliminares realizados no espectrofotômetro para determinação do comprimento de onda a ser trabalhado para análise de degradação de AH.

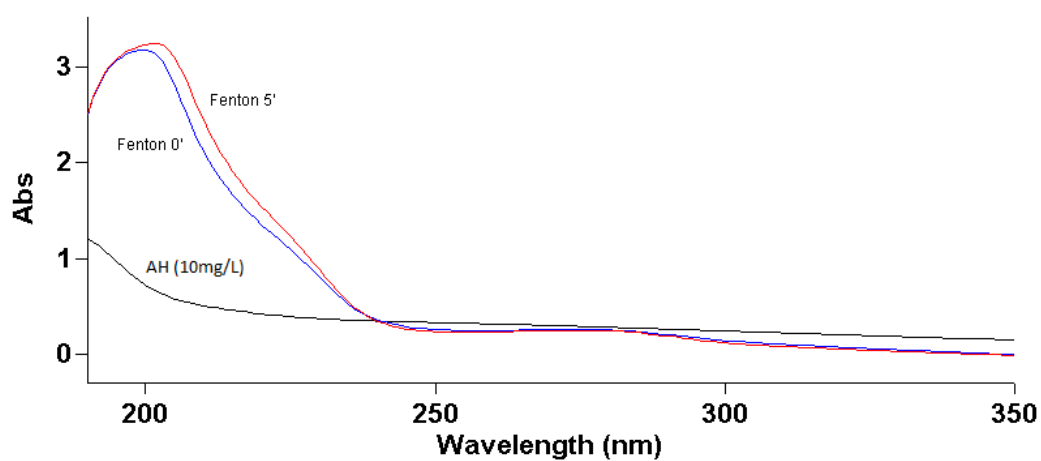


Figura A2-1. Varredura de absorvância para ácido húmico, Fenton inicial e Fenton final ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 21,49 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 3:1$)

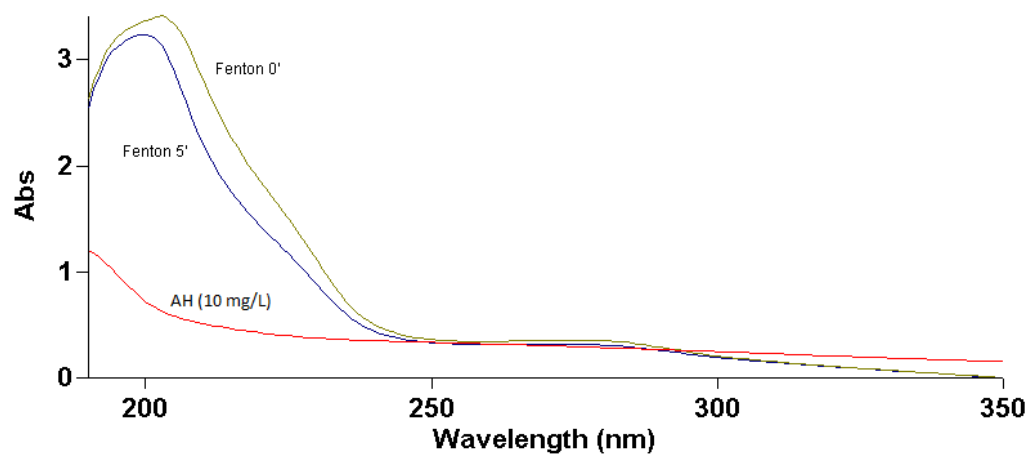


Figura A2-2. Varredura de absorbância para ácido húmico, Fenton inicial e Fenton final ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 42,98 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 3:1$)

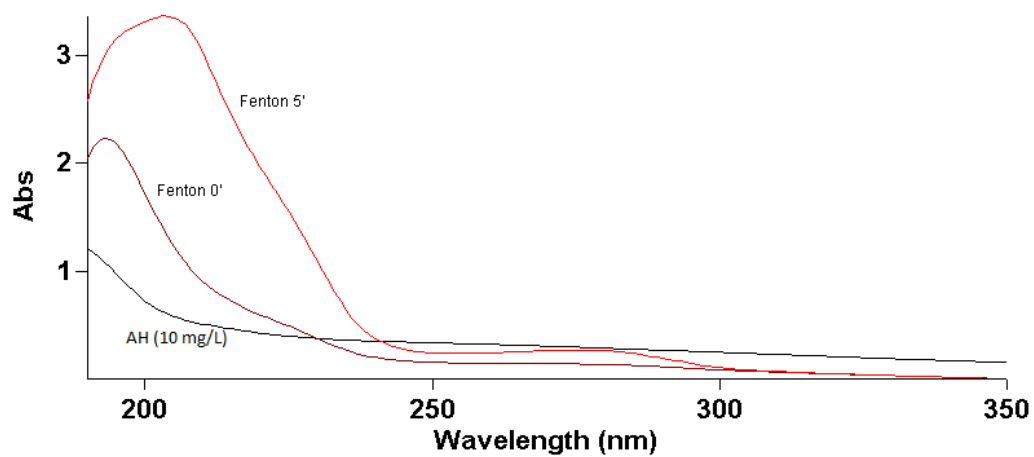


Figura A2-3. Varredura de absorbância para ácido húmico, Fenton inicial e Fenton final ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 21,49 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 6:1$)

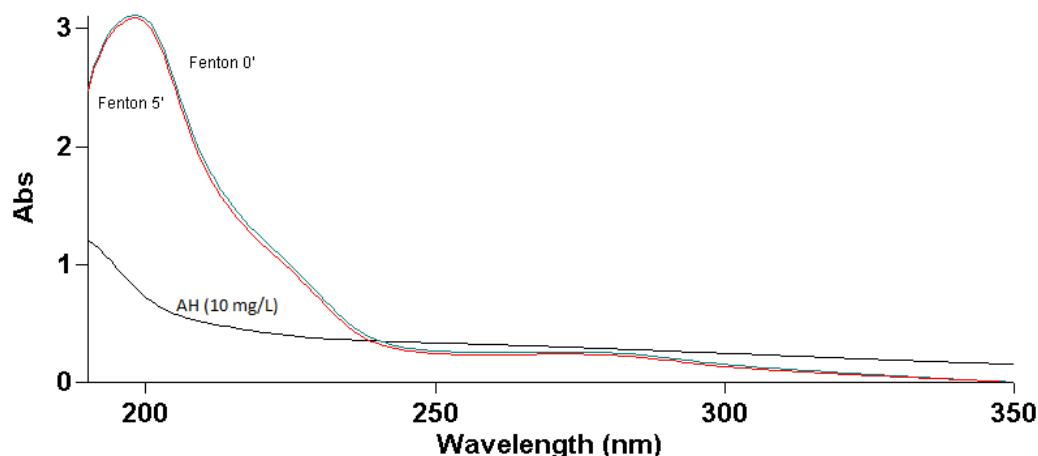


Figura A2-4. Varredura de absorvância para ácido húmico, Fenton inicial e Fenton final ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 42,98 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 6:1$)

De acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater o comprimento de onda usual para leitura de absorvância de compostos orgânicos é de 254 nm, quando não há interferência de outros constituintes presentes na água de estudo. No caso da existência de uma significativa interferência em tal comprimento de onda, o método estabelece que outro comprimento de onda seja escolhido para a leitura de absorvância. Analisando-se as figuras apresentadas acima, vemos que em 254 nm não há uma grande variação entre a absorvância do Fenton e do ácido húmico (AH), demonstrando uma interferência existente no Fenton, o que não possibilitaria uma boa leitura de degradação do ácido húmico após a reação de Fenton. Essa interferência é devido à presença de ferro na solução, que possui uma boa leitura em 254 nm. Assim, a partir da análise das figuras apresentadas, definiu-se 350 nm como o novo comprimento de onda para leitura de absorvância, já que este apresenta uma significativa variação entre as absorvâncias do Fenton e do AH. Além disso, neste novo comprimento de onda, a absorvância do Fenton é quase nula, demonstrando que não influenciará na leitura do AH.

Apêndice 3

Apresentação dos resultados de [AH] no decorrer do tempo de reação para os testes do planejamento fatorial nas condições operacionais estabelecidas.

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	PC 1	PC 2	PC 3
Tempo (min)	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L	[AH] mg/L
0	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
0,5	1,54	1,01	1,22	0,31	0,74	1,16	5,62	0,55	0,38	0,38	0,31
1	1,17	0,49	1,14	0,20	0,66	0,83	1,90	0,44	0,39	0,38	0,33
2	0,97	0,49	1,07	0,62	1,18	0,71	2,00	0,48	0,43	0,34	0,37
3	0,84	0,36	1,08	0,62	0,93	0,74	1,73	0,43	0,36	0,35	0,35
4	0,77	0,58	1,24	0,24	1,09	0,89	1,85	0,58	0,27	0,34	0,29
5	0,63	0,57	1,07	0,22	0,92	0,77	1,41	0,69	0,29	0,41	0,36

Figura A3-1. Resultados da concentração de ácido húmico, para os experimentos do planejamento fatorial, com o decorrer do tempo de reação