



Naiara de Oliveira dos Santos

**Estudo do Processo Oxidativo Avançado FZV/H₂O₂
para a pré-oxidação da matéria orgânica
natural em águas de superfície**

Tese de Doutorado

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

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira
Co - orientadora: Profa. Luiza Cintra Campos

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Naiara de Oliveira dos Santos

**Estudo do Processo Oxidativo Avançado FZV/H₂O₂
para a pré-oxidação da matéria orgânica
natural em águas de superfície**

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

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira
Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais PUC-Rio

Profa. Luiza Cintra Campos
Co-orientadora

Department of Civil, Environmental & Geomatic Engineering – UCL

Dra. Andréa Azevedo Veiga
PETROBRAS / CENPES

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca
Escola de Química– UFRJ

Profa. Márcia Dezotti
COPPE– UFRJ

Prof. Rodrigo Souza
DEQM – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de Setembro de 2019

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

Naiara de Oliveira dos Santos

Graduada em Engenharia Ambiental pela Universidade Severino Sombra (USS) em 2012. Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos (PUC-Rio) em 2015.

Ficha Catalográfica

Santos, Naiara de Oliveira dos

Estudo do processo oxidativo avançado FZV/H₂O₂ para a pré-oxidação da matéria orgânica natural em águas de superfície / Naiara de Oliveira dos Santos ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira ; co-orientadora: Luiza Cintra Campos. – 2019.

194 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. FZV/H₂O₂. 3. Processo de oxidação avançada. 4. Matéria orgânica natural. 5. Ácidos húmicos. 6. Tratamento de águas. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Campos, Luiza Cintra. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho aos meus pais Aloisio e Penha
e à minha avó Salete (*in memoriam*).

Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Luiz Alberto Teixeira, pela confiança, ensinamentos e sugestão do tema.

À minha co-orientadora Dr. Luiza Campos pela receptividade, ensinamentos e oportunidade concedida para a realização da pesquisa experimental na University College London, UK.

Ao Técnico Henrique Meira e Dr. Ronald Hojas do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (PUC Rio) pelo apoio, amizade e ensinamentos. Ao técnico Rodrigo Gonçalves, do Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química (PUC-Rio) pela atenção e conhecimentos transmitidos.

Ao laboratório de Engenharia Ambiental da University College London na figura da Dra. Judith Zhou e Dr. Utku Solpuker, pelo suporte, ensinamentos e treinamento aos equipamentos.

À professora Grace Burke da Materials Performance Centre pela oportunidade de realização das análises de microscopia eletrônica e DRX na University of Manchester, UK.

Aos meus amigos, que mesmo distantes, acompanharam minha trajetória acadêmica, em particular, Adir Giannini. Ao meu namorado Júlio, pelo incentivo, cumplicidade e carinho. E um agradecimento especial aos meus pais e meus irmãos, que sempre apoiaram e acreditaram nessa conquista.

Às agências de fomento CNPq e FAPERJ pelas bolsas concedidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado. À Peróxidos do Brasil Ltda. (Grupo Solvay) pelo auxílio com instrumentação e materiais.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Dos Santos, Naiara de Oliveira; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Orientador); Campos, Luiza Cintra (Co-orientadora). **Estudo do Processo Oxidativo Avançado FZV/H₂O₂ para a pré-oxidação da matéria orgânica natural em águas de superfície.** Rio de Janeiro, 2019. 194 p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A presença de ácidos húmicos (AHs), fração esta representativa da matéria orgânica natural (MON) presente em águas naturais, pode contribuir para a formação de subprodutos de desinfecção (SPDs), como os Trihalometanos (THMs), ao reagirem com o cloro durante a produção de água potável nas estações de tratamento de água (ETAs). Tais subprodutos têm sido amplamente investigados devido a seus efeitos no organismo humano, como por exemplo, o aumento do risco de câncer. Portanto, a remoção deste material orgânico antes da etapa de cloração é necessária para a minimização de tais riscos. O processo de oxidação avançada (POA) baseado em FZV (ferro zero valente) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) aplicado como uma etapa pré-oxidativa em ETAs foi proposto e investigado quanto à degradação da matéria orgânica, incluindo sua fração relacionada aos AHs. Cortes de ferro metálico comercial (área superficial de 2,56 cm²) foram aplicados ao processo FZV/H₂O₂ como fonte de FZV de baixo custo de capital. Experimentos em escala de bancada foram conduzidos com água natural (amostras coletadas em lago do Regent's Park e do Rio Tâmbisa, localizados em Londres, Reino Unido) e em solução de AH preparada em laboratório. Alterações na absorvância de UV a 254 nm (UV₂₅₄), na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e na formação de Trihalometanos (THMs) foram analisadas para avaliar o desempenho do tratamento FZV/H₂O₂. Análises de caracterização do FZV e seus respectivos produtos de corrosão foram verificados pelas técnicas de OES (Espectroscopia de Emissão Ótica), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DRX (Difração de raios-X), XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X). Concluiu-se que a remoção da matéria orgânica natural foi influenciada pela dosagem de H₂O₂, pH inicial e número de ciclos de reuso do FZV. A formação de uma camada passiva na superfície do metal FZV a partir de sua oxidação produziu espécies de óxidos/hidróxidos que podem contribuir para a redução na eficiência de reuso do

FZV. A formação do THM clorofórmio foi maior quando o processo FZV/H₂O₂ foi aplicado sob pH inicial 6,5, indicando valores acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira. Experimentos visando verificar a eficiência do POA investigado sobre diferentes corpos hídricos (Lago do Regent's Park e Rio Tâmisa) mostraram semelhantes resultados de remoção de COD e UV₂₅₄. Isto indica a viabilidade de aplicação deste processo oxidativo sobre diferentes águas naturais de superfície, possibilitando a mineralização parcial da MON e uma significativa redução de sua estrutura húmica. As melhores condições experimentais a nível do planejamento estatístico obtidas a partir do tratamento em água natural (Regent's Park) foram pH₀= 4.5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica, alcançando remoções de 51% e 74% para COD e UV₂₅₄, respectivamente.

Palavras-chave

FZV/H₂O₂; Processo de Oxidação Avançada; matéria orgânica natural; ácidos húmicos; tratamento de águas

Abstract

Dos Santos, Naiara de Oliveira; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Advisor); Campos, Luiza Cintra (Co-advisor). **ZVI/H₂O₂ Advanced Oxidative Process Study for Pre-oxidation of Natural Organic Matter in Surface Waters**. Rio de Janeiro, 2019. 194 p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The presence of humic acids (HAs), a fraction that represents the natural organic matter (NOM) present in natural waters, can contribute to the formation of disinfection byproducts (DBPs), such as Trihalomethanes (THMs), when reacting with chlorine during the production of drinking water in water treatment plants (WTPs). Such byproducts have been widely investigated due to their effects on the human organism, such as the increased risk of cancer. Therefore, the removal of this organic material prior to the chlorination step is necessary to minimize such risks. The advanced oxidation process (AOP) based on ZVI (zero valent iron) and hydrogen peroxide (H₂O₂) applied as a pre-oxidative step in WTPs has been proposed and investigated for the degradation of organic matter, including its HA-related fraction. Commercial metallic iron cuts (surface area of 2.56 cm²) were applied to the FZV/H₂O₂ process as a source of low capital cost ZVI. Bench-scale experiments were conducted with natural water (samples collected from Regent's Park and Thames River lake, located in London, UK) and laboratory-prepared HA solution. Changes in UV absorbance at 254 nm (UV₂₅₄), dissolved organic carbon (COD) concentration and THMs formation were analyzed to evaluate the performance of the ZVI/H₂O₂ treatment. Characterization analyzes of ZVI and their respective corrosion products were verified by OES (Optical Emission Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-ray Diffraction), XPS (X-ray Excited Spectroscopy) techniques. It was concluded that the removal of natural organic matter was influenced by initial pH, H₂O₂ dosage, and number of ZVI reuse cycles. The formation of a passive layer on the surface of the ZVI metal from its oxidation has produced oxide/hydroxide species that may contribute to the reduction of ZVI reuse efficiency. The formation of chloroform (i.e. THM) was higher when the ZVI/H₂O₂ process was applied at initial pH 6.5, indicating values above the maximum limit allowed by

the Brazilian legislation. Experiments to verify the efficiency of the investigated AOP on different water bodies (Regent's Park Lake and River Thames) showed similar DOC and UV₂₅₄ removal results. This indicates the feasibility of applying this oxidative process over different natural surface waters, enabling the partial mineralization of NOM and a significant reduction of its humic structure. The best experimental conditions in the statistical planning obtained from natural water treatment (Regent's Park) were pH₀ = 4.5, ZVI= 50 g/L and [H₂O₂] = 100% of stoichiometric excess dosage, reaching 51% and 74% removals for DOC and UV₂₅₄, respectively.

Keywords

ZVI/H₂O₂; Advanced Oxidation Process; natural organic matter; humic acids; water treatment

Sumário

1. Introdução	22
2. Revisão Bibliográfica.....	25
2.1 Compostos Orgânicos em Águas Naturais.....	25
2.1.1 Matéria Orgânica Natural – MON	26
2.1.2 Substâncias Húmicas	27
2.1.2.1 Ácidos Húmicos (AHs)	28
2.1.3 Desinfecção por Cloração	31
2.1.3.1 Subprodutos Formados durante a Desinfecção	34
2.2 Tecnologias de Remoção / Degradação da MON	38
2.2.1 Coagulação	40
2.2.2 Processos Oxidativos.....	41
2.2.3 Processos de Oxidação Avançada (POAs)	42
2.2.3.1 Processo Fenton Convencional.....	44
2.2.3.2 Processo Fenton – FZV (FZV/H ₂ O ₂)	49
2.2.3.2.1 Aplicações do FZV sem e com H ₂ O ₂	51
3. Objetivos.....	56
4. Materiais e Métodos	57
4.1 Amostragem.....	57
4.2 Preparo da Solução de AH comercial.....	61
4.3 Determinação da Matéria Orgânica Natural	62
4.4 Determinação da dosagem de H ₂ O ₂ , preparo de solução e determinação da concentração residual	64
4.5 Cloração das amostras.....	66
4.6 Análise de THMs	67
4.7 Limpeza/decapagem prévia do FZV.....	69
4.8 Análise de Fe ²⁺	69
4.9 Quantificação e Caracterização do Lodo	70
4.10 Análise de Ferro Total, Potássio, Cálcio e Magnésio	70
4.11 Análise de Fluoreto, Cloreto, Nitrato, Brometo e Fosfato	70
4.12 Análise Estatística	71
4.13 Caracterizações do FZV e dos Produtos de Corrosão	72
4.14 Procedimento Experimental.....	74
5. Resultados e Discussão	76
5.1 Experimentos Preliminares.....	76

5.2 Características da solução de AH comercial e da água natural de estudo	83
5.3 Efeito da concentração inicial de H₂O₂	87
5.4 Efeito do FZV	95
5.5 Efeito do pH inicial	98
5.6 Efeito Sinérgico do Processo FZV/H₂O₂	102
5.7 Impacto da oxidação avançada FZV/H₂O₂ no COD, UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄	107
5.8 Influência da Variação Sazonal sobre os Parâmetros COD, UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄	111
5.9 Formação de THMs	117
5.10 Caracterização do FZV e seus produtos de corrosão	123
5.11 Análise Estatística dos Resultados	138
5.12 Otimização do processo FZV/H₂O₂ e aplicação em diferentes águas de superfície	145
5.13 Reuso do FZV	155
5.14 Mecanismo da Reação FZV/H₂O₂	161
6. Conclusão	169
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	171
8. Referências Bibliográficas	172
9. Apêndice	189

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura dos principais grupos funcionais das substâncias húmicas. Adaptado de Boggs et al., 1985.....	28
Figura 2.2 – Modelo proposto para a estrutura de AH. Adaptado de Schulten & Schnitzer (1993).	29
Figura 2.3 – Modelo tridimensional da estrutura de AH adaptado de Schulten e Schnitzer (1995). Em azul, átomos de carbono; em branco, átomos de hidrogênio; em vermelho, átomos de oxigênio e em preto, átomos de nitrogênio..	30
Figura 2.4 – Representação de espectro UV-Vis de solução de 10 mg/L de ácido húmico (reagente comercial) no comprimento de onda de 220 – 600 nm. Adaptado de Uyguner & Bekbolet (2007)..	31
Figura 2.5 – Equilíbrio das espécies HOCl e OCl ⁻ em função do pH e temperatura. Adaptado de US EPA (2011)..	33
Figura 2.6 – Estrutura molecular das quatro espécies de THMs. Adaptado de Xie (2005)..	35
Figura 2.7 – Exemplo de possível formação de THMs em ETAs. Adaptado de Symons et al. (1981)..	36
Figura 2.8 – Diagrama de Pourbaix do ferro (T= 25°C) na faixa de pH de 0 a 14. Programa HSC, versão 5.0..	45
Figura 2.9 – Materiais utilizados no processo Fenton como catalisadores para a degradação de compostos orgânicos. Tais materiais podem ser aplicados ao processo combinados a outros materiais ou não. Adaptado de Nidheesh (2015)..	48
Figura 4.1 – Local de coleta de amostras (a) lago do Regent's Park e (b) Rio Tâmisia.....	58
Figura 4.2 – Localização da região e ponto de coleta de amostras de água natural coletadas no Regent's Park para experimentos de FZV/H ₂ O ₂ durante os meses de Julho - Novembro de 2018.....	59
Figura 4.3 – Localização da região e ponto de coleta de amostras de água natural coletadas no Regent's Park para experimentos de FZV/H ₂ O ₂ durante os meses de Julho - Novembro de 2018.....	60
Figura 4.4 – Curva de calibração de ácido húmico comercial a partir de diferentes concentrações.....	62
Figura 4.5 – Curva de calibração de ácido húmico comercial a partir de diferentes concentrações.....	63

Figura 4.6 – Curva de calibração para medição H_2O_2 (mg/L) em 420 nm no fotômetro HACH 890.....	65
Figura 4.7 – Resultados de linearidade do método empregado para THMs totais para CG-MS. Concentrações das soluções preparadas: 0,1, 1,0, 10 e 100 mg/L.....	68
Figura 4.8 – Verificação da metodologia para análise de THMs em CG/MS a partir de valores do tempo de retenção (min.) de cada composto em concentração de 10 mg/L para Clorofórmio (4,16), Bromodiclorometano (6,79), Dibromoclorometano (9,81) e Bromofórmio (12,75).....	68
Figura 4.9 – FZV prego (a) na condição como recebido (forma comercial) e (b) após decapagem (à esquerda) e após ser oxidado pela reação FZV/ H_2O_2 (à direita) (em condições experimentais de pH 4,5, $[H_2O_2]$ = 100% de excesso da dosagem estequiométrica).....	72
Figura 4.10 – Experimento FZV/ H_2O_2 aplicado em 250 rpm através de equipamento Jar test.....	75
Figura 5.1 – Efeito de diferentes quantidades de FZV aplicadas ao processo FZV/ H_2O_2 para remoção de AH em UV_{254} . Condições experimentais: $pH_0 = 4,5$, $[HA]_0 = 5$ mg/L, $[H_2O_2] =$ dosagem estequiométrica, FZV= 5, 15 e 25 g/L. Rotação= 200 rpm.	77
Figura 5.2 – Remoção de AH em UV_{254} a partir de 0.5%, 1% e 3% de [HCl] aplicado ao FZV antes do início do processo FZV/ H_2O_2 . Tempo de imersão do FZV à solução de HCl: 10 minutos. Condições experimentais: FZV = 25g/L; $[H_2O_2] =$ Estequiométrica; $pH_0 = 6,5$; $[AH]_0 = 5$ mg/L. Rotação: 200 rpm.	78
Figura 5.3 – Remoção de AH em UV_{254} durante o processo FZV/ H_2O_2 a partir de 200, 250 e 300 rpm. Condições experimentais: FZV= 25g/L; $[H_2O_2]$ = Estequiométrica; $pH_0 = 6,5$; $[AH]_0 = 5$ mg / L.	79
Figura 5.4 – Formação de Fe^{2+} em solução ao término do processo FZV/ H_2O_2 a partir de rotações de 200, 250 e 300 rpm. Condições experimentais: FZV= 25g/L; $[H_2O_2]$ = Estequiométrica; $pH_0 = 6,5$; $[AH]_0 = 5$ mg/L.....	79
Figura 5.5 – Decaimento de H_2O_2 durante o processo FZV/ H_2O_2 a partir de 200, 250 e 300 rpm. Condições experimentais: FZV= 25g/L; $[H_2O_2]$ = Estequiométrica; $pH_0 = 6,5$; $[AH]_0 = 5$ mg / L.	80
Figura 5.6 – Remoção de AH através do parâmetro UV_{254} . Processos avaliados: processo FZV/ H_2O_2 , apenas com dosagem de H_2O_2 , apenas dosagem de FZV e sem adição de H_2O_2 e FZV (apenas solução de AH comercial). Condições experimentais: $pH_0 = 5,5$, FZV= 37,5, $[H_2O_2] = 50\%$ excesso da dosagem estequiométrica.	81
Figura 5.7 – Decaimento de H_2O_2 (mg/L) em amostras de AH comercial submetidas ao processo FZV/ H_2O_2 e apenas H_2O_2 . Condições experimentais: $pH_0 = 5,5$, FZV= 37,5, $[H_2O_2] = 50\%$ excesso da dosagem estequiométrica.	82

- Figura 5.8 – Comportamento do pH durante os processos FZV/H₂O₂, apenas com dosagem de H₂O₂, apenas com dosagem de FZV e sem adição de H₂O₂ e FZV (apenas solução de AH comercial). As condições aplicadas aos processos estão de acordo com os valores intermediários no planejamento estatístico (ponto central). Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5, [H₂O₂]= 50% excesso da dosagem estequiométrica. 83
- Figura 5.9 – Remoção de UV₂₅₄ através do processo FZV/H₂O₂ aplicado em solução de AH comercial e em água natural. Condições experimentais: pH₀= 5,5; FZV = 37,5 g/L; [H₂O₂] = 50% de excesso da quantidade estequiométrica. 86
- Figura 5.10 – Remoção de UV₂₅₄ e COD durante o processo FZV/H₂O₂ após variar as dosagens iniciais de H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L; [H₂O₂]= Estequiométrico e 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 5,05 (±0,01) mg/L para amostras dosadas com a quantidade estequiométrica de H₂O₂ e 4,9 (±0,088) mg/L para amostras dosadas com excesso de 100% de H₂O₂. 89
- Figura 5.11 – Influência de maiores [Fe²⁺] na leitura da absorvância em 254 nm durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088) mg/L. 90
- Figura 5.12 – Evolução da [Fe²⁺] formado em solução durante o processo FZV/H₂O₂ a partir da redução da [H₂O₂]. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088) mg/L. 91
- Figura 5.13 – Decaimento da [H₂O₂] versus decaimento da [COD] durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50g/L; [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088) mg/L. 92
- Figura 5.14 – Eficiência na remoção de COD a partir de diferentes dosagens de H₂O₂ aplicadas ao processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50g/L e Dosagem de H₂O₂= estequiométrica, 100%, 200% e 400% de excesso da dose estequiométrica. Concentração inicial de COD= 5,05 (±0,01), 4,9 (±0,088), 4,81 (±0,1) e 3,73 (±0,153) mg/L para 0%, 100%, 200% e 400% de excesso da dosagem estequiométrica de H₂O₂, respectivamente. 93
- Figura 5.15 – Remoção de COD durante a reação FZV/H₂O₂ a partir de diferentes quantidades de FZV (25 e 50 g/L). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 4,5; FZV= 25 e 50 g/L. Concentração inicial de COD = 5,7 (±0,214) e 4,9 (±0,088) mg/L para 25 e 50 g/L de FZV, respectivamente. 95
- Figura 5.16 – Remoção de COD durante a reação FZV/H₂O₂ a partir de diferentes quantidades de FZV (25 e 50 g/L). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 4,5; FZV= 25 e 50 g/L. Concentração inicial de COD = 5,7 (±0,214) e 4,9 (±0,088) mg/L para 25 e 50 g/L de FZV, respectivamente. 96

- Figura 5.17 – Remoção de COD durante a reação FZV/H₂O₂ a partir de diferentes quantidades de FZV (25 e 50 g/L) e valores iniciais de SUVA. Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 4,5; FZV= 25 e 50 g/L..... 97
- Figura 5.18 – Evolução na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) ao variar o pH inicial do sistema FZV/H₂O₂ aplicado em água natural. Condições experimentais: pH₀= 4,5 e 6,5: FZV= 50g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.; pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição do ponto central do planejamento estatístico). Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088), 5,8 (±0,113) e 3,4 (±0,41) mg/L para solução em pH₀ 4,5, 5,5 e 6,5, respectivamente. 99
- Figura 5.19 – Comportamento do pH em solução de ácido húmico comercial e em água natural durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5 e 6,5: FZV= 50g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição do ponto central do planejamento estatístico). 101
- Figura 5.20 – Variação dos parâmetros UV₂₅₄, COD (mg/L) e Fe²⁺ (mg/L) durante experimento com aplicação de apenas FZV (controle). Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 5,79 (±0,311). 103
- Figura 5.21 – Efeito sinérgico do processo FZV/H₂O₂ na remoção de UV₂₅₄. Gráfico à direita superior refere-se à curva de calibração para água natural obtida em UV₂₅₄. Condições experimentais: H₂O₂ = 50% do excesso de quantidade estequiométrica, pH₀ = 5,5, FZV= 37,5 g/L. Concentração inicial de COD= 5,8 (±0,113), 5,9 (±0,111) e 5,79 (±0,311) para processo FZV/H₂O₂, H₂O₂ (controle) e FZV (controle), respectivamente. 104
- Figura 5.22 – Decaimento da [H₂O₂] versus decaimento da [COD] durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50g/L; [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088) mg/L. 105
Rotação: 200 rpm.
- Figura 5.23 – Evolução da concentração de Fe²⁺ dissolvido durante os processos FZV/H₂O₂ e FZV. Condições experimentais: H₂O₂ = 50% do excesso de quantidade estequiométrica, pH₀ = 5,5, FZV=37,5 g/L, t = 120 min. Concentração inicial de COD= 5,8 (±0,113), e 5,79 (±0,311) para processo FZV/H₂O₂, e FZV (controle), respectivamente. 106
- Figura 5.24 – Água do Regent's Park (a) antes e (b) após o tratamento FZV/H₂O₂. Ambas as amostras foram filtradas em filtro membrana 0,45 µm. Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5 e [H₂O₂]₀= 50 % de excesso da dosagem estequiométrica. 107

- Figura 5.25 – Mudanças observadas na estrutura da MON a partir da determinação de UV_{254} e $SUVA_{254}$ em água natural durante o tratamento FZV/ H_2O_2 . Concentração inicial de COD= 4,9 mg/L e $SUVA_{254}$ = 2,4 ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$). Condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 100% de excesso da dosagem estequiométrica; quantidade de FZV= 50 g/L e pH_0 = 4,5..... 108
- Figura 5.26 – Comparação da eficiência de remoção de COD e UV_{254} através do processo FZV/ H_2O_2 aplicado em água natural. Concentração inicial de COD= 4,9 mg/L e $SUVA_{254}$ = 2,4 ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$). Condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 100% de excesso da dosagem estequiométrica; quantidade de FZV= 50 g/L e pH_0 = 4,5..... 110
- Figura 5.27 – Variação dos parâmetros COD e UV_{254} em amostras de água natural coletadas no lago do Regent's Park no decorrer das estações do ano Verão e Outono..... 112
- Figura 5.28 – Variação do parâmetro $SUVA_{254}$ em amostras de água natural (Regent's Park) durante as estações do ano Verão e Outono. A variação de SUVA permite compreender as oscilações de concentração da matéria orgânica dissolvida aromática em decorrência das estações. 113
- Figura 5.29 – Eficiência do processo FZV/ H_2O_2 na remoção de COD e $SUVA_{254}$ em relação à variação dos valores iniciais de SUVA. Condições experimentais: pH_0 = 4,5, FZV= 50 g/L e $[H_2O_2]$ = 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Amostras com SUVA inicial = 2,18 e 2,3 ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$) foram coletadas durante o verão. Amostras com SUVA inicial = 2,47 e 2,8 ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$) foram coletadas durante o outono..... 116
- Figura 5.30 – Decaimento de UV_{254} durante tratamento FZV/ H_2O_2 em pH inicial 4,5 e 6,5. Condições experimentais: FZV= 50 g/L, $[H_2O_2]$ = 100% da dosagem estequiométrica. 120
- Figura 5.31 – Formação de Clorofórmio ($CHCl_3$) antes e após tratamento FZV/ H_2O_2 em tempo de contato (T_c) de 30 minutos e 24 horas. Condições experimentais FZV/ H_2O_2 : FZV= 50 g/L; $[H_2O_2]$ = 100% excesso da dosagem estequiométrica e pH_0 4,5 e 6,5. UV_{254} inicial da amostra: sem tratamento FZV/ H_2O_2 = 0,182 \pm 0,003 (cm^{-1}), com tratamento FZV/ H_2O_2 (pH_0 4,5)= 0,184 \pm 0,001 (cm^{-1}) e com tratamento FZV/ H_2O_2 (pH_0 6,5)= 0,180 \pm 0,002 (cm^{-1}) Linha pontilhada indica o limite máximo de $[THM_{total}]$ permitido de acordo com o Ministério da Saúde (Portaria nº 5/2017). 122
- Figura 5.32 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV comercial. 125
- Figura 5.33 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV após limpeza/decapagem. As setas indicam a presença de rugosidade na superfície do FZV..... 125
- Figura 5.34 – Imagens de MEV obtidas por (a) SE e (b) BSE da superfície do FZV na condição comercial e (c) SE e (d) BSE obtidas da superfície do FZV após o processo de limpeza/ decapagem..... 126

- Figura 5.35 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV após o processo de limpeza/decapagem, os respectivos mapeamentos elementares do Fe, O e a sobreposição dos mapeamentos do Fe e O. 127
- Figura 5.36 – Imagem de MEV/SE obtida após a reação FZV/H₂O₂ mostrando que a oxidação da superfície do FZV ocorreu praticamente em todo o material. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 128
- Figura 5.37 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV após a reação FZV/H₂O₂ e os respectivos mapeamentos elementares do Fe e O. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 129
- Figura 5.38 – Imagens de MEV/SE obtidas da superfície do FZV após a reação FZV/H₂O₂ mostrando diferentes morfologias dos produtos de oxidação. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 130
- Figura 5.39 – Espectro de DRX de amostra do FZV após reação FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 131
- Figura 5.40 – Espectro de XPS em amostras de FZV (a) antes da reação FZV/H₂O₂, (b) e (c) após reação FZV/H₂O₂. Condições experimentais de (b) e (c): pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 133
- Figura 5.41 – Imagens de BSE e seção transversal do Fe oxidado após reação FZV/H₂O₂ mostrando uma camada passiva de espécies oxidadas de ferro sobre diferentes regiões da superfície do FZV, representadas por (a) e (b). Condições experimentais: pH₀= 4,5, [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 134
- Figura 5.42 – Espectro de FT-IR de precipitados de ferro formados durante a reação FZV/H₂O₂. A amostra foi obtida ao término da reação (75 minutos). Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 135
- Figura 5.43 – Produção de lodo (mg/L) ao término da reação FZV/H₂O₂ em pH 4,5 e 6,5. Condições experimentais: FZV= 50 g/L e [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 136
- Figura 5.44 – Gráfico de Pareto para remoção de COD através do processo FZV/H₂O₂. 140
- Figura 5.45 – Gráfico de superfície da interação entre quantidades de FZV e dosagem de H₂O₂ para remoção de COD pelo processo FZV/H₂O₂. (a) pH₀= 6,5 e (b) pH₀= 4,5. 141
- Figura 5.46 – Decaimento de UV₂₅₄ durante tratamento FZV/H₂O₂ em pH inicial 4,5 e 6,5. Condições experimentais: FZV= 50 g/L, [H₂O₂]= 100% da dosagem estequiométrica. 142

Figura 5.47 – Correlação entre os valores modelados e os observados experimentalmente a partir da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) pelo processo FZV/H₂O₂ 143

Figura 5.48 – Resíduos obtidos através dos valores modelados e dos observados experimentalmente a partir da remoção de COD pelo processo FZV/H₂O₂. 144

Figura 5.49 – Evolução da [Fe²⁺] em água natural (Regent's Park) durante o processo FZV/H₂O₂ a partir de diferentes valores de pH inicial. Condições experimentais: pH₀= 3,5, 4,5 e 6,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição do ponto central do planejamento estatístico). 146

Figura 5.50 – Remoção de COD em água natural (Regent's Park) tratada pelo processo FZV/H₂O₂ a partir de diferentes valores iniciais de pH. Condições experimentais: pH₀= 3,5, 4,5 e 6,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição experimental do ponto central estatístico). 147

Figura 5.51 – Evolução do pH em água natural (Regent's Park) durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 3,5, 4,5 e 6,5: FZV= 50g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição experimental do ponto central estatístico). 148

Figura 5.52 – Espectros de absorção UV-Vis de amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmisia antes do tratamento FZV/H₂O₂. COD₀= 11,0 mg/L (Regent's Park) e 8,0 mg/L (Rio Tâmisia). Os resultados do espectro são referentes à amostras coletas no mesmo dia. 150

Figura 5.53 – Amostras de água (1) do Rio Tâmisia e (2) lago do Regent's Park coletadas no mesmo dia antes do tratamento FZV/H₂O₂ (ambas sem filtração prévia). Características da amostragem no Rio Tâmisia: UV₂₅₄= 0,116, COD= 8,3 mg/L, Turbidez= 13,0 (NTU). Características da amostragem no Regent's Park: UV₂₅₄= 0,164, COD= 11,0 mg/L, Turbidez= 1,04 (NTU). 151

Figura 5.54 – Espectros de absorção UV-Vis de amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmisia (coletadas no mesmo dia) antes e após o tratamento FZV/H₂O₂. Valores iniciais: COD = 8,0 mg/L e UV₂₅₄= 0,116 (Rio Tâmisia) e COD= 11,0 mg/L e UV₂₅₄= 0,164 (Regent's Park). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5. 152

Figura 5.55 – Remoção de COD e UV₂₅₄ através do processo FZV/H₂O₂ em águas tratadas do Rio Tâmisia e Regent's Park. Valores iniciais: COD= 6,43 ±0,166 mg/L e UV₂₅₄= 0,159 cm⁻¹ (Rio Tâmisia) e COD= 6,75 ±0,184 mg/L e UV₂₅₄= 0,168 ±0,01 cm⁻¹ (Regent's Park). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5. 153

- Figura 5.56 – Remoção de UV₂₅₄ e COD através do processo FZV/H₂O₂ aplicado em água do Rio Tâmbisa após variar as dosagens iniciais de H₂O₂. Valores iniciais de COD 8,49 ±0,057 mg/L e SUVA= 1,36 ±0,009 (L mg⁻¹ m⁻¹) para dosagem estequiométrica de H₂O₂ e COD 6,43 ±0,664 mg/L e SUVA= 2,47 ±0,295 (L mg⁻¹ m⁻¹) para dosagem de H₂O₂ 100% de excesso. Condições experimentais: pH₀= 3,5; FZV= 50 g/L; [H₂O₂]= Estequiométrico e 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 154
- Figura 5.57 – Espectros de absorção UV-Vis de amostras de água do Regent's Park antes e após o tratamento FZV/H₂O₂ (após 1º e 4º ciclo de uso do FZV). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= excesso de 100% da dose estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5..... 156
- Figura 5.58 – Efeito do reuso do FZV no processo FZV/H₂O₂ para a remoção de COD e UV₂₅₄. Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5..... 157
- Figura 5.59 – Concentração do H₂O₂ no decorrer de 45 minutos de reação FZV/H₂O₂ durante os 4 ciclos de uso do FZV. Condições experimentais: [H₂O₂]₀= excesso de 100% da dose estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5. 158
- Figura 5.60 – Imagens de seção transversal do FZV (a) antes da reação FZV/H₂O₂ e (b) após 1º ciclo de uso do FZV na reação FZV/H₂O₂. Imagem de EDS em (a) mostra a predominância do elemento Fe. Em (b) observa-se uma camada passiva de óxidos de ferro sobre a superfície do FZV reagido, indicado em amarelo. A seta indica a espessura da camada de óxido. Condições experimentais: pH₀= 3,5, FZV= 50 g/L, [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. 159
- Figura 5.61 – Decaimento da concentração de H₂O₂ no decorrer do tempo reacional do sistema FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica..... 162
- Figura 5.62 – Decaimento de COD durante o processo FZV/H₂O₂ aplicado em amostras do lago do Regent's Park. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. pH₀ 5,5, FZV= 37,5 g/L, [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (ponto central do planejamento fatorial)..... 163
- Figura 5.63 – Mecanismo para a reação FZV/H₂O₂..... 166

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Fórmulas dos Trihalometanos. Adaptado de Xie (2005).....	34
Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento para remoção de matéria orgânica natural (MON). Adaptado de Sillampää (2015).....	39
Tabela 2.3 – Aspectos qualitativos de três tecnologias usadas para remoção de MON. Adaptado de Jacangelo et al. (1995).....	40
Tabela 2.4 – Espécies e seus potenciais de oxidação. Adaptado de Parsons (2004).....	42
Tabela 2.5 – Intermediários de oxidação do ácido húmico. Adaptado de Zhong et al. (2018).....	47
Tabela 2.6 – Aplicações do FZV em diferentes processos.....	54
Tabela 4.1 – Resultados de análise de verificação do método de medição de H ₂ O ₂ (mg/L) no fotômetro HACH 890.	66
Tabela 4.2 – Condições operacionais de CG/MS para análise de THMs Totais.....	69
Tabela 4.3 – Parâmetros e condições experimentais do planejamento fatorial.....	71
Tabela 5.1 – Média e desvio padrão das características de composição da solução comercial de ácido húmico e da água natural (Regent's Park).....	84
Tabela 5.2 – Concentração média de Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg) em amostras de água do Regent's Park coletadas nos meses de Setembro e Outubro (2018) (n= 6).....	93
Tabela 5.3 – Concentração de THMs obtidos a partir de amostras do lago do Regent's Park sem e com tratamento FZV/H ₂ O ₂	118
Tabela 5.4 – Composição química do FZV na condição comercial obtida através de espectroscopia de emissão óptica (OES).....	124
Tabela 5.5 – Efeitos calculados de acordo com os resultados de remoção de COD pelo processo FZV/H ₂ O ₂	138
Tabela 5.6 – Média e desvio padrão das características de composição da água natural obtida em amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmis.....	149

Lista de abreviações

AH – Ácido Húmico

ETA - Estação de Tratamento de Águas

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

DQO - Demanda Química de Oxigênio

MON - Matéria Orgânica Natural

Tc - Tempo de Contato (tempo de reação entre amostras de água natural com o cloro dosado)

THM – Trihalometanos

CHCl₃ – Clorofórmio

CHBrCl₂ – Dibromoclorometano

CHBr₂Cl - Bromodichlorometano

CHBr₃ - Bromofórmio

1. Introdução

Entre as substâncias naturais, a presença da matéria orgânica natural (MON), principalmente em fontes de água superficial, tem atraído atenção nos últimos anos, devido principalmente aos subprodutos de desinfecção resultantes de etapas de cloração nos processos de tratamento de água (Wang et al., 2001) (Sillanpää, 2015) (Kim et al., 2016). Esta MON possui uma estrutura variável e complexa, podendo ser gerada através de atividades biológicas (Sillanpää et al., 2017).

A MON apresenta em sua composição uma porcentagem significativa de ácidos húmicos (AHs) (40-80%), com alto peso molecular (Uyguner et al., 2007) (Salla et al., 2018), os quais têm sido alvo de investigação devido a potencial reação com desinfetantes e formação de subprodutos de desinfecção. Os subprodutos de desinfecção são formados quando, por exemplo, o cloro reage com a MON durante a produção de água potável (Richardson et al., 2007). Entre os subprodutos já identificados, os trihalometanos (THMs) são os encontrados em maiores concentrações em água potável (Krasner et al., 2006) (Gümüşand Akbal, 2017). Como consequência da formação dos THMs, a água potável (clorada) tratada nas ETAs tem sido epidemiologicamente associada ao aumento do risco de câncer, especialmente na bexiga, e desfechos reprodutivos adversos (Karanfil et al., 2008).

Assim, a remoção dos componentes-chave da matéria orgânica (indicada pela cor, carbono orgânico e absorvância UV) antes da etapa de adição de cloro nas ETAs é essencial para minimizar o risco de formação destes subprodutos (De Salvo, 2003) (Du et al., 2017).

Para a remoção da MON, os processos de tratamento convencionais baseados em coagulação e floculação seguidos por sedimentação/flotação e filtração são conhecidos por serem parcialmente eficazes (Sillanpää, 2015), devido principalmente ao caráter aromático dos ácidos húmicos. Assim, a partir da necessidade de novos tratamentos adicionais, investigações para remoção da MON e AH têm sido realizadas, como adsorção por carvão ativado (Rasheed et al., 2016), adsorção em nanomateriais (Kim et al., 2016), métodos de filtração por

membranas (Sillanpää, 2015) e processos oxidativos avançados (POAs), por exemplo.

Mas além da eficiência de remoção da MON, é necessário observar os custos de capital de cada processo estudado e/ou aplicado. Infelizmente, ainda há uma diferença de investimentos e aplicação de tecnologias em países em desenvolvimento, especialmente na África, parte da Ásia e na América do Sul, o que demonstra a necessidade de desenvolvermos tecnologias de melhor viabilidade econômica (Gwenzi et al., 2017). Assim, apesar de atualmente existirem tecnologias de pré-oxidação avançada capazes de remover a matéria orgânica, melhorando a qualidade da água tratada, tais tecnologias tipicamente empregam equipamentos como ozonizadores e fotorreatores UV.

Desta forma, POAs que demandem menor custo de capital podem ser um caminho promissor, principalmente para aplicação em estações de tratamento de águas em regiões menos favorecidas economicamente. Entre os POAs, métodos como o processo Fenton têm sido investigados para a remoção de compostos orgânicos (Murray and Parsons, 2004) (Wu et al., 2010) (Molnar et al., 2011) (Molnaret al., 2011) (Jung et al., 2013) (Aftab et al., 2018). A reação convencional de Fenton utiliza o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro (II) para produzir um radical altamente reativo ($\cdot OH$) capaz de oxidar compostos orgânicos em solução. Entretanto, nos últimos anos, alternativas aos sais de ferro vêm sendo investigadas, principalmente visando ao uso do ferro elementar sólido (Fe^0/FZV), pois é um eficiente doador de elétrons e reativo em água (Santos-Juanes et al., 2019).

A literatura atual ainda não tem reportado estudos do POA FZV/ H_2O_2 para aplicação em águas naturais como estratégia preliminar de tratamento às etapas convencionais de ETAs. A partir deste cenário, esta pesquisa pretende contribuir para a investigação de novos estudos de aplicação do FZV/ H_2O_2 em águas naturais de superfície para a degradação da MON, como uma etapa de oxidação prévia às etapas convencionais de tratamento, de forma que não demande de elevados investimentos de aplicação deste processo.

Para tal, amostras de água natural obtidas do lago do Regent's Park e do Rio Tâmisa (Londres, UK) foram utilizadas para avaliar a aplicação do processo FZV/H₂O₂ em matrizes aquáticas reais. Cortes de ferro (FZV) na forma de pregos comerciais foram utilizados como fonte de ferro metálico devido ao menor custo associado e maior facilidade de recuperação, em comparação ao ferro particulado (principal fonte de ferro ainda aplicada ao Processo Fenton).

O presente trabalho foi estruturado da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta os temas relevantes à pesquisa, como a presença da MON nos corpos hídricos, sua fração húmica e seu impacto para a formação de subprodutos cancerígenos ao reagir com o cloro na etapa de desinfecção em ETAs, conforme descritos nas Seções e Subseções 2.1.1, 2.1.1.1, 2.1.1.2, 2.1.3 e 2.1.3.1. A Seção 2.2 abrange as tecnologias convencionais aplicadas para a remoção da MON, assim como a aplicação/investigação de POAs para tal remoção. As Subseções 2.2.3.2 2.2.3.2.1 descrevem o processo investigado neste trabalho, o Fenton Heterogêneo FZV/H₂O₂ e a aplicação do FZV em suas diversas formas para remoção de contaminantes. O capítulo 3 apresenta os objetivos específicos desta pesquisa. O capítulo 4 descreve em suas Seções (4.1 – 4.14) as metodologias utilizadas para determinar a remoção da matéria orgânica, a formação de THMs, a caracterização físico-química nas águas de estudo, a caracterização do FZV e seus produtos de oxidação e o procedimento experimental. O capítulo 5 apresenta os resultados e discussões referentes à investigação do POA FZV/H₂O₂ aplicado tanto em solução comercial de AH quanto em águas naturais de superfície, e o capítulo 6 resume as principais conclusões. A partir das observações e ponderações detectadas, no capítulo 7 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

Entende-se que este trabalho foi de primordial importância para o entendimento do processo de remoção da MON presente em águas naturais de superfície através da aplicação do FZV/H₂O₂ como etapa prévia aos tratamentos convencionais em ETAs, tema este ainda pouco investigado e reportado pela literatura.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Compostos Orgânicos em Águas Naturais

Devido às diversas finalidades dos recursos hídricos, como o abastecimento doméstico e industrial, irrigação agrícola, geração de energia entre outras, sua demanda nas últimas décadas tem ocorrido de forma progressiva. Porém, tão ou mais importante que a questão envolvendo a quantidade de água disponível, observa-se a questão de sua qualidade (Grassi, 2001).

As inúmeras substâncias orgânicas presentes em águas e efluentes recebem a denominação global de matéria orgânica. Esse material pode estar suspenso ou solúvel e classificado como biodegradável ou persistente (Sant'Anna Jr, 2013). De acordo com Parron et al. (2011), o número das espécies de compostos orgânicos identificados nos corpos hídricos vêm crescendo exponencialmente desde 1975, atualmente na ordem de milhões.

Segundo (Libânio et al., 2000), os compostos orgânicos presentes em águas naturais são em resumo resultado de duas fontes:

- (1) Atividades antrópicas como as descargas de efluentes domésticos/industriais, lixiviação de vias urbanas e solos agriculturáveis (como a partir do uso de pesticidas, solventes aromáticos, detergentes, etc.). A principal característica destes compostos é sua permanência no ambiente por longo tempo (meses/anos) (Parron et al., 2011).
- (2) Matéria orgânica natural (MON), cujo as substâncias húmicas, sua maior fração, se apresenta como produto da decomposição predominantemente vegetal.

Vale destacar que corpos hídricos com maior exposição à malha urbana também podem apresentar maiores concentrações de matéria orgânica de fonte antrópica (Zhao et al., 2018), ou seja, não necessariamente há extensiva fração de substâncias húmicas provenientes da biodegradação vegetal nestes compostos orgânicos.

2.1.1 Matéria Orgânica Natural – MON

A MON apresenta um relevante impacto em diversos aspectos do tratamento de águas, como por exemplo, a necessidade de aplicação de tratamentos químicos e biológicos para remediar alguns efeitos negativos encontrados na produção de água potável, como (Sillanpää, 2015):

- (1) Problemas de cor, odor e sabor;
- (2) Crescimento biológico no sistema de distribuição;
- (3) Necessidade de aumento das dosagens de coagulantes e desinfetantes (favorecendo a produção de subprodutos de desinfecção prejudiciais à saúde).

A composição e concentração da MON nos corpos hídricos estão relacionadas especialmente a (i) chuvas e ciclos diários do corpo hídrico (ocorre a curto prazo, em horas); (ii) influência das mudanças climáticas sazonais, (ocorre em médio prazo de tempo, de semanas a meses) e (iii) alterações no uso da terra e no clima (ocorre em escalas de tempo longas, de anos a décadas) (Brinkman & Hozalski, 2011).

A formação da MON é proveniente de processos biológicos naturais de degradação da matéria vegetal e sua interação com a argila e outros constituintes do solo (Tangerino and Bernardo, 2005). As frações da MON podem ser descritas como as que são repelentes à água (frações hidrofóbicas) ou as absorventes à água (frações hidrofílicas). Como importante característica desta MON, sua fração hidrofóbica é representada por substâncias húmicas, compostas principalmente de ácidos húmicos, os quais apresentam compostos aromáticos, oriundos, por exemplo, da decomposição da matéria vegetativa, como a lignina. Esta lignina é encontrada em plantas e apresenta resistência à biodegradação, porém, é reativa a oxidantes como o cloro. Essa fração húmica da MON é composta de carbono aromático, estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas (EPA, 2012) (Michael et al., 2015) (Wu et al., 2011) (Gümüs et al., 2017).

Já as frações hidrofílicas da MON são compostas principalmente de material fúlvico, carboidratos e açúcares (EPA 2012). Alguns autores reportam que a maior parte é representada por compostos de nitrogênio e carbono alifático,

ácidos carboxílicos, carboidratos e proteínas (Swietlik et al., 2004) (Zhong et al., 2018).

De acordo com Parsons et al. (2004), uma significativa fração do carbono orgânico dissolvido (COD) da água natural é representada por ácidos hidrofóbicos, sendo descritos como substâncias húmicas aquáticas, como os ácidos húmicos e fúlvicos.

2.1.2 Substâncias Húmicas

O termo substâncias húmicas (SH) é utilizado para classificar o material orgânico proveniente das reações químicas, fotoquímicas e microbiológicas de degradação da matéria vegetal (Tangerino and Bernardo, 2005). São substâncias complexas, heterogêneas, cujas moléculas são quimicamente reativas, porém refratárias (Ghabbour and Davies, 2001).

As substâncias húmicas são representadas pelas frações: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina, todas baseadas na sua solubilidade (Sillanpää, 2015). Os AF são materiais orgânicos solúveis em água em todos os valores de pH, os AH são insolúveis a valores de pH < 2 e a humina é insolúvel em água em todos os valores de pH (Gaffney et al., 1996).

Estudos de décadas passadas, como o de Boggs et al. (1985), demonstraram que as substâncias húmicas apresentam uma alta porcentagem de carbono orgânico dissolvido (COD) em águas naturais, sendo um constituinte orgânico abundante. Entretanto, segundo os autores, na estrutura do COD há uma variação de conteúdo húmico na faixa de 60 - 80% (ácidos húmico e fúlvico). Atualmente, esta faixa de proporção de substâncias húmicas presente no COD é confirmada. De acordo com (Uyguneret al., 2007) (Salla et al., 2018), em águas superficiais, as substâncias húmicas podem estar presentes nas frações do carbono orgânico dissolvido (COD) de forma significativa (40 - 80%), destacando-se que as concentrações típicas de COD nestas águas estão na faixa de 1,0 – 25,0 mg/L (Libânio, et al. 2000). Também, é observado um caráter mais aromático destas estruturas, proporcionando maior resistência ao ataque microbiano (Baldotto et al., 2014).

Ainda não existe um modelo estrutural para as SH explicando totalmente sua composição química. Provavelmente, isto ocorre devido a sua complexidade estrutural e à falta de uma identidade estrutural genérica, a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição (Oliveira, 2007). A Figura 2.1 apresenta os principais grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas.

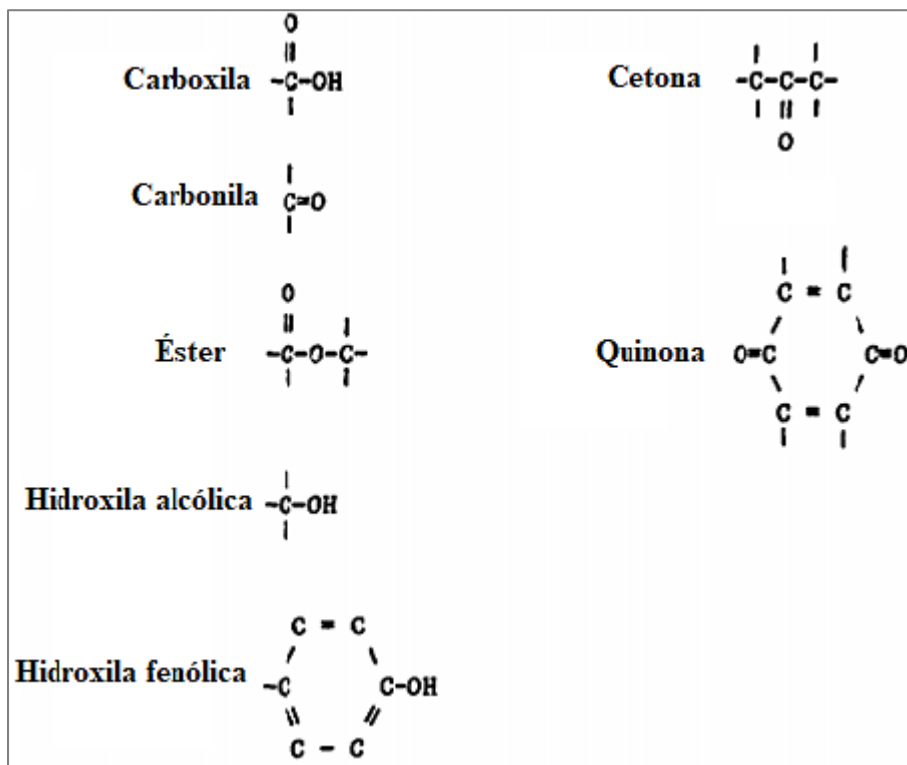


Figura 2.1 - Estrutura dos principais grupos funcionais das substâncias húmicas. Adaptado de Boggs et al., 1985.

2.1.2.1 Ácidos Húmicos (AHs)

Como fração da MON, a presença dos AHs nas fontes de água potável se torna inevitável à medida que a água flui pelo ambiente natural. Nos sistemas de tratamento da água potável, esta presença pode ser prejudicial, especialmente na etapa de cloração, favorecendo a formação de subprodutos de desinfecção (SPDs) (Yen and Yen, 2015) (Valdivia-Garcia et al., 2016).

Segundo Song et al. (2017), a concentração de AH em água natural pode variar de 0,1 a 200 mg/L. Os mesmos autores estudaram a remoção de AH através do uso de TiO_2 em uma faixa de concentração de 5 – 80 mg/L. Entretanto,

diversos estudos de remoção de AH tem avaliado a eficiência de seus processos de tratamento utilizando uma faixa de 5 – 10 mg/L (Wang et al., 2000) (Katsumata et al., 2008) (Kim et al., 2013) (Rasheed et al., 2017), sendo tais concentrações segundo os autores, representativas de águas de superfície destinadas a ETAs.

Muitas vezes a identificação da faixa de concentração de AHs presentes nos ambientes aquáticos não é viável, visto que a identificação de sua estrutura demanda complexidade, apresentando diferentes propostas de composição. Entre as diferentes estruturas de AH propostas, o modelo de Schulten & Schnitzer (1993) apresenta uma das mais aceitas e reportadas pela literatura, conforme mostrado na Figura 2.2. Os ácidos húmicos podem conter vários tipos de grupos funcionais, como grupos fenol, quinona, hidroxila, carboxílico, entre outros (conforme ilustrado na Figura 2.1), os quais podem fornecer locais para ligação com os íons metálicos, por exemplo (Sheng et al., 2014) (Song et al., 2017).

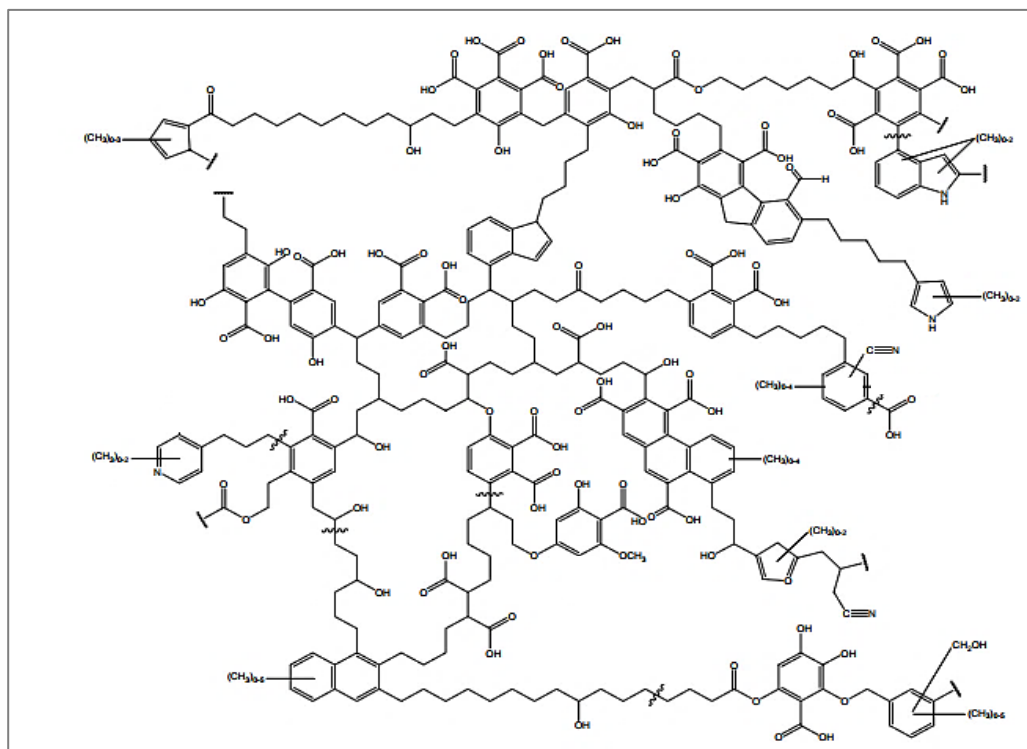


Figura 2.2 - Modelo proposto para a estrutura de AH. Adaptado de Schulten & Schnitzer (1993).

Schulten & Schinitzer (1995) também propuseram uma estrutura tridimensional do AH. Segundo os autores, entre os espaços vazios da estrutura indicada na Figura 2.3, compostos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos podem estar presentes. A composição elementar da estrutura húmica investigada foi de 63.01% C, 6.2% H, 27.66% O, e 3.13% N.

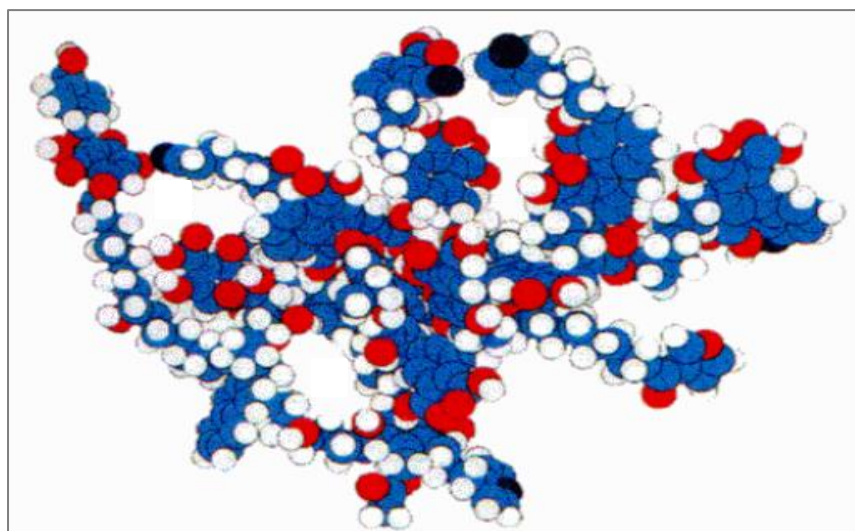


Figura 2.3 - Modelo tridimensional da estrutura de AH adaptado de Schulten e Schinitzer (1995). Em azul, átomos de carbono; em branco, átomos de hidrogênio; em vermelho, átomos de oxigênio e em preto, átomos de nitrogênio.

Devido à variação da estrutura molecular do AH de acordo com a região, tipo de solo, precipitação, entre outros fatores; o que dificulta identificar um único modelo desta importante fração da matéria orgânica é proposto a identificação através da absorção em luz UV por um comprimento de onda específico, o qual será proporcional à sua concentração, de acordo com a Lei de Beer (Rodrigues et al., 2008). A absorvidade em UV_{254} tem sido então empregada por diversos estudos devido à absorção dos compostos do AH em luz ultravioleta a ± 254 nm, o que favorece a identificação da aromaticidade contida na MON. Além disso, outras formas de identificação indiretas dos AHs têm sido extensivamente utilizadas, como a determinação da concentração de COD (carbono orgânico dissolvido) e via $SUVA_{254}$ (absorbância específica em UV_{254}), a qual, assim como UV_{254} , é utilizada para relacionar a aromaticidade e as ligações duplas das substâncias húmicas (EPA, 2012) (Rodriguez et al., 2015) (Wang et al., 2016) (Zhong et al., 2018). A Figura 2.4 ilustra um típico espectro UV-Vis do AH

(reagente comercial), aplicado como matriz de estudo de substâncias húmicas aquáticas (Uyguner & Bekbolet, 2007).

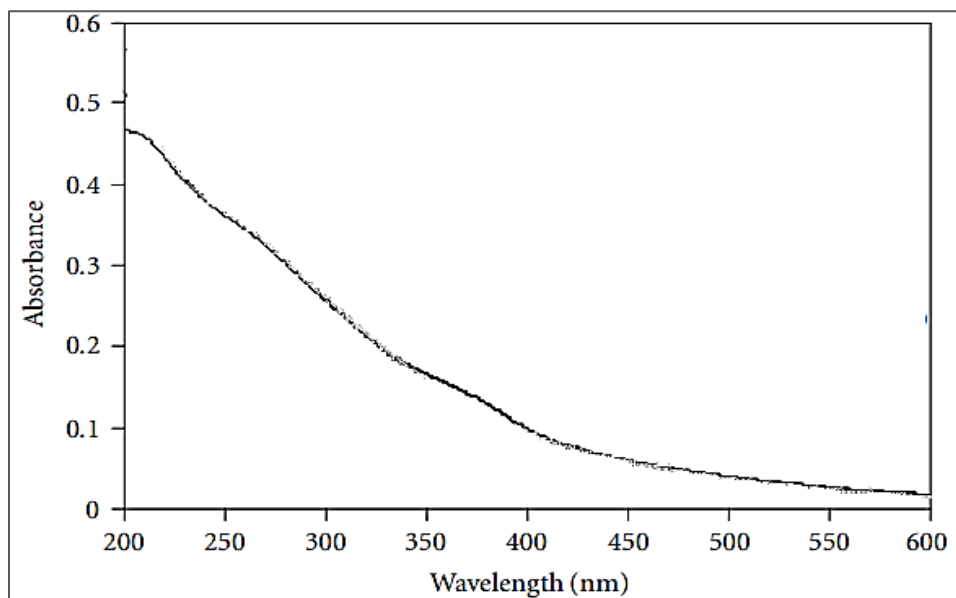


Figura 2.4 – Representação de espectro UV-Vis de solução de 10 mg/L de ácido húmico (reagente comercial) no comprimento de onda de 220 – 600 nm. Adaptado de Uyguner & Bekbolet (2007).

2.1.3 Desinfecção por Cloração

Em função do tipo de micro-organismos presentes na água, diferentes mecanismos combinados podem ser utilizados para inativar tais causadores de doenças veiculadas pela água. Esses microorganismos podem ser removidos com diferentes graus de eficácia dependendo do tipo de tratamento aplicado, como por exemplo (De Salvo, 2003):

- Ação física combinada: coagulação-floculação, sedimentação e filtração;
- Ação da radiação ultravioleta (origem artificial ou solar);
- Ação de produtos químicos desinfectantes.

A aplicação do cloro tem como principal objetivo servir de uma importante barreira contra os microorganismos nocivos presentes nas águas (Kleiser e Frimmel, 2000), proporcionando a inativação de organismos patogênicos causadores de doenças (Tangerino e Bernardo, 2005). A cloração é

também utilizada para fornecer cloro residual nos sistemas de distribuição a fim de controlar o rebote de micro-organismos. Além da inativação de patógenos, outro aspecto positivo à aplicação do cloro nas ETAs é seu baixo custo (Du et al., 2017).

Geralmente sua aplicação é na forma de gás cloro, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio (Yano, 2007). Tanto o hipoclorito de sódio quanto o de cálcio podem agir como desinfetantes e oxidantes, mas dependendo do porte da ETA, (vazão superior a 10.000 m³/dia), o uso é limitado devido aos custos (De Salvo, 2003).

O hipoclorito de sódio comercial é fornecido como uma solução aquosa com uma concentração máxima equivalente a 15% p/p de Cl₂. Apesar de apresentar maior custo que o cloro gasoso, suas características de fácil manuseio e redução de riscos de liberação de gás podem contrabalancear tais custos (US EPA, 2011).

Quando o cloro (gasoso ou hipoclorito de sódio ou de cálcio) é aplicado à água, há a produção de dois compostos: ácido hipocloroso (HOCl) e, na sua forma dissociada, o íon hipoclorito (OCl⁻). O ácido hipocloroso (HOCl) é formado em pH abaixo de 7,5, sendo a espécie predominante, e acima deste pH, o íon hipoclorito, produto da dissociação do ácido hipocloroso (HOCl) em H⁺ OCl⁻ apresenta-se como a espécie predominante, conforme ilustrado na Figura 2.5. Entretanto, como o íon hipoclorito (OCl⁻) é um oxidante/desinfetante mais fraco que o ácido hipocloroso (HOCl), a dose de cloro requerida para atingir o mesmo nível de desinfecção pode ser maior à medida que o pH do meio se apresenta acima de 7,5 – 8, potencializando a formação de produtos organoclorados indesejáveis às ETAs (Xie, 2005) (EPA, 2012).

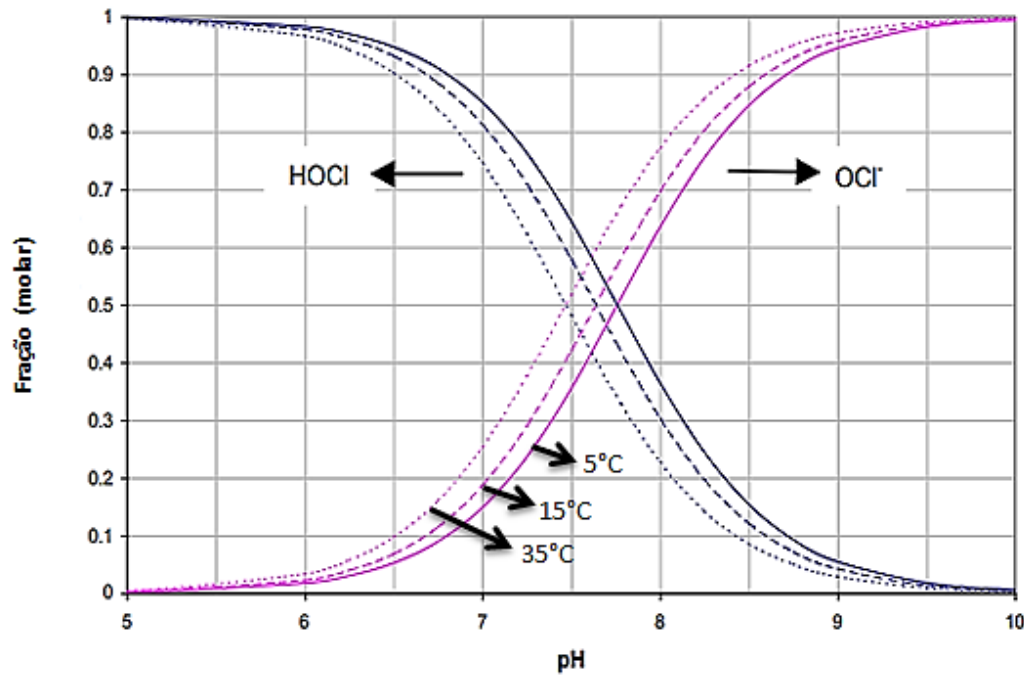


Figura 2.5 – Equilíbrio das espécies HOCl e OCl⁻ em função do pH e temperatura. Adaptado de US EPA (2011).

Além da possibilidade de interferência de sabor e odor às águas quando utilizado em altas dosagens, o cloro pode reagir com compostos orgânicos, o que provoca a formação de subprodutos indesejáveis (De Salvo, 2003). A partir da década de 70, subprodutos da etapa de cloração foram identificados nas águas de abastecimento, os quais apresentaram características tóxicas. Estes subprodutos têm origem a partir da ação do cloro sobre os compostos orgânicos, como os ácidos húmicos e fúlvicos (importante fração da MON) (Tangerino e Bernardo, 2005). A soma destes subprodutos de desinfecção (SPDs) representa de 30 a 60% do total de halogênios orgânicos detectados na etapa de cloração (Karanfil et al., 2008).

Entre as etapas de tratamento de uma ETA, há possibilidade de aplicação de cloro como pré-oxidação (estágio prévio ao tratamento convencional), cloração intermediária (estágio incluído entre as etapas de tratamento convencional) e/ ou cloração final convencional. Atualmente, sabe-se que a pré-oxidação é um processo crítico, o qual influencia grandemente a formação de subprodutos de desinfecção. No passado, a pré-cloração era comumente usada para controle de sabor, cor, odor, e presença de ferro e manganês na água, além do crescimento das

algas nas unidades de tratamento. Entretanto, devido à alta concentração de MON em algumas águas de superfície e conseqüentemente à alta demanda de cloro para esta água, a pré-cloração pode potencializar a concentração dos subprodutos de desinfecção ao término do tratamento (Xie, 2005) (Sillanpää, 2015).

Importante ressaltar que mesmo em ETAs que não empregam o cloro como oxidação prévia, apenas na etapa final do tratamento convencional, há registros e identificações da presença de subprodutos de desinfecção, em diferentes níveis, conforme discutido a seguir.

2.1.3.1 Subprodutos Formados durante a Desinfecção

Os subprodutos de desinfecção (SPDs) são formados quando os desinfectantes reagem com a matéria orgânica natural (MON) ou com brometo e iodeto durante a produção de água potável (Richardson et al., 2007). Essa MON é representada por uma significativa fração de ácidos húmicos e fúlvicos, os quais são importantes precursores de SPDs como os Trihalometanos (THMs) (Paschoalato et al., 2008).

Tais THMs possuem a fórmula geral CHX, onde X pode ser cloro ou bromo e/ou ambos (Tominaga and Midio, 1999), conforme indicado na Tabela 2.1. Assim, as 4 ligações de hidrogênio em torno do átomo de carbono podem ser substituídas por átomos de halogênio, como por exemplo, cloro e/ou bromo, caracterizando as diferentes estruturas dos THMs, ilustradas na Figura 2.6 (Xie, 2005).

Tabela 2.1 - Fórmulas dos Trihalometanos. Adaptado de Xie (2005).

Nome	Fórmula
Triclorometano (Clorofórmio)	CHCl ₃
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂
Tribromometano (Bromofórmio)	CHBr ₃
Clorodibromometano	CHBr ₂ Cl

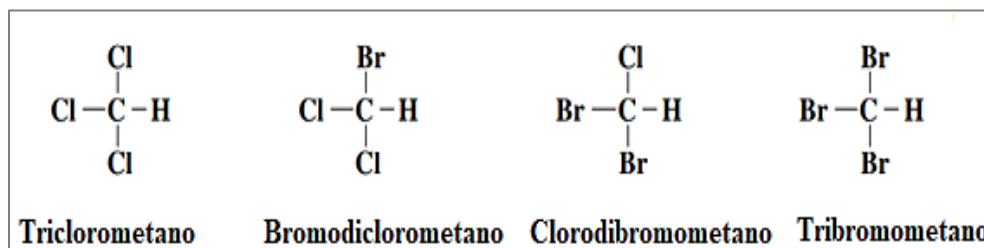


Figura 2.6 - Estrutura molecular das quatro espécies de THMs. Adaptado de Xie (2005).

Desta forma, a formação de THMs durante a cloração da água potável é resultante de um complexo mecanismo de reação por espécies de halogênio sobre as substâncias húmicas aquáticas naturais (ácidos húmicos e fúlvicos) (Symons et al., 1981). Devido às limitadas informações sobre a estrutura dos ácidos húmicos e fúlvicos, o mecanismo de formação dos subprodutos de desinfecção ainda não foi totalmente esclarecido (Xie, 2005). Um modelo de reação generalizada de formação dos THMs é apresentado na Equação (1):

Cloro Livre + Precusores (Subst. Húmicas) → THMs + outros Subprod. (1)

Um dos compostos orgânicos reportados pela literatura para ilustrar o mecanismo de formação dos THMs na água potável é a propanona (ou acetona). Ao reagir com o cloro na etapa de desinfecção de uma ETA, a propanona pode ser oxidada a tricloropropanona (produto intermediário da cloração) (Equação 2), sendo esta formada posteriormente em clorofórmio devido à reações de hidrólise (produto final da cloração) (Equação 3). Caso o brometo esteja presente na água, THMs bromados serão também formados (Xie, 2005), conforme indicado na Tabela 2.1.



Os níveis de THMs no sistema de distribuição aumentam com o aumento do tempo de residência, devido à combinação de reações contínuas entre a MON e o cloro (Karanfil et al., 2008). Além disso, maiores concentrações de MON

demandam maiores dosagens de cloro no sistema (também com o objetivo de se manter uma concentração de cloro residual no sistema de distribuição), ocasionando em maiores concentrações de THMs (Xie, 2005). A Figura 2.7 apresenta a formação de THMs em uma ETA supondo uma planta de tratamento de água com apenas a etapa de cloração (Symons et al., 1981). Para simplificar, os THMs foram discutidos como um grupo (THMs total).

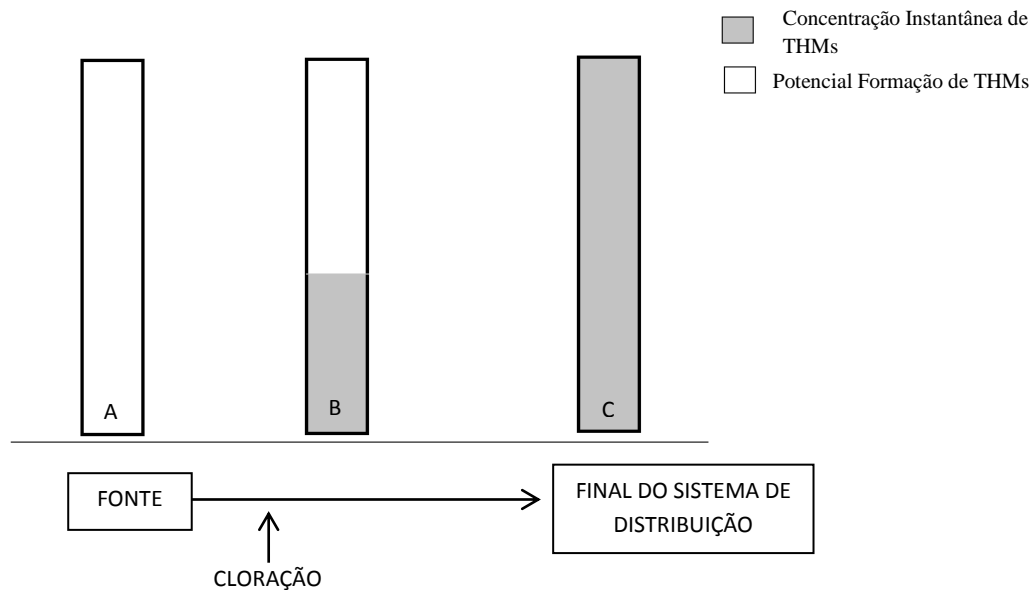


Figura 2.7 - Exemplo de possível formação de THMs em ETAs. Adaptado de Symons et al. (1981).

Como indicado na Figura 2.7, a formação dos THMs pode continuar dentro dos sistemas de distribuição (indicado pela letra C na Figura), potencializando-se tal formação de acordo com o tempo de contato dentro dos tanques e tubulações (USEPA, 2011).

Conforme preconizado pelo Ministério da Saúde, é obrigatória a manutenção de no mínimo 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede) das ETAs. E no caso do uso de ozônio ou radiação ultravioleta como desinfetante, deverá ser adicionado cloro ou dióxido de cloro, de forma a manter residual mínimo no sistema de distribuição (Portaria N°5/2017).

Além dos fatores tempo de contato, concentração de ácidos húmicos e fúlvicos no COD, dosagem do cloro e pH, compostos inorgânicos como o brometo também contribuem para a especiação e concentração dos THMs (Liang et al., 2003) (Xie, 2005). Como a MON hidrofóbica geralmente contém maior proporção de conteúdo aromático em comparação com o material orgânico hidrofílico (rico em estruturas alifáticas, como álcoois alifáticos), foi observado que o bromo apresenta maior reatividade com os precursores alifáticos do que com aromáticos, sendo o inverso verdadeiro para o cloro. Devido à fração destes materiais orgânicos variar de acordo com a região e os processos biogeoquímicos, a MON pode apresentar diferentes proporções de material hidrofóbico e hidrofílico (Liang et al., 2003), influenciando em diferentes proporções na formação de SPDs.

É de atual consenso que os SPDs tornaram-se preocupantes quanto à saúde dos consumidores de água potável clorada, visto seu potencial de carcinogenicidade e mutagenicidade, os quais foram primeiramente reportados na década de 70 por Rook (1974) *apud* Zhai et al. (2017). A identificação dos primeiros SPDs demonstrou por exemplo, que o clorofórmio (CHCl_3) é absorvido rapidamente via administração oral, acarretando efeitos como a depressão do sistema nervoso central e carcinogenicidade (Symons et al., 1981) (Richardson et al., 2007). O clorofórmio é distribuído por todo o corpo, apresentando maiores níveis no tecido adiposo, sangue, fígado, rins, pulmões e sistema nervoso (WHO, 2005).

Visto a crescente identificação e concentração destes subprodutos, a preocupação com os efeitos destes compostos adversos para a saúde levou ao desenvolvimento de regulamentos e diretrizes para a água potável, geralmente com base no risco de câncer derivado de bioensaios de roedores (Buchanan et al., 2006). De acordo com os padrões brasileiros de potabilidade para substâncias que apresentam risco à saúde humana (Portaria nº5/2017), a concentração máxima permissível de THMs total em água destinada ao consumo é de 100 $\mu\text{g/L}$.

Segundo Montagner et al. (2017), as matrizes aquáticas brasileiras têm apresentado ocorrência de SPDs em águas de abastecimento público na faixa de 0,1 – 41 $\mu\text{g/L}$. Estudos de Budziak & Carasek (2007) em fontes de água de

abastecimento público em Florianópolis (Santa Catarina) mostraram uma variedade nos valores de THMs identificados. Os resultados reportam uma relação de localização dos mananciais com a concentração de THMs formados, indicando maiores concentrações em regiões de maior vegetação. Os resultados médios de THMs foram de 59,9 µg/L e 152,3 µg/L, sendo este último identificado em água com elevada presença de algas. A partir de amostras de água de torneira obtidas em dez distritos de Fortaleza (Ceará), Viana et al. (2009) encontram médias de 63,9 µg/L e 40,0 µg/L para clorofórmio e bromodiclorometano, respectivamente.

Portanto, observa-se que a identificação e eliminação dos componentes - chave da MON são essenciais para a minimização de formação de SPDs (Du et al., 2017). De acordo com Tugulea et al. (2018), um dos principais desafios no tratamento de águas é minimizar a formação de subprodutos de desinfecção sem que ocorra um comprometimento na eficiência da desinfecção.

Uma forma de reduzir a formação de THMs pode ser via remoção da MON previamente à etapa de cloração.

2.2 Tecnologias de Remoção / Degradação da MON

Para a remoção da MON, os processos de tratamento convencionais são conhecidos por apresentarem uma eficiência parcial (Sillanpää, 2015). Assim, a partir da necessidade de novos tratamentos adicionais, investigações para remoção da MON e AH têm sido realizadas nas últimas décadas.

Os processos de remoção já avaliados e mais comuns e economicamente viáveis são coagulação e floculação seguidos por sedimentação/flotação e filtração. Outras opções de tratamento para remoção da MON incluem filtração/adsorção por carvão ativado (Kim et al., 2016), métodos de filtração por membrana (Hamid et al., 2011) (Lowe and Hossain, 2008) (Zahoor, 2014) e processos oxidativos avançados (Wang et al., 2000) (Sillanpää, 2015) (Song et al., 2017) (Tabela 2.2).

Geralmente há a necessidade de tratamentos conjugados, devido à eficiência parcial de remoção da MON obtida pelos processos já avaliados. Como exemplo, tratamentos apenas por filtração rápida por gravidade ou a filtração lenta não removem totalmente os precursores dos THMs. O uso do CAG (carvão ativado granular) ou filtração biológica podem potencializar a remoção. Porém, importante destacar que caso ocorra baixa taxa de remoção (com permanência de altos níveis de COT), ocorrerá o esgotamento precoce da camada de CAG, demandando maiores custos ao processo, já que substituições frequentes podem ser necessárias (EPA, 2012), além de ser apenas uma transferência de fase dos poluentes, portanto, o pós-tratamento/descarte seria necessário.

Tabela 2.2 - Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento para remoção de matéria orgânica natural (MON). Adaptado de Sillampää (2015) e Crini & Lichtfouse (2019).

Tratamentos	Vantagens	Desvantagens
Processos Oxid. Avançados (POAs)	Mineralização de poluentes. Reações geralmente rápidas. Oxidantes não seletivos. Geralmente podem ser instalados em plantas de estação de tratamento já existentes.	A eficácia pode depender do valor do pH. Radiação UV é um processo de consumo energético. Radicais/oxidantes com curto tempo de meia-vida ($\cdot\text{OH}$, O_3).
Biológico	Remove algumas das principais frações que são biologicamente degradáveis.	Requer grande área e nutrientes adicionais. O processo é sensível às variações de concentração e condições do meio.
Coagulação	Custo eficiente. Método convencional para remoção da MON.	Produção de lodo (requer tratamento/disposição final)
Tecnologia de membranas	Potencial na remoção de baixa fração da MON. Pode ser integrado em outros processos.	Elevados custos de manutenção. Taxas de fluxo limitadas.

Apesar dos diferentes processos físico-químicos investigados nas últimas décadas para a remoção de substâncias húmicas, é necessário observar os custos de capital de cada processo estudado e/ou aplicado, como indicado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Aspectos qualitativos de três tecnologias usadas para remoção de MON. Adaptado de Jacangelo et al. (1995).

Processo	Eficiência de Remoção da MON	Complexidade do Processo	Custo do Processo
Coagulação	Bom	Baixo-Médio	Baixo*
Adsorção por CAG com regeneração	Muito bom	Médio-Alto	Médio
Nanofiltração	Excelente	Médio	Médio-Alto

*Sob certas condições de coagulação, ajuste de pH e disposição do lodo, os custos podem aumentar para Médio.

A coagulação ainda é considerada uma das etapas mais importantes em um sistema de tratamento de água de abastecimento, apresentando um menor custo em relação à maioria dos outros processos, entretanto, a produção de lodo pode influenciar nos custos do tratamento.

2.2.1 Coagulação

Este processo é dependente dos parâmetros de qualidade da água natural como temperatura, pH, turbidez, cor verdadeira, carbono orgânico total (COT), entre outros. A remoção da MON da água bruta é obtida principalmente por coagulação química e floculação, onde a coagulação por hidrólise de sais metálicos é tipicamente através de ferro (Fe) ou alumínio (Al). O objetivo deste tratamento é converter a MON para a forma coloidal, a fim de removê-la pelas subseqüentes etapas de sedimentação e filtração (De Salvo, 2003) (Jarvis et al., 2012).

Para otimizar a eficiência da coagulação convencional, segundo Sillanpää (2015), a coagulação otimizada parece ser a melhor opção para um controle da MON. A coagulação otimizada pode ser obtida pelo aumento da dosagem do coagulante, ajuste do pH ou a combinação de ambos (De Salvo, 2003). Porém,

embora a remoção de MON possa ser aumentada através das dosagens do coagulante, o processo poderá aumentar o custo da operação (Yen, 2015).

Alguns estudos otimizam a eficiência do processo de coagulação/floculação através de coagulantes de cloreto de polialumínio com alta quantidade de Al_{30} (PAC- Al_{30}). Zhang et al. (2008), aplicaram o coagulante PAC- Al_{30} para a remoção de ácidos húmicos (10 mg/L), alcançando uma taxa de remoção de UV_{254} de 98%. Yang et al. (2010) reportaram remoção de AH também através de PAC com eficiência de 88,5%. Entretanto, vale ressaltar que o aumento nas concentrações de substâncias húmicas nas ETAs têm conduzido a uma elevada procura de agentes de floculação no tratamento de água potável e a um menor tempo de validade dos filtros (Wagner et al., 2016).

Como alternativa, a pré-oxidação tem sido utilizada para melhorar o processo da coagulação (Sillanpää, 2015), onde tal processo é geralmente utilizado para remover turbidez e MON da água.

2.2.2 Processos Oxidativos

Na procura de técnicas mais eficazes de remoção da MON, atualmente são examinados novos processos de tratamento para complementar e melhorar o desempenho dos métodos convencionais (Buchanan et al., 2006). O uso dos oxidantes é uma alternativa interessante na remoção de determinados poluentes, sendo o cloro, oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio os mais usados (Tünay et al., 2010).

O principal objetivo dos processos de oxidação sobre os compostos orgânicos presentes em águas é mineralizar tais compostos, ou seja, converter os constituintes dos compostos orgânicos em outros mais simples e em moléculas inorgânicas, como por exemplo, dióxido de carbono (Parsons, 2004). Diferentes oxidantes podem ser empregados aos processos oxidativos, apresentando cada um diferentes valores de potencial de oxidação, conforme indicado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Espécies e seus potenciais de oxidação. Adaptado de Parsons (2004).

Espécies	Potencial de oxidação padrão (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Cloro	1,36

Processos como ozonização ou radiação UV para degradação de AHs já foram estudados (Raymond e Gary, 1985) (Arai et al., 1986) (Kusakabe et al., 1990) (Gumus and Akbal, 2017) e aplicados em algumas estações de tratamento de água (principalmente EUA e Europa).

A oxidação da MON por ozônio por exemplo, pode seguir duas vias principais: 1) oxidação direta por ozônio que segmenta de forma seletiva principalmente aromáticos e ligações duplas, e 2) reação indireta em que o ozônio é decomposto para formar os radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$, que são radicais com maior potencial oxidativo (como mostrado na Tabela 2.4). Consequentemente, a via de reação direta resulta em alta remoção de cor, mas pouca remoção de COT, enquanto a via indireta remove mais COT (Ødegaard et al., 2010).

Este radical $\cdot\text{OH}$ também pode ser produzido através da radiação UV combinada ao H_2O_2 ou pela reação de Fenton, por exemplo. Tais processos são também conhecidos como Processos de Oxidação Avançada (POA).

2.2.3 Processos de Oxidação Avançada (POAs)

Entre os sistemas oxidativos, os POAs apresentam uma série de vantagens no tratamento de ambientes contaminados (Teixeira & Jardim, 2004), seja combinados com outros processos ou reagentes.

Segundo (Kavanaugh et al., 2004), os POAs envolvem dois estágios:

- (1) A formação de oxidantes com elevado potencial oxidativo (como o $\cdot\text{OH}$); e

(2) A reação destes com os contaminantes orgânicos

Um exemplo da formação de tais oxidantes são os radicais altamente reativos, considerados oxidantes não seletivos. O potencial de oxidação do radical $\cdot\text{OH}$ (radical hidroxila) ($E_h^0 = 2,80 \text{ V}$) é maior do que o de outros oxidantes comumente usados (cloro, hipoclorito, ozônio), e apenas o flúor apresenta maior capacidade de oxidação ($E_h^0 = 3,03 \text{ V}$) (Marcelino et al., 2013). Dentre as técnicas de oxidação avançada destacam-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e combinação destes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (De Mattos et al., 2003), a reação de H_2O_2 com sais ferrosos (conhecido como reagente de Fenton - decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{2+}) e a decomposição de H_2O_2 fotoassistida com radiação UV.

O símbolo “ \cdot ” do radical $\cdot\text{OH}$ representa um elétron não pareado. Este radical apresenta alta reatividade, visto que busca por um elétron para formar um par. Uma vez que este radical é produzido, há uma série de reações envolvidas, apresentando uma complexidade química e mecanismos difíceis de prever todos os produtos formados. Esta é dependente da concentração do radical, do pH, do tipo de poluente e sua complexidade estrutural e da presença de espécies sequestradoras no meio aquoso, como o íon bicarbonato, por exemplo (Parsons, 2004).

A reação do $\cdot\text{OH}$ com a MON pode ocorrer de três maneiras diferentes: (1) pela adição de radicais $\cdot\text{OH}$ nas ligações duplas (Equação 4), (2) pela abstração do átomo H, que produz radicais com carbono (Equação 5) e (3) pelo radical $\cdot\text{OH}$ ganhando um elétron a partir de um substituinte orgânico (Equação 6) (Kleiser and Frimmel, 2000). De acordo com Fukushima et al. (2001), durante a degradação da MON, a etapa de abstração de hidrogênio nos sítios aromáticos do AH é a mais frequente, resultando em subsequentes quebras dos anéis aromáticos, possibilitando a formação de produtos de cadeia aberta.

Sarmiento (2013) ressalta que posteriormente à etapa de abstração de hidrogênio, o oxigênio dissolvido no meio aquoso reage formando o produto intermediário radical peróxido (Equação 7), o qual inicia reações em cadeia até a degradação da matéria orgânica em CO_2 e água. Segundo o autor, a via oxidativa

de adição de radicais $\cdot\text{OH}$ também produz radicais orgânicos, ocorrendo esta reação geralmente nas estruturas aromáticas da matéria orgânica.



2.2.3.1 Processo Fenton Convencional

Um dos POAs investigados nas últimas décadas para tratamento de águas e efluentes é o processo Fenton, o qual inclui a reação de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido (Equação (8)), produzindo o radical $\cdot\text{OH}$. Este radical iniciará então reações de degradação dos poluentes orgânicos, como mostrado na Equação (9). As substâncias orgânicas são primeiramente oxidadas a produtos intermediários, onde alguns destes produtos intermediários poderão ser mineralizados a CO_2 e H_2O (Yen, 2015). Entretanto, a completa mineralização dos compostos orgânicos é complexa e geralmente não alcançada no sistema Fenton, pois a formação de espécies de ferro como os hidróxidos podem retardar a cinética da mineralização, favorecendo apenas uma oxidação parcial (Vorontsov, 2018).



Em solução aquosa, o ferro pode existir nos estados de oxidação: Fe^{2+} e Fe^{3+} , espécies estas, importantes para o desenvolvimento do processo Fenton. O diagrama eH - pH é mostrado na Figura 2.8, indicando as espécies de ferro presentes em meio aquoso. Observa-se que em $\text{pH} > 3,0$ outras espécies

apresentam maior predominância sobre os íons férricos. Também, é observado que há um limite para a formação e presença das espécies ferrosas, as quais são necessárias à reação com o H_2O_2 para consequente degradação da matéria orgânica.

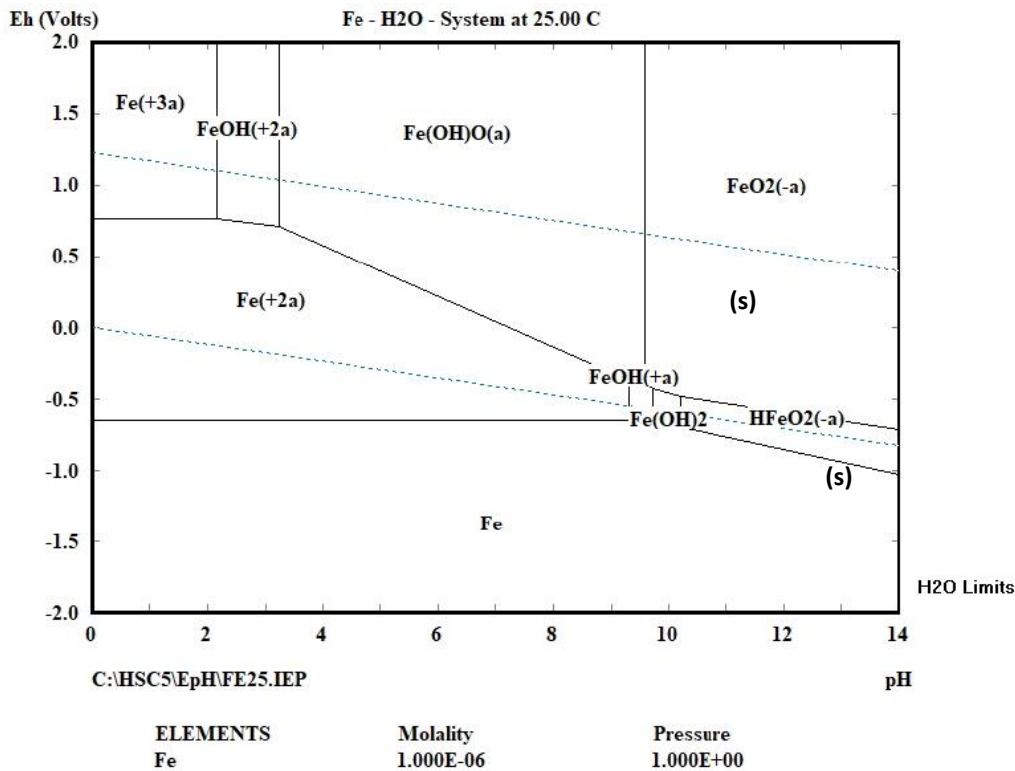


Figura 2.8 - Diagrama de Pourbaix do ferro ($T = 25^\circ\text{C}$) na faixa de pH de 0 a 14. Programa HSC, versão 5.0.

O POA Fenton pode remover a coloração e o COD (carbono orgânico dissolvido) da água/efluente em tratamento através principalmente do radical $\cdot\text{OH}$, conforme Equações (10) e (11)) (Yen, 2015).

Constituintes da coloração + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ produtos de menor coloração (10)

$\text{COD} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (11)

Porém, além da etapa de oxidação, o processo Fenton pode ter outra função, a de coagulação no tratamento. Alguns estudos reportam que a coagulação

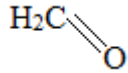
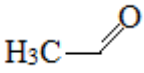
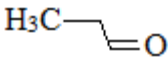
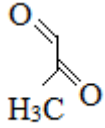
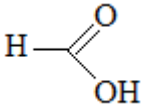
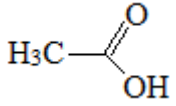
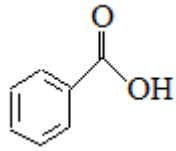
por este processo apresenta maior eficiência em águas contendo AH de maior peso molecular (Yen, 2015). A remoção de COD através das etapas de coagulação e mineralização pelo processo de Fenton é mostrada na Equação (12) (Yen, 2015).

Processo Fenton= remoção do COD (Fenton_{mineralização} + Fenton_{coagulação})
(12)

Um importante fator a ser observado no processo Fenton, é a taxa de mineralização da MON/AH. Wu et al. (2011) relataram que a eficiência de remoção de AH em UV₂₅₄ foi quase 50% superior à remoção por DQO, o que indica, segundo os autores, que a maioria do AH foi degradado em vários compostos intermediários não mineralizados; além da eficiência de remoção do AH ter sido afetada pela coagulação, devido a adição de íons férricos ao sistema. De acordo com Vorontsov (2018), reações intermediárias durante o processo Fenton e foto-Fenton podem abranger espécies de curto tempo de vida além do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), como os radicais hidroperóxil ($\text{HO}_2\cdot$), os quais apresentam menor potencial de oxidação dos compostos orgânicos, não favorecendo a mineralização dos produtos intermediários.

Em relação aos produtos intermediários, Zhong et al. (2018) propuseram os possíveis intermediários de AH (comercial) formados após processos de oxidação, os quais são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Intermediários de oxidação do ácido húmico. Adaptado de Zhong et al. (2018).

Nome	Fórmula Molecular	Tipo	Peso Molecular	Estrutura Molecular
Formaldeído	CH ₂ O	Aldeídos	30.03	
Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	Aldeídos	44.05	
Propaldeído	C ₃ H ₆ O	Aldeídos	58.08	
Metil-Glioxal	C ₃ H ₄ O ₂	Aldeídos	72.06	
Ácido Fórmico	CH ₂ O ₂	Ácido Alifático	46.03	
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	Ácido Alifático	60.05	
Ácido Benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	Ácido Aromático	122.2	

Diversos estudos sobre o processo Fenton têm sido realizados para avaliar a remoção de ácidos húmicos, principalmente devido à possível formação de subprodutos de cloração nas estações de tratamento de água (Fukushima, M. and Tatsumi, 2001); (Murray and Parsons, 2004); (Park and Yoon, 2007); (Sanly et al., 2007); (Trellu et al., 2016); (Wang et al., 2000); (Wu et al., 2011, 2010) (Jung et al., 2013). Entretanto, a elevada produção de lodo e a dificuldade de reuso dos sais ferrosos (Wang et al. 2016), têm demandado pesquisas que empreguem outras formas de metais para reação com o H₂O₂, como o uso de catalisadores sólidos como fonte de ferro. Desta forma, espera-se que a produção de lodo possa ser

melhor regulada, mas isto dependerá das propriedades de lixiviação do metal escolhido (Nidheesh, 2015).

Assim, além dos sais ferrosos típicos de aplicação no Fenton Convencional, diferentes formas e espécies de ferro têm sido investigadas, como por exemplo, no processo de Fenton heterogêneo, onde há a aplicação de materiais como a Hematita (Araújo et al., 2011) (Wang et al., 2016), carvão ativado/ Fe^{2+} (Mesquita et al., 2012), nanomateriais como o ferro nano-zero valente (nFZV) (Babuponnusami & Muthukumar, 2012) (Fu et al., 2014b) (Chen et al., 2017), e em outras formas metálicas (FZV) (Kallel et al., 2009) (Teixeira et al., 2015) (Santos-Juanes et al., 2017) (Santos et al., 2018). A Figura 2.9 ilustra os diferentes tipos de catalisadores utilizados para a degradação de poluentes orgânicos através do processo Fenton heterogêneo.

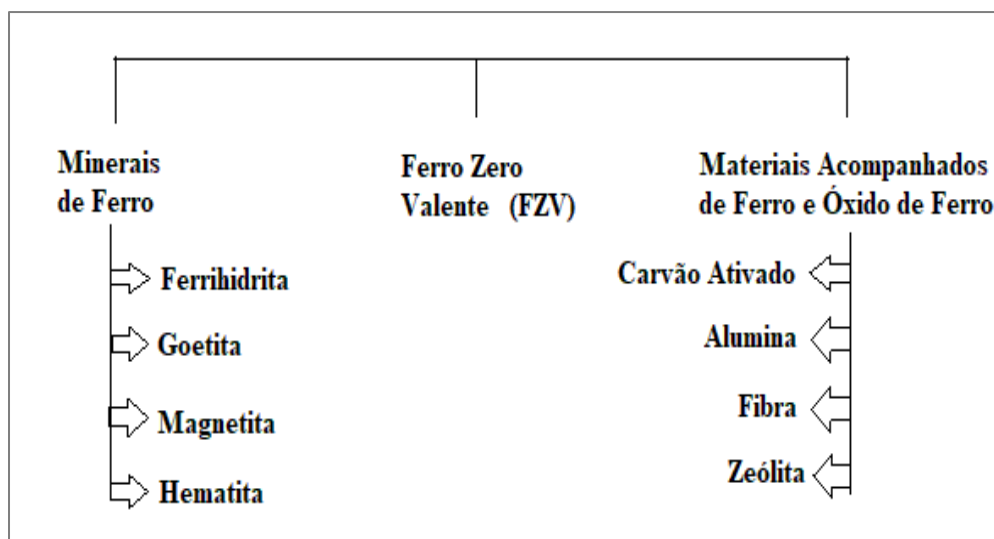


Figura 2.9 - Materiais utilizados no processo Fenton como catalisadores para a degradação de compostos orgânicos. Tais materiais podem ser aplicados ao processo combinados a outros materiais ou não. Adaptado de Nidheesh (2015).

A adição de alguns reagentes nanomateriais ao POA Fenton Heterogêneo (também chamado Fenton Avançado) apesar de indicar boa eficiência de remoção de AHs, tais processos podem trazer poluição secundária ao sistema de água (Sillampää, 2015) (Wang et al., 2016), devido à dificuldade em recuperá-los.

2.2.3.2 Processo Fenton – FZV (FZV/H₂O₂)

Ao longo da última década, pesquisas têm sido focadas na remoção de contaminantes através do ferro zero-valente (FZV, também descrito como Fe⁰). As vantagens de seu uso incluem abundância e facilidade de obtenção, baixo custo e fácil produção, além de não ser tóxico. O FZV é um metal reativo com potencial redox padrão (E⁰ = - 0,44V) (Fu et al., 2014b), caracterizando-se como um agente redutor em relação a muitas substâncias, incluindo íons de hidrogênio, carbonato, sulfato, nitrato e oxigênio (Matheson e Tratney, 1994).

Por tais características, o FZV tem apresentado potencial como um processo de tratamento de águas residuais e tem sido usado para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos (Yoshino et al., 2014).

A reação de Fenton convencional utiliza peróxido de hidrogênio em conjunto com sais de ferro (II) em condições ácidas para produzir radicais altamente reativos que podem oxidar compostos orgânicos em solução. Porém, recentemente, têm-se realizado estudos para melhorar o processo clássico de oxidação de Fenton utilizando-se o FZV para substituir os sais ferrosos em solução. O FZV é reativo em água e pode servir eficazmente como um doador de elétrons. Assim, este tipo de processo pode levar à substituição da reação de Fenton homogênea a uma reação heterogênea (Chu et al., 2012).

Este processo é importante para a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de um método pseudo-catalítico de ferro zero-valente/ferro (II) (Kallel et al., 2009). Em suma, a corrosão do ferro metálico gera ferro ferroso, dando origem a uma potente reação do tipo Fenton (Bremner et al., 2006). Neste processo o ferro metálico é inicialmente corroído na presença de H₂O₂ (e H⁺), oxidando o Fe⁰ em Fe²⁺ (Equação (13 - 14)), que então reage com H₂O₂ para gerar $\cdot\text{OH}$ e Fe³⁺ (Equação (15)) (Chakinala et al., 2007). O Fe⁰ pode reduzir o Fe³⁺ para Fe²⁺ e dar continuidade ao ciclo. Entretanto, segundo Litter e Slodowicz (2017), dependendo do pH, a reciclagem do Fe²⁺ não é muito favorecida, uma vez que a solubilidade do Fe³⁺ é muito limitada a pH > 5 (Chakinala et al., 2007).

Essas reações fornecem consequente reação dos compostos orgânicos com os radicais $\cdot\text{OH}$, o que pode resultar até a mineralização dos compostos orgânicos

(Nidheesh, 2015). O mecanismo de reação é mostrado nas Equações (13 - 18) (Chakinala et al., 2007).



Ent\u00e3o, o Fe^{2+} liberado desencadearia uma r\u00e1pida rea\u00e7\u00e3o com o H_2O_2 , favorecendo a oxida\u00e7\u00e3o de compostos org\u00e2nicos atrav\u00e9s da forma\u00e7\u00e3o de radicais $\cdot\text{OH}$. As rea\u00e7\u00f5es apresentadas anteriormente causam o aumento do pH devido ao consumo de H^+ e gera\u00e7\u00e3o de OH^- no sistema (Fu et al., 2014b) (Nidheesh, 2015).

De acordo com Kallel et al. (2009), a partir do \u00faltimo est\u00e1gio da rea\u00e7\u00e3o de Fenton, a gera\u00e7\u00e3o de \u00edons ferrosos pode continuar mesmo ap\u00f3s o esgotamento do H_2O_2 , onde a cor escura da solu\u00e7\u00e3o aquosa reaparece. Por\u00e9m, ap\u00f3s a etapa de precipita\u00e7\u00e3o dos hidr\u00f3xidos de ferro formados na rea\u00e7\u00e3o, a colora\u00e7\u00e3o escura \u00e9 reduzida.

O Fe^{3+} gerado durante o est\u00e1gio de oxida\u00e7\u00e3o (Equa\u00e7\u00e3o (15)) pode tamb\u00e9m promover a remo\u00e7\u00e3o de outros poluentes por coagula\u00e7\u00e3o e sedimenta\u00e7\u00e3o (Kallel et al., 2009), pois devido ao aumento da concentra\u00e7\u00e3o de OH^- , h\u00e1 a forma\u00e7\u00e3o de precipitados (Equa\u00e7\u00f5es (19) e (20)). \u00c9 verificado ent\u00e3o que ao elevar o pH do meio, a libera\u00e7\u00e3o de ferro dissolvido para a solu\u00e7\u00e3o torna-se mais lenta (Fu et al., 2014b) (Litter and Slodowicz, 2017).



Estudos reportam que o pH e o H_2O_2 são altamente responsáveis pela corrosão da superfície do ferro metálico (Namkung et al., 2010). De acordo com Litter e Slodowicz (2017), a cinética de corrosão do FZV depende da reatividade do material usado e de fatores como o pH do meio aquoso, onde a taxa de corrosão diminui com o aumento do pH, tornando-se quase estável a pH entre 4 e 10. Assim, em condições elevadas de pH, a velocidade de corrosão do FZV diminui, influenciando na degradação das substâncias-alvo (Chakinala et al., 2007). Chen et al. (2017) relataram que ao avaliar o processo de Fenton para remoção de óleo diesel, a taxa de degradação do poluente-alvo decaiu quando o processo foi aplicado em faixa básica de pH. Segundo os autores, isso ocorre porque o H_2O_2 rapidamente se decompôs em H_2O e oxigênio molecular, o que reduz a geração de radicais $\cdot OH$. Além disso, a formação deste radical diminuiu lentamente devido à precipitação de $FeOOH$ da solução em pH 6 - 7.

Diferentes fontes de ferro metálico podem ser aplicadas ao processo, como nanopartículas (Fu et al., 2014b) (Chen et al., 2017), lã de aço (Teixeira et al., 2015) (Santos-Juanes et al., 2017), ou cortes de ferro (Santos et al., 2018).

Entre as vantagens particulares do processo FZV/ H_2O_2 , há a redução de custos devido ao uso de ferro metálico em vez de sais ferrosos (Bremner et al., 2006), (dependendo do tipo de ferro metálico empregado). Contudo, uma grande vantagem seria a não necessidade de equipamentos especiais, contribuindo para uma redução dos custos de capital (Kallel et al., 2009) para a operação de oxidação, além da maior facilidade de recuperação e possível reutilização do FZV (Huang et al., 2018).

2.2.3.2.1 Aplicações do FZV sem e com H_2O_2

O FZV sem adição de oxidantes tem sido empregado para remoção de contaminantes como tricloroetileno (TCE), nitrato, arsênico, Cr (VI), fenol e nitrobenzeno (NB) (Fu et al., 2014a). Também já foi estudado para uso em barreiras reativas permeáveis como redutor de contaminantes organoclorados (Matheson and Tratnyek, 1994). Para o tratamento de efluentes industriais, o FZV já foi investigado como etapa prévia ao processo de Fenton (Barreto et al., 2009)

(Jiang et al., 2011) (Shen et al., 2013) (Santos-Juanes et al., 2017). Na investigação de Jiang et al. (2011), o FZV (particulado), teve o papel de redutor do nitrobenzeno (NB), sendo posteriormente o efluente encaminhado à etapa de tratamento pelo processo de Fenton convencional, utilizando-se o Fe^{2+} formado na etapa anterior. O processo integrado FZV e Fenton, apresentou maior biodegradabilidade do NB em comparação ao processo Fenton convencional, segundo os autores.

Processos Fenton baseados no uso de ferro zero-valente (FZV, Fe^0) têm sido relatados na degradação de fenol (Bremner et al., 2006) (Teixeira et al., 2015), corantes, inseticidas (Chu et al., 2012), efluentes industriais como de TNT (Barreto et al., 2009), ácido benzóico (Santos-Juanes et al., 2017), corante têxtil (De Souza and Peralta-Zamora, 2005), efluentes farmacêuticos (Segura et al., 2013), ácido cítrico (Huang et al., 2018), lixiviados de aterro sanitário (Martins et al., 2012) (Ertugay et al., 2017), todos aplicando diferentes formas de ferro metálico (barras metálicas, aparas de ferro, lã de aço, particulado e nano partícula).

Alguns tratamentos utilizam FZVn – em nanoescala para a remoção de compostos como corantes, organoclorados, fenol, entre outros, pois, em nanoescala, o FZV apresenta maior área de superfície e maior reatividade (Fu et al., 2014a). Entretanto, a aplicação de nano partículas pode diferir de outros materiais devido à variabilidade de seus custos de modificação/preparação, podendo aumentar quando projetado para escala industrial (Wang et al., 2016).

Estudos aplicando FZV de menor custo de capital já foram reportados, como o de De Souza e Peralta-Zamora (2005), os quais avaliaram a remoção de corantes têxteis através do sistema FZV/ H_2O_2 com FZV em forma de lã de aço comercial (14 g de lã de aço e 100 mg/L de H_2O_2). Ao alterar o pH de 2 para 7, os autores relataram uma redução drástica na concentração de ferro total em solução, de 100 mg/L para 16 mg/L, respectivamente. Entretanto, os mesmos não detalharam resultados de possível coagulação devido ao aumento do pH no sistema reacional.

Teixeira et al. (2015) investigaram a degradação de fenol ($C_0= 200$ mg/L) também através do processo FZV/ H_2O_2 utilizando lã de aço comercial. As

condições avaliadas foram pH 5 – 9, massa de lã de aço usada: 1 – 7 g/L, concentração de H_2O_2 : 1 – 3 g/L em até 300 minutos de reação. Verificou-se que o pH da reação afetou a cinética de degradação do poluente, onde a melhor taxa de degradação foi alcançada em pH 5 (menor valor de pH avaliado no estudo). A maior taxa de remoção/degradação do fenol foi de 99% com $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1 \text{ g/L}$ e 5 g/L de lã de aço em 120 minutos de reação.

Também explorando a aplicação da lã de aço, Barreto et al. (2009), investigaram o tratamento de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). O tratamento foi avaliado através de um processo conjugado, em dois estágios: (i) redução do contaminante por meio da palha de aço (ii) oxidação do TNT e seus subprodutos remanescentes através do processo de Fenton. Diferentes condições de pH foram avaliadas (1,5, 3,0, 5,0, 7,0 e 8,0) com quantidades de ferro metálico de 0,2, 0,6, 1,0 e 1,3 g/L em tempo reacional de até 30 minutos. Segundo os autores, o tratamento com a lã de aço formou espécies químicas com maior biodegradabilidade, sendo posteriormente mais facilmente degradadas pelo processo de Fenton.

Outro composto orgânico já avaliado pelo processo FZV/ H_2O_2 , o furfural (solvente orgânico - $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$) foi removido com eficiência de 80% durante a reação de oxidação (em pH= 2) (Li et al., 2015). Wu et al. (2018) avaliaram a remoção de nitrobenzeno a partir do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FZVn}$ (nanopartícula). Os autores reportaram condições ótimas em pH 4, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 340 \text{ mg/L}$ e $[\text{FZVn}]= 112 \text{ mg/L}$. A remoção do contaminante foi de 31% via Fenton homogêneo e 69% via Fenton heterogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FZVn}$).

Huang et al. (2018) estudaram a otimização da biodegradabilidade do efluente de ácido cítrico através do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FZV}$ (FZV particulado) em pH 3. Os autores reportaram remoção máxima de DQO de 45% e a possibilidade de reuso do FZV para redução de custos do processo. Ertugay et al. (2017) avaliaram o processo $\text{FZV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (FZV particulado) + precipitação, para a remoção do conteúdo orgânico de lixiviados de aterro sanitário. As condições ótimas obtidas para remoção da DQO, com alcance de 74% de remoção foram $\text{FZV}= 0,05 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2= 150 \text{ mg/L}$ e pH= 2.

Outras aplicações do FZV reportadas pela literatura são apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Aplicações do FZV em diferentes processos.

Contaminante-alvo	Processo	Remoção	Observações	Referência
Se(IV)/Se(VI)	Biochar + FZV	Capacidade de sorção: Se (IV) 56.02 e Se (VI) 33.24 mg g ⁻¹	Água Sintética FZV: particulado	Tan et al. (2019)
Vírus/Bactérias	Filtração: areia + FZV	4.5-6 logs	Água natural de reservatório FZV: particulado	Shi et al. (2012)
Ácido benzóico	Estágio 1: FZV Estágio 2: Fenton	75% Ác. benzóico	Água sintética/ água de torneira FZV: palha de aço	Santos-Juanes et al. (2017)
Pentaclorofenol	Estágio 1: FZV Estágio 2: Foto-fenton	90% Pentaclorofenol	Água de torneira FZV: palha de aço	Santos-Juanes et al. (2019)
COD	FZVn + Polímeros	73%	Água natural de reservatório FZV: particulado	Chaukura et al. (2018)
Matéria Orgânica	FZV/H ₂ O ₂	74% (DQO)	Lixiviado de aterro sanitário FZV: particulado	Ertugay & Malkoç (2017)
MON	CAG + FZV	61% (COD) 70% (UV ₂₅₄)	Água natural de reservatório FZV: particulado	Liu & Gernjak (2016)

CAG= Carvão Ativado Granular. COD= Carbono Orgânico Dissolvido. DQO= Demanda Química de Oxigênio. MON= Matéria Orgânica Natural.

A partir de estudos já publicados, observou-se que o mecanismo de reação do FZV com H_2O_2 varia com os contaminantes e é bastante complexo, uma vez que pode estar envolvido além do processo de oxidação, com redução, adsorção e precipitação. Assim, conclui-se que mais estudos são necessários para auxiliar no entendimento dos mecanismos de reação deste processo (Fu et al., 2014b), além de investigações para remoção da MON/AH em um estágio prévio aos tratamentos convencionais das ETAs, visto que estes ainda são pouco reportados pela literatura.

3. Objetivos

O presente estudo visou avaliar a degradação da matéria orgânica natural, em especial sua fração aromática/húmica através do processo FZV/H₂O₂, a fim de elucidar os efeitos dos diferentes parâmetros operacionais. A eficiência do processo FZV/H₂O₂ foi investigada como uma etapa de oxidação prévia aos tratamentos convencionais empregados nas ETAs.

Desta forma, os objetivos específicos do presente estudo foram:

- (a) Investigar o efeito sinérgico do FZV/H₂O₂ aplicado em água produzida com AH comercial e em água natural de superfície;
- (b) Identificar as condições operacionais ótimas necessários ao processo FZV/H₂O₂;
- (c) Comparar a eficiência do processo FZV/H₂O₂ em diferentes matrizes aquáticas;
- (d) Avaliar a possibilidade de reuso do FZV;
- (e) Verificar a remoção da MON e formação de THMs após aplicação do processo FZV/H₂O₂ em diferentes valores de pH.

4. Materiais e Métodos

Este capítulo descreve o procedimento experimental empregado no trabalho e a área geográfica de amostragem.

Experimentos preliminares de FZV/H₂O₂ utilizando AH comercial foram realizados na PUC Rio- DEQM. Foram realizadas medições de UV₂₅₄, concentração residual de H₂O₂ e Fe²⁺. Os experimentos de FZV/H₂O₂ e as análises de COD, UV₂₅₄, Fe²⁺, caracterização do corpo hídrico (condutividade, oxigênio dissolvido, turbidez, íons inorgânicos, entre outros), e formação de THMs foram efetuadas nos laboratórios do departamento de Engenharia Civil, Ambiental e Geomática na University College London (UCL), UK. Análises de caracterização da superfície do FZV por XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) foram realizadas no departamento de Química na UCL (Laboratório de Síntese de Química Inorgânica).

A análise de caracterização do FZV por OES (espectroscopia de emissão óptica) foi realizada pelo laboratório TORC (SP - Brasil). Análises de MEV-EDS de corte transversal foram realizadas no Centro Brasileiro De Pesquisas Físicas – CBPF (RJ - Brasil). As demais análises de caracterização do FZV, como MEV - EDS (Microscopia Eletrônica de Varredura) e DRX (difração de raios X) foram realizadas na Universidade de Manchester, Escola de Materiais, UK.

4.1 Amostragem

Amostras de água natural utilizadas para os experimentos de oxidação avançada (a partir do planejamento fatorial) foram obtidas através de coletas no lago do Regent's Park (Londres, Reino Unido – 51°31'28"N 0°09'15"W) entre os meses de julho e novembro de 2018. Experimentos complementares, com variação do pH foram realizados a partir de amostras coletadas no lago do Regent's Park e também no Rio Tâmisa (Londres, Reino Unido – 51°30'30"N 0°07'12"W), a fim de comparar a eficiência do processo FZV/H₂O₂ em águas distintas. A Figura 4.1 (a) e (b) mostra o local de coleta das amostras e os mapas ilustrados nas Figuras 4.2 e 4.3 indicam a localização dos pontos de coleta das

amostras de água natural do Regent's Park e do Rio Tâmisa, respectivamente. A coleta e armazenamento das amostras foram realizados de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras de Águas, da Agência Nacional de Águas (ANA, 2012).



Figura 4.1 – Local de coleta de amostras (a) lago do Regent's Park e (b) Rio Tâmisa.

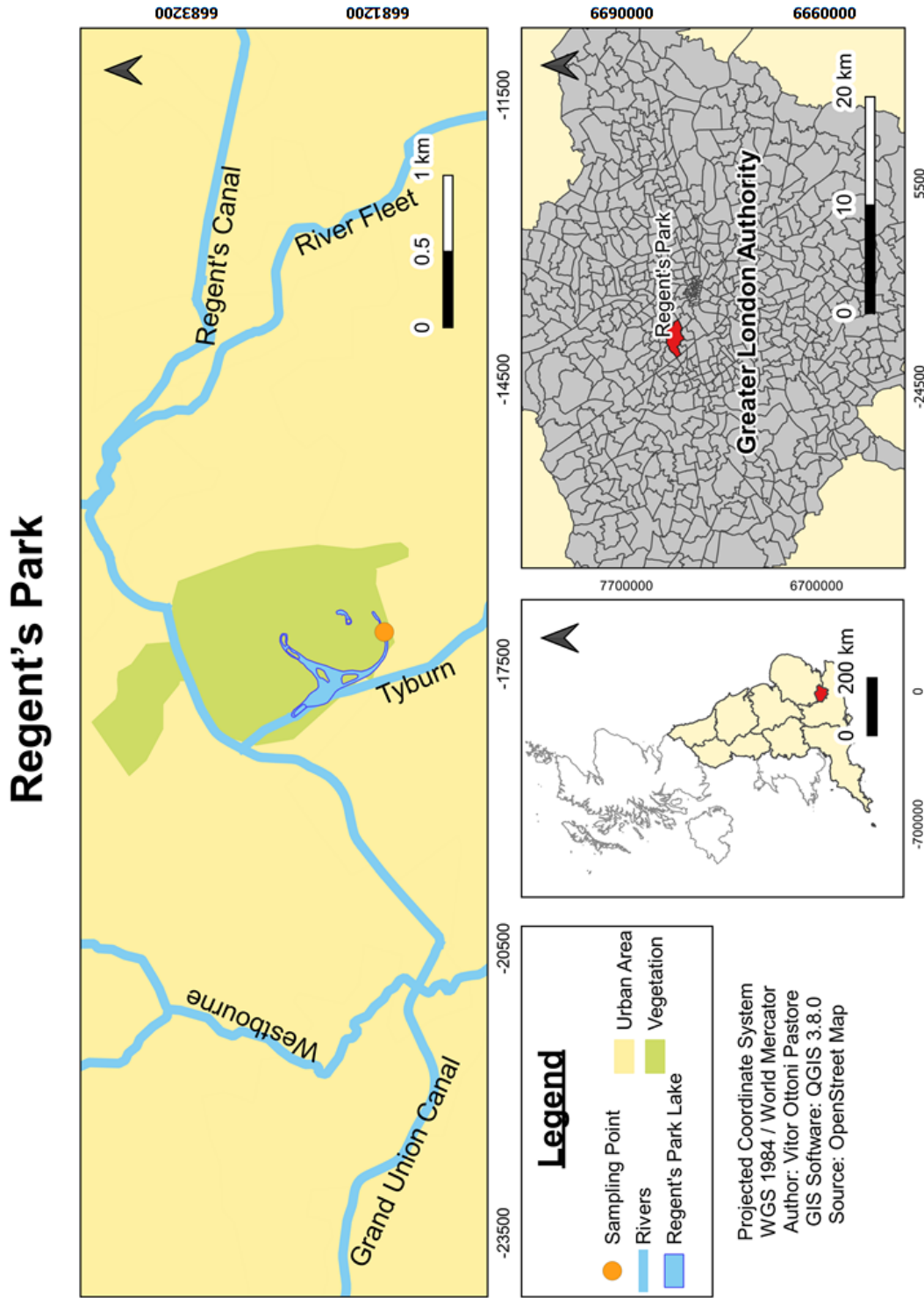


Figura 4.2 – Localização da região e ponto de coleta de amostras de água natural coletadas no Regent's Park para experimentos de FZV/H₂O₂ durante os meses de Julho - Novembro de 2018.

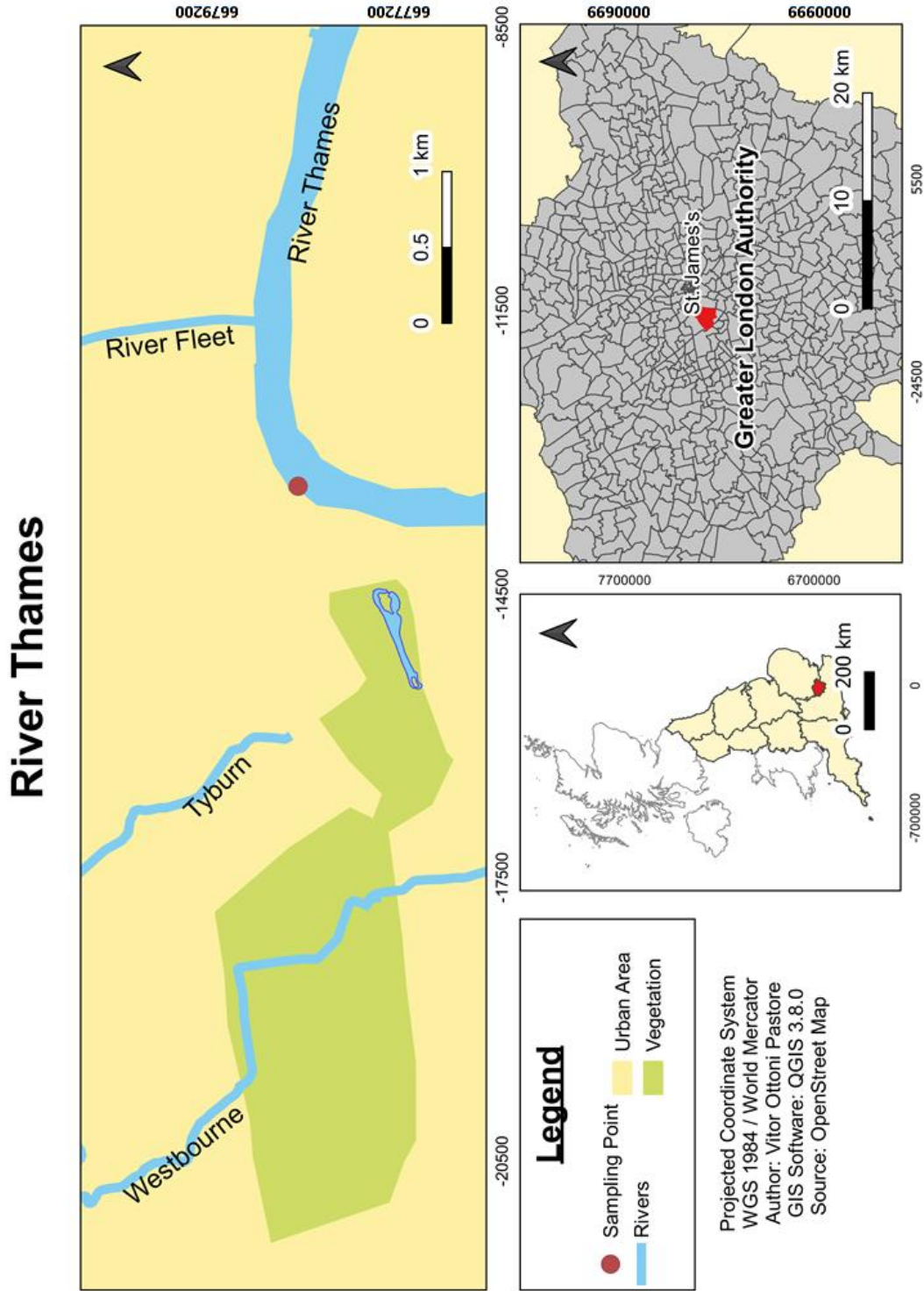


Figura 4.3 – Localização da região e ponto de coleta de amostras de água natural coletadas no Rio Tâmesa para experimentos de FZV/H₂O₂ durante o mês de Novembro de 2018.

4.2 Preparo da Solução de AH comercial

A solução de AH comercial (Sigma-Aldrich) utilizada para os experimentos preliminares foi preparada por dissolução dissolvendo-se 0,01 g em solução de NaOH 0,1 M (15 mL) (Wu et al., 2010). A solução foi homogeneizada em equipamento agitador (175 rpm) durante ± 14 horas. Após esta etapa, uma solução estoque (50 mg/L) foi preparada com água deionizada para alcançar o volume de 1 litro. Antes do armazenamento em geladeira a solução foi filtrada com filtro de membrana poroso de 0,45 μm . Para obter soluções com concentração de trabalho de 5 mg/L de AH, diluições foram realizadas com objetivo de obter 1L de solução final.

A concentração de 5 mg/L de AH foi escolhida baseando-se em concentrações típicas encontradas em águas naturais (Wang et al., 2000) (Katsumata et al., 2008) (Kim et al., 2013) (Rasheed et al., 2017).

Os dados plotados para a curva de calibração de medição do AH comercial em espectrofotômetro a 254 nm são apresentados na Figura 4.4. A absorbância ultravioleta a 254 nm (UV_{254}) foi utilizada para investigar a degradação do ácido húmico de acordo com a sua aromaticidade (Chen et al, 2018), (Aftab e Hur, 2017), (Rodríguez et al., 2016).

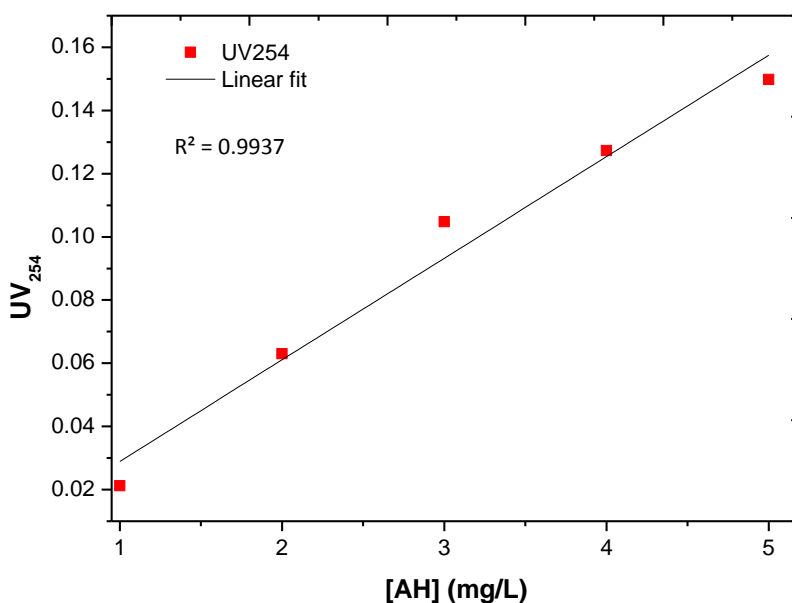


Figura 4.4 – Curva de calibração de ácido húmico comercial a partir de diferentes concentrações.

Após os experimentos de oxidação avançada, as amostras foram filtradas através de uma membrana com tamanho de poro de 0,45 μ m e encaminhadas à leitura em espectrofotômetro (Shimadzu UV 1800).

4.3 Determinação da Matéria Orgânica Natural

O conteúdo de matéria orgânica natural presente em amostras de água de superfície antes, durante e após o processo FZV/H₂O₂ foi determinado por carbono orgânico dissolvido (COD), utilizando o analisador TOC (Shimadzu, modelo TOC-L CPH). De acordo com USEPA (2011), a maior fração de carbono orgânico presente em amostras de água potável está na forma dissolvida, o que justifica a medição do carbono como COD (amostras filtradas em 0.45 μ m antes de medição no equipamento).

A absorbância ultravioleta a 254 nm (UV₂₅₄) foi analisada em espectrofotômetro Shimadzu UV 1800.

A determinação de UV_{254} e de COD foi realizada a partir do Método 415.3 (US EPA) e Standard Methods (5910B). A absorvância de UV específica - SUVA foi calculada de acordo com o Standard Methods (5910B), cuja definição é a razão entre UV_{254} e a concentração COD na água ($SUVA (L\ mg^{-1}\ m^{-1}) = UV_{254} / COD * 100$)) (USEPA, 2011).

Para os experimentos com água natural, uma curva de calibração foi realizada a cada coleta, devido às variações nas concentrações de absorvância e COD no decorrer das amostragens, como descrito na Seção 5.8.

Baseando-se em estudos anteriores, onde em águas superficiais a faixa de substâncias húmicas presente nas frações de COD é variável, geralmente 60 – 80% (Boggs et al., 1985) (Uyguner et al., 2007) (Salla et al., 2018), a absorvância inicial (254 nm) da água natural do presente estudo foi medida a partir de diluições em água deionizada, a fim de obter uma curva de calibração. As diluições em 100%, 75%, 50%, 25%, 10% e 0% (branco) de [AH] foram realizadas a partir das amostras coletadas. A Figura 4.5 mostra uma das curvas de calibração obtidas para amostras de água natural do Regent's Park. Os resultados das demais curvas estão apresentados em Apêndice 2.

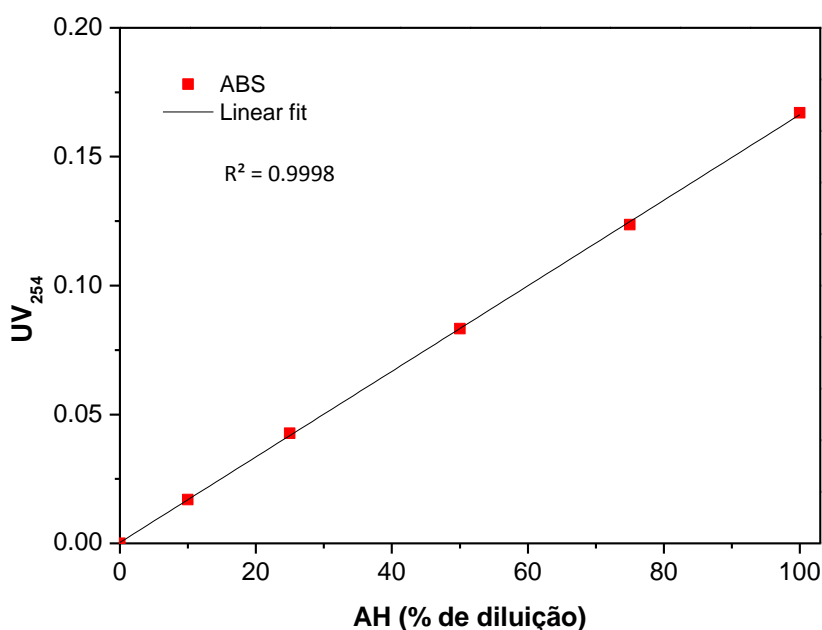


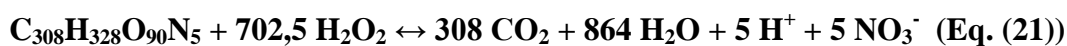
Figura 4.5 – Curva de calibração de ácido húmico em água natural (Regent's Park) em diferentes diluições a partir da amostra coletada.

4.4 Determinação da dosagem de H₂O₂, preparo de solução e determinação da concentração residual

Dosagem de H₂O₂

O peróxido de hidrogênio (50% p/p) fornecido pela Peróxidos do Brasil (Grupo Solvay) foi utilizado para preparo de solução estoque de 1,0 g/L diluído em água Mili-Q para posterior dosagem à água de estudo, seguindo as quantidades calculadas pela estequiometria necessárias ao abatimento do composto-alvo.

A dose teórica necessária de H₂O₂ foi calculada de acordo com a reação entre o AH (CaHbNcOd) e o H₂O₂ (Wang et al., 2016), conforme a equação abaixo (Galdino, 2016):



Onde:

Massa molar do AH = 5534 g/mol

Massa molar do H₂O₂ = 34 g/mol

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

Será necessário $\approx 6,32 \times 10^{-4}$ mol de H₂O₂ para reagir com 0,005 g de AH, o que equivale a uma dosagem de 0,02149 g de H₂O₂ (21,49 mg/L) (Galdino, 2016).

A partir de experimentos preliminares, foi verificado que a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) da solução de AH comercial ([AH]= 5 mg/L) possui uma média de $2,4 \pm 0,14$ mg/L. A dosagem de H₂O₂ para a água natural de estudo seguiu a mesma relação de dosagem da solução de AH comercial. Ou seja, a cada 2,5 mg/L COD, 21,5 mg/L H₂O₂ foi aplicado à água natural.

Determinação da concentração residual de H₂O₂ e preparo da solução

A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pelo método colorimétrico de leitura fotométrica por titânio - ALLPER (reagente composto de

titânio e oxalato de potássio ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$) diluído em H_2SO_4 (2N)), conforme método LDO-MA-2061 A (versão 2.0, 2015) (Peróxidos do Brasil). De acordo com o método, a determinação é baseada na reação entre H_2O_2 e um sal de titânio (IV) em solução ácida aquosa, para produzir um complexo amarelo de ácido perititânico. A intensidade da cor é proporcional à concentração de H_2O_2 medida no fotômetro (HACH 890) a 420 nm. O intervalo de medição é de 0,1 - 10,0 mg H_2O_2/L .

A preparação química do reagente ALLPER e de sua curva de calibração foram realizados conforme metodologia LAO- MA-0571 (Peróxidos do Brasil). Após finalização de produção das soluções padrão com diferentes concentrações de H_2O_2 e 50 mL do reagente Allper produzido, uma curva de calibração foi inserida no fotômetro HACH 890, em 420 nm ($R^2 = 0,9964$). A Figura 4.6 apresenta os resultados.

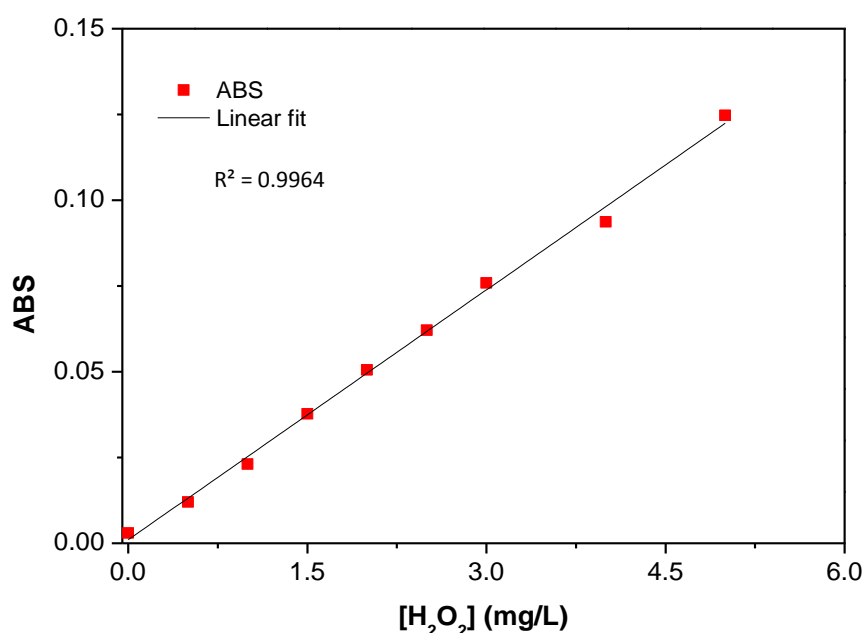


Figura 4.6 – Curva de calibração para medição do H_2O_2 (mg/L) em 420 nm no fotômetro HACH 890.

Para verificar a sensibilidade do método, uma solução padrão de peróxido de hidrogênio de 0,4 mg/L foi preparada e adicionado o indicador ALLPER para medição no fotômetro, como indicado na metodologia LAO- MA-0571

(Peróxidos do Brasil). As soluções e leitura foram realizadas em triplicata, conforme indicado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados de análise de verificação do método de medição de H₂O₂ (mg/L) no fotômetro HACH 890.

Solução de 0,4 mg/L H ₂ O ₂	ABS (nm)	[H ₂ O ₂] (mg/L)
1	0,0097	0,395
2	0,0099	0,4017
3	0,0096	0,3889
Desvio padrão	0,0002	0,0064

A extinção do H₂O₂ residual previamente às análises químicas foi realizado utilizando-se doses estequiométricas de sulfito de sódio (Merck, 99% pureza), de acordo com metodologia de Liua et al. (2003).

4.5 Cloração das amostras

Hipoclorito de sódio comercial (13%) foi aplicado na água de estudo após a reação FZV/H₂O₂ como etapa de cloração, para posterior verificação da formação dos Trihalometanos (THM).

A etapa de adição de cloro foi realizada em 120 mL de amostras de água natural (em duplicata) sem reação FZV/H₂O₂ (experimento controle) e após a reação FZV/H₂O₂. O pH das soluções foi ajustado previamente para 7,0 e em seguida adicionada a dosagem de cloro de 4,0 mg.L⁻¹ (Reynolds e Richards, 1996) (Black & Veatch Corporation, 2010) (USEPA 2011) (Rasheed et al., 2017). Após as etapas de cloração, as amostras foram armazenadas no escuro (20 ± 1,0 °C) e as análises de cloro livre residual medidas após tempos de contato de 30 minutos e 24 horas (USEPA 2011).

As concentrações de cloro livre foram medidas pelo método colorimétrico DPD no fotômetro HACH (procedimento equivalente ao USEPA e método padrão 4500-Cl G para água potável).

4.6 Análise de THMs

Após a etapa de cloração, as amostras foram descloradas com sulfito de sódio (Merck, 99% pureza) e armazenadas a 4,0 °C (Método US EPA 551.1). O armazenamento foi realizado em frascos de vidro de 60 mL com tampas de rosca de polipropileno e septos revestidos com teflon (Zhong et al., 2018) (Método US EPA 551.1).

Foram preparados padrões de THM, dissolvidos em metanol, 2000 µg/mL cada (Supelco; pureza de 99.9%) e com Fluorobenzeno (2000 µg/mL) como padrão interno. As análises foram realizadas por cromatografia gasosa (CG) (modelo Claurus 500) com coluna (Restek Rxi-5ms, 30 mx 0,25 mm ID) acoplada à espectrometria de massa (MS), segundo o método US EPA 551.1 e Rasheed et al. (2017). Para a etapa de extração líquido-líquido, o reagente Metil-Terc Butilico Éter (MTBE) (Sigma-Aldrich) foi utilizado para a obtenção de duas fases após agitações em vórtex: (1) a fase orgânica (camada superior) e (2) a fase aquosa (camada inferior), conforme metodologia de Rasheed et al., (2017). O extrato (fase orgânica) foi então transferido através de micropipeta para frasco tipo vial (2,0 mL) e armazenados em freezer (- 4°C) para posterior análise (em duplicata).

Para a verificação da linearidade do método, diluições de THMs Totais foram preparadas nas concentrações de 0,1, 1,0, 10 e 100 mg/L. A Figura 4.7 apresenta os resultados.

Os valores relacionados ao tempo de retenção de cada composto no CG/MS são indicados na Figura 4.8 e as condições operacionais indicadas na Tabela 4.2.

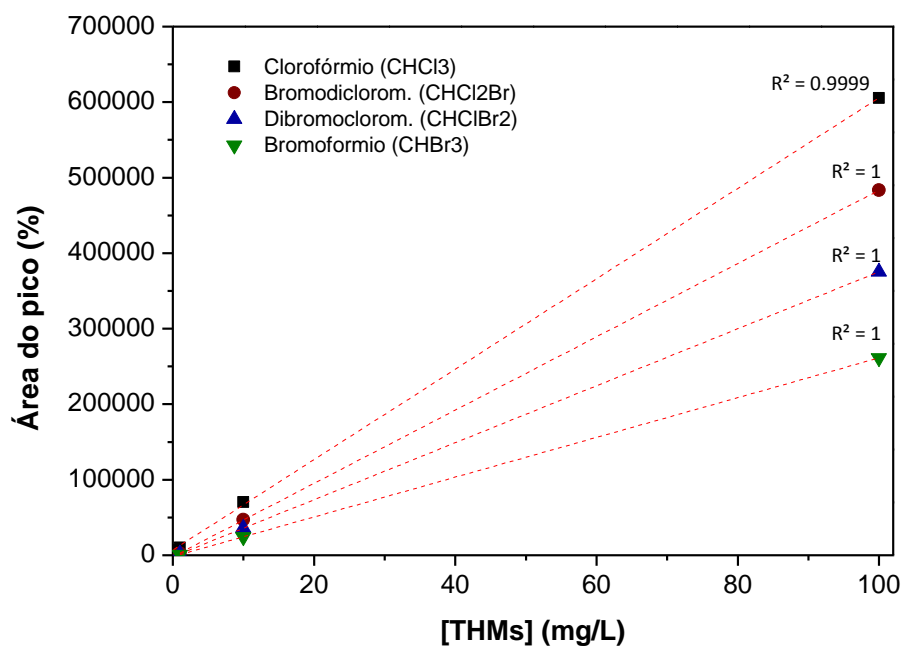


Figura 4.7 – Resultados de linearidade do método empregado para THMs totais para CG-MS. Concentrações das soluções preparadas: 0,1, 1,0, 10 e 100 mg/L.

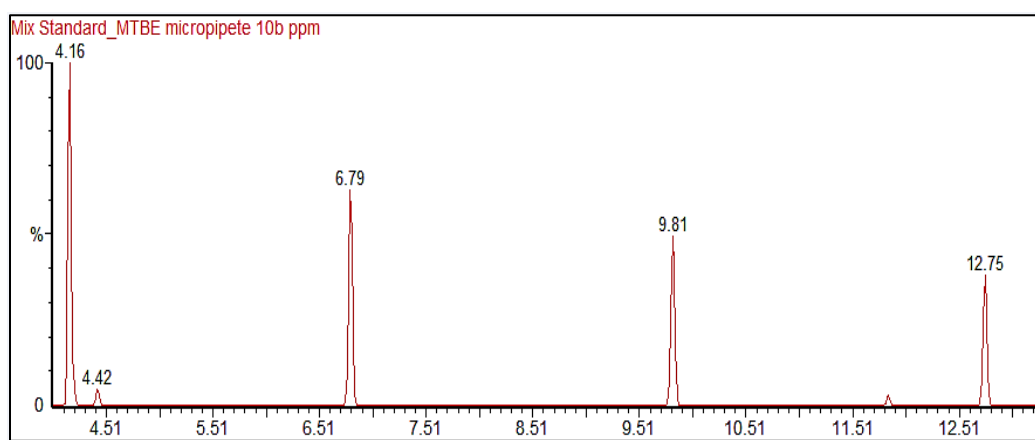


Figura 4.8 – Verificação da metodologia para análise de THMs em CG/MS a partir de valores do tempo de retenção (min.) de cada composto em concentração de 10 mg/L, para Clorofórmio (4,16), Bromodiclorometano (6,79), Dibromoclorometano (9,81) e Bromoformio (12,75).

Tabela 4.2. Condições operacionais de CG/MS para análise de THMs Totais.

Injeção	Amostrador automático
Volume de injeção (µL)	1,0
Temperatura inicial (°C)	7°C / min a 120°C
Rampa	2
Clorofórmio	Tempo de retenção (min) – 4,16
Bromodiclorometano	Tempo de retenção (min) – 6,79
Dibromoclorometano	Tempo de retenção (min) – 9,81
Bromofórmio	Tempo de retenção (min) – 12,75

4.7 Limpeza/decapagem prévia do FZV

A etapa de limpeza/decapagem do FZV antes de iniciar o processo FZV/H₂O₂ foi realizada para remover possível sujidade na superfície do metal. Utilizou-se uma solução de HCl a 1% (grau analítico, 37%, p/p) para imersão do material durante 10 minutos (tempo de contato). Após este processo, o metal foi lavado com água destilada (3 vezes) para a remoção de possíveis resíduos ácidos (USEPA, 1993) (Mackul'ak et al., 2015). O material foi utilizado em seguida no processo FZV/H₂O₂.

Além da limpeza superficial, deve-se considerar a possibilidade de formação de superfícies mais irregulares no FZV (Xiang et al., 2016) após o processo de limpeza/decapagem.

4.8 Análise de Fe²⁺

A leitura de Fe²⁺ foi realizada após filtração das amostras em filtro de membrana de 0,45µm no momento de retirada das alíquotas, através do método 1,10-fenantrolina (adaptado do método padrão para exame de água e águas residuais, 15^a ed. 201) em 520 nm no fotômetro HACH 890.

4.9 Quantificação e Caracterização do Lodo

Ao término das reações FZV/H₂O₂, amostras de água natural (250 mL) foram filtradas em filtro de membrana de 0,45µm para obtenção das espécies de ferro insolúveis produzidas no decorrer da reação. Após a etapa de filtração, as amostras retidas foram secas a 50 °C durante 1 hora para determinação do respectivo peso do lodo produzido (Chen et al, 2018), (Huang et al., 2018).

A caracterização das ligações químicas das espécies de ferro sólido formadas no processo FZV/H₂O₂ foram realizadas a partir do ferro precipitado retido em filtro de 0,45µm e armazenamento das amostras em dessecador até a etapa de leitura, realizada através de espectros de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR (Shimadzu IRTracer-100). Um espectro de infra-vermelho representa a identificação de uma amostra de acordo com seus picos de absorção, os quais correspondem à frequência de vibrações entre as ligações dos átomos que compõem este material (Uyguner et al., 2007). As amostras foram digitalizadas entre 4000 e 400 cm⁻¹ e preparadas com a tecnologia de discos KBr (Ruales-Lonfat et al., 2015).

4.10 Análise de Ferro Total, Potássio, Cálcio e Magnésio

Amostras de água natural foram tomadas antes da reação FZV/H₂O₂ para determinação de Ferro total (Fe_T), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) para caracterização complementar da água de estudo. As medições foram realizadas através de espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente - ICP-AES (Varian - ICP-AES, 720-ES). As amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm e acidificadas em solução HNO₃ (70%) para posterior armazenamento a 4°C antes das análises.

4.11 Análise de Fluoreto, Cloreto, Nitrato, Brometo e Fosfato

Amostras de água natural tomadas antes da reação FZV/H₂O₂ foram usadas para determinação dos ânions nitrato (NO₃⁻), fluoreto (F⁻), cloreto (Cl⁻), fosfato (PO₄³⁻) e brometo (Br⁻). O método de cromatografia iônica foi usado para

detectar e medir tais concentrações. As amostras foram filtradas através de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm antes da injeção. Para o ânion, a coluna analítica foi IonPac AS23 de 4 mm e a coluna de guarda foi IonPac AG23. O supressor foi AMMS 300 4 mm. A solução de eluente consistiu em Na_2CO_3 4,5 mmol/L com NaHCO_3 0,8 mmol/L a um caudal de 1 ml/min e a temperatura da coluna foi ajustada para 30 °C. As amostras foram armazenadas a 4°C antes das análises.

4.12 Análise Estatística

O planejamento fatorial em dois níveis e três variáveis (2^3) foi empregado neste trabalho para avaliar o efeito das variáveis sobre o processo FZV/ H_2O_2 . Desta forma, foram realizados dentro do planejamento estatístico 11 experimentos, sendo 3 a partir das condições do ponto central (triplicata). O ponto central possibilita identificar o erro experimental. As variáveis independentes e seus níveis são apresentadas na Tabela 4.3. A variável remoção de COD (%) foi escolhida como variável resposta.

Tabela 4.3 – Parâmetros e condições experimentais do planejamento fatorial.

Experimento	pH	Dosagem inicial de H_2O_2	FZV (g/L)
1	4,5	Estequiométrica	25
2	6,5	Estequiométrica	25
3	4,5	100% excesso	25
4	6,5	100% excesso	25
5	4,5	Estequiométrica	50
6	6,5	Estequiométrica	50
7	4,5	100% excesso	50
8	6,5	100% excesso	50
PC1	5,5	50% excesso	37,5
PC2	5,5	50% excesso	37,5
PC3	5,5	50% excesso	37,5

4.13 Caracterizações do FZV e dos Produtos de Corrosão

O FZV utilizado para o presente estudo foi adquirido na forma comercial de pequenos pregos (marca Arcelormittal), com área de superfície de 2,56 cm². Foram realizadas análises de caracterização de sua superfície antes e após reação FZV/H₂O₂, identificando-se também os produtos de corrosão formados sobre sua superfície. A Figura 4.9 apresenta o FZV utilizado neste trabalho, indicado em (a) como na condição recebida (forma comercial) e (b) antes da reação FZV/H₂O₂ (após ser submetido à etapa de limpeza/decapagem) à esquerda e após ser oxidado pela reação FZV/H₂O₂, à direita.

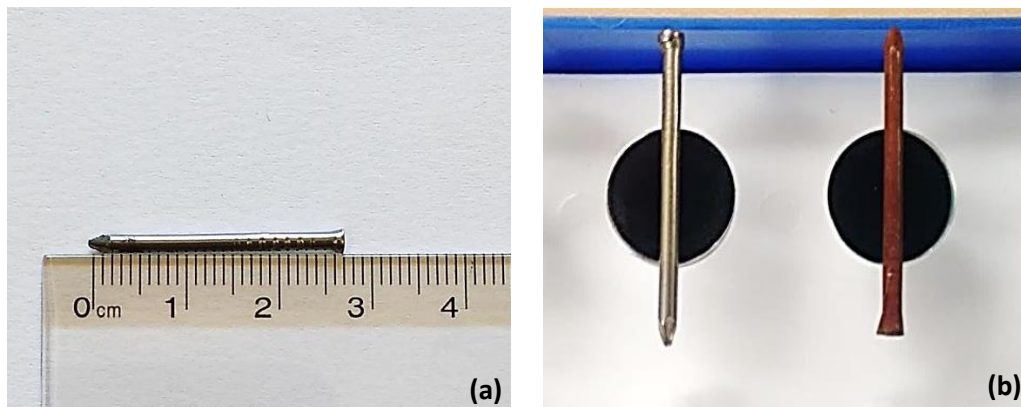


Figura 4.9 – FZV prego (a) na condição como recebido (forma comercial) e (b) após decapagem (à esquerda) e após ser oxidado pela reação FZV/H₂O₂ (à direita) (em condições experimentais de pH 4,5, [H₂O₂] = 100% de excesso da dosagem estequiométrica).

As análises de caracterização do FZV são apresentadas a seguir.

OES (Espectroscopia de Emissão Ótica)

A fim de verificar a composição química do FZV na condição comercial, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de emissão óptica (OES) (Instrumento Spectromax) pelo laboratório de Controle Tecnológico de Materiais Tork (SP). Esta técnica é utilizada em indústrias de fabricação de metais para caracterização química de seus materiais. O procedimento de análise em resumo baseia-se na excitação dos átomos e íons do ferro para a emissão de radiação. A intensidade da radiação será proporcional à concentração do elemento na amostra,

a qual pode ser apresentada diretamente como concentração percentual, de acordo com curvas de calibração pré-estabelecidas no equipamento (Spectro Instrumentos Analíticos, 2018).

MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A microestrutura do FZV foi analisada em três microscópios eletrônicos de varredura (MEV) com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG, “Field Emission Gun”) (Zeiss Merlin e Zeiss Sigma VP na Universidade de Manchester-UK e Jeol JSM 7100F no CBPF-Brasil). Imagens por elétrons secundários (SE, “secondary electrons”) e elétrons retroespalhados (BSE, “backscattered electrons”) foram obtidas da superfície do FZV utilizando energia do feixe na faixa de 1.5 – 5 kV. Os mapeamentos elementares por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS, “X-ray energy dispersive spectroscopy”) gerados a partir da superfície do FZV foram obtidos utilizando energia do feixe de elétrons na faixa de 1.5 – 3 kV, no MEV Zeiss Merlin, utilizando um detector X-Max Extreme Si (SDD) da Oxford Instruments e sistema de análise AZTEC, o que possibilita a obtenção de resultados provenientes de uma região superficial na ordem de 20-30 nm. Os resultados obtidos da seção transversal do FZV foram obtidos no MEV Jeol JSM 7100F utilizando energias do feixe de elétrons de 5 kV para a captura de imagens por SE e BSE e 15 kV para microanálises por EDS.

DRX (Difração de raios-X)

Os elementos químicos presentes na superfície do FZV após reação FZV/H₂O₂ foram analisados por difração de raios-X (DRX) através de difratômetro Proto AXRD system. As fases do FZV e seus óxidos foram identificadas através de picos de difração a partir de ângulos de 2θ .

XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) do FZV foi realizada antes e após reação FZV/H₂O₂ para determinação do estado de oxidação superficial do FZV através do espectrômetro Thermo K-alpha. O instrumento

utilizou uma fonte de raios X Al K α monocromada de 72W ($E = 1486,6$ eV) focada em um feixe de 400 microns de diâmetro na superfície da amostra. O carregamento foi compensado pelo uso de uma pistola de duplo feixe (elétron e Ar + Ion). O analisador de energia de elétrons consistia de um hemisfério de 180 ° de dupla focalização com raio médio de 125 mm, operado no modo de energia constante do analisador (CAE) e um detector sensível à posição de 128 canais. A energia de passagem foi ajustada para 200 eV para varreduras de inspeção e 50 eV para regiões de alta resolução. A escala de energia de ligação do instrumento é calibrada regularmente utilizando três pontos (Ag, Au, Cu). Os espectros foram analisados usando o software Thermo Advantage.

4.14 Procedimento Experimental

Os experimentos de FZV/H₂O₂ foram primeiramente realizados com solução de ácido húmico comercial produzida em laboratório, para simular o conteúdo húmico presente na matéria orgânica natural. Estes experimentos foram preliminares, visando determinar as concentrações de HCl para a limpeza prévia do FZV, a rotação a ser aplicada ao processo oxidativo e a quantidade mínima de FZV a ser empregada. Além destes ensaios, verificou-se a eficiência do processo oxidativo aqui proposto avaliando a sinergia dos reagentes sobre a remoção da estrutura aromática da MON.

A partir da obtenção destes dados, uma segunda etapa de ensaios foi realizada, seguindo o planejamento estatístico, a partir de amostras de água natural coletadas no lago do Regent's Park, visando avaliar a aplicabilidade do processo oxidativo em uma matriz aquática de maior representatividade que a solução comercial de AH. O objetivo foi avaliar o efeito das variáveis empregadas e a eficiência do processo FZV/H₂O₂ na remoção do carbono orgânico dissolvido e sua estrutura aromática.

Para a terceira etapa de experimentos, o processo FZV/H₂O₂ foi empregado sob condição de maior acidez e em experimentos de reuso do FZV. O processo foi também aplicado em duas diferentes matrizes aquáticas, lago do

Regent's Park e Rio Tâmbisa, para comparar a eficiência de remoção de COD e UV_{254} em águas naturais com diferentes características.

Todos os experimentos foram preparados em béquer de 1 L sob agitação a 250 rpm em equipamento Jar test (temperatura ambiente). O pH da solução foi primeiramente ajustado para o valor desejado e em seguida adicionada a dosagem de H_2O_2 requerida. Verificou-se a estabilidade do pH para possível necessidade de reajuste, e em seguida o FZV foi adicionado. As alíquotas foram tomadas nos seus respectivos tempos, todas previamente filtradas em filtro membrana $0,45 \mu m$ (Millipore). As análises de Fe^{2+} , H_2O_2 residual e pH foram realizadas imediatamente após retirada das alíquotas. As demais amostras foram armazenadas sob refrigeração ($4^\circ C$) para posteriores análises. A reação de oxidação pelo H_2O_2 foi extinta com sulfito de sódio nos respectivos tempos de tomada das alíquotas. A reação final foi considerada cessada quando a concentração de H_2O_2 foi inferior a $0,5 \text{ mg/L}$.

Os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água ultrapura (Milipore Mili-Q, resistividade $> 18,2 \text{ M}_\Omega \text{ cm}$).

A Figura 4.10 ilustra o sistema experimental utilizado neste estudo.

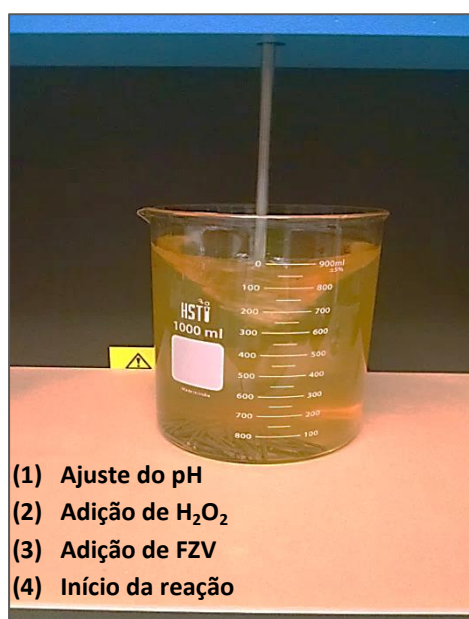


Figura 4.10 - Experimento FZV/ H_2O_2 aplicado em 250 rpm através de equipamento Jar test.

5. Resultados e Discussão

5.1 Experimentos Preliminares

Para a primeira etapa desta pesquisa, foram realizados experimentos preliminares utilizando solução de AH comercial (Sigma-Aldrich) a fim de determinar as melhores condições de quantidade mínima de FZV (g/L), concentração de solução de ácido clorídrico (HCl) para limpeza prévia do FZV e rotação (rpm) no meio reacional a serem empregadas ao processo FZV/H₂O₂. O parâmetro de absorvidade UV₂₅₄ foi empregado para avaliar a eficiência das diferentes condições, visto que este parâmetro é de suma importância para verificação da presença de ácidos húmicos (AH) e sua aromaticidade contida na matéria orgânica dissolvida (Wang et al., 2016) (Zhong et al., 2018).

A Figura 5.1 apresenta os resultados de decaimento de UV₂₅₄ obtidos a partir da variação da quantidade de FZV. O objetivo foi avaliar a quantidade mínima necessária para iniciar os experimentos FZV/H₂O₂ relacionados ao planejamento estatístico.

A partir dos dados plotados na Figura 5.1, a quantidade de 25 g/L FZV foi escolhida como nível mínimo a ser investigado no processo FZV/H₂O₂. Apesar da quantidade de FZV=15 g/L ter apresentado ao final da reação similar remoção de UV₂₅₄ em comparação ao processo dosado com 25 g/L, o processo com 25 g/L de FZV demonstrou melhor velocidade inicial de decaimento UV₂₅₄ ($V_0 = 0,0025 \text{ min}^{-1}$ em 30 minutos de reação).

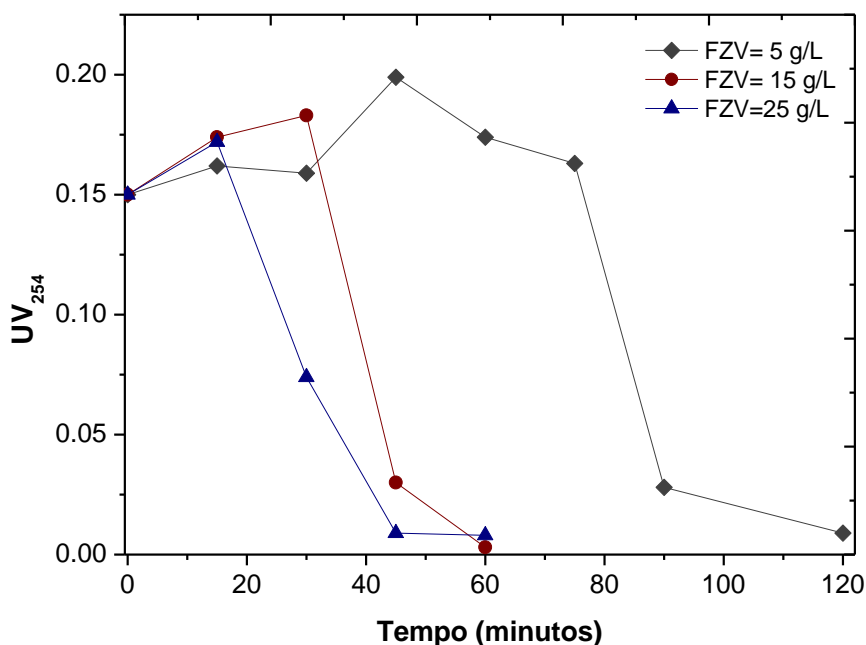


Figura 5.1 - Efeito de diferentes quantidades de FZV aplicadas ao processo FZV/H₂O₂ para remoção de AH em UV₂₅₄. Condições experimentais: pH₀ = 4,5, [HA]₀ = 5 mg/L, [H₂O₂] = dosagem estequiométrica, FZV = 5, 15 e 25 g/L. Rotação = 200 rpm.

Outro parâmetro investigado foi a concentração necessária de HCl a ser aplicada para a limpeza química dos cortes de ferro. Esta etapa é necessária para a remoção de prováveis impurezas presentes no material de estudo. Apesar de não representar os valores industrialmente aplicados para os processos de decapagem (USEPA, 1993), a faixa de 0,5 – 3% foi escolhida com o intuito de além da eliminação de impurezas, potencializar a reatividade da superfície metálica ao oxidante H₂O₂, visto que a limpeza química/decapagem pode alterar a superfície do material (Xiang et al., 2016) (Santos et al., 2018).

A Figura 5.2 apresenta os resultados de remoção UV₂₅₄ via FZV/H₂O₂ após diferentes concentrações de HCl aplicadas ao FZV. As melhores taxas de decaimento de UV₂₅₄ foram obtidas a partir dos experimentos utilizando FZV submetido à solução de 1% e 3% de [HCl]. Não foi verificada diferença estatística significativa entre ambos os resultados (Teste t, p < 0,05). Desta forma, visando concentrações menores de HCl para a etapa de limpeza/decapagem, a concentração de 1% HCl foi escolhida.

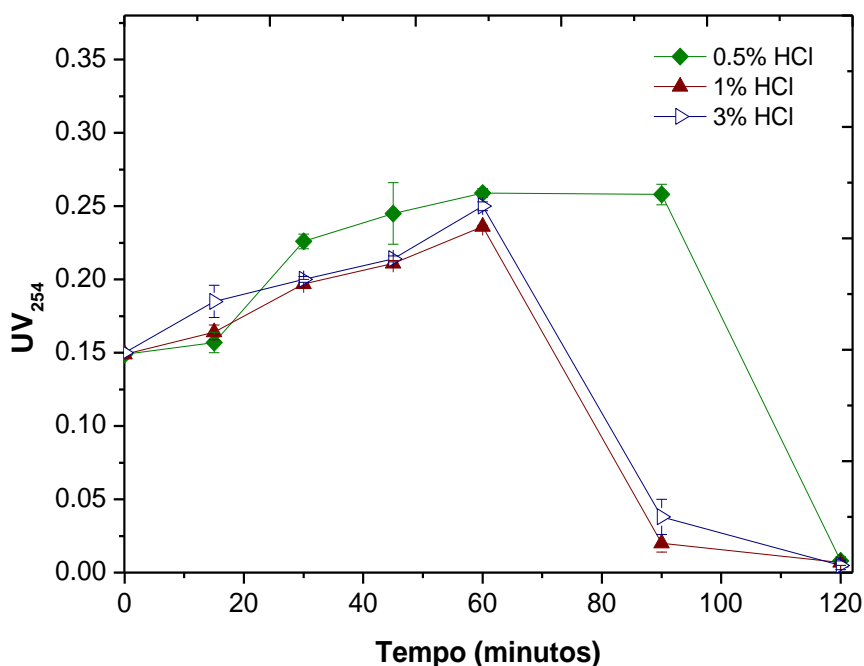


Figura 5.2 – Remoção de AH em UV_{254} a partir de 0.5%, 1% e 3% de [HCl] aplicado ao FZV antes do início do processo FZV/ H_2O_2 . Tempo de imersão do FZV à solução de HCl: 10 minutos. Condições experimentais: FZV = 25g/L; [H_2O_2] = Estequiométrica; pH_0 = 6,5; $[AH]_0$ = 5 mg/L. Rotação: 200 rpm.

O efeito da velocidade de agitação do meio reacional foi investigado a 200, 250 e 300 rpm, como indicado na Figura 5.3. O melhor decaimento de UV_{254} foi obtido a partir de 250 rpm. Foi observada possível interferência na absorção UV em 254 nm, conforme observado na figura. Entretanto, as medições de Fe^{2+} presente em solução ao término do processo FZV/ H_2O_2 auxiliam na compreensão do melhor desempenho de remoção de AH em 250 rpm, conforme indicado na Figura 5.4. Como as concentrações adequadas de Fe^{2+} associadas a H_2O_2 favorecem a maior produção do radical $\cdot OH$ (Lamsal et al., 2011), é esperado que a rotação que proporcione a maior transferência de massa (de Fe^{2+}) apresente a melhor taxa de remoção de AH. Além disso, também é esperado maior consumo de H_2O_2 , à medida que há maior concentração de íons ferrosos no meio reacional. Os resultados de decaimento de H_2O_2 são apresentados na Figura 5.5. Apesar do maior decaimento de H_2O_2 a 250 rpm e menor em 300 rpm observado na figura, não houve diferença significativa entre estes a nível estatístico (Teste t, $p > 0,05$).

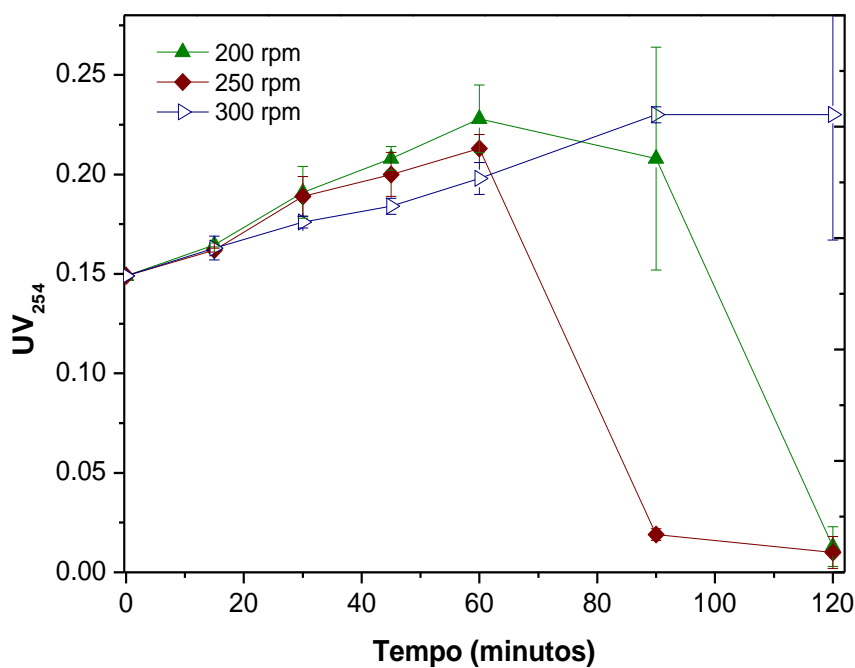


Figura 5.3 - Remoção de AH em UV₂₅₄ durante o processo FZV/H₂O₂ a partir de 200, 250 e 300 rpm. Condições experimentais: FZV= 25g/L; [H₂O₂]= Estequiométrica; pH₀= 6,5; [AH]₀= 5 mg / L.

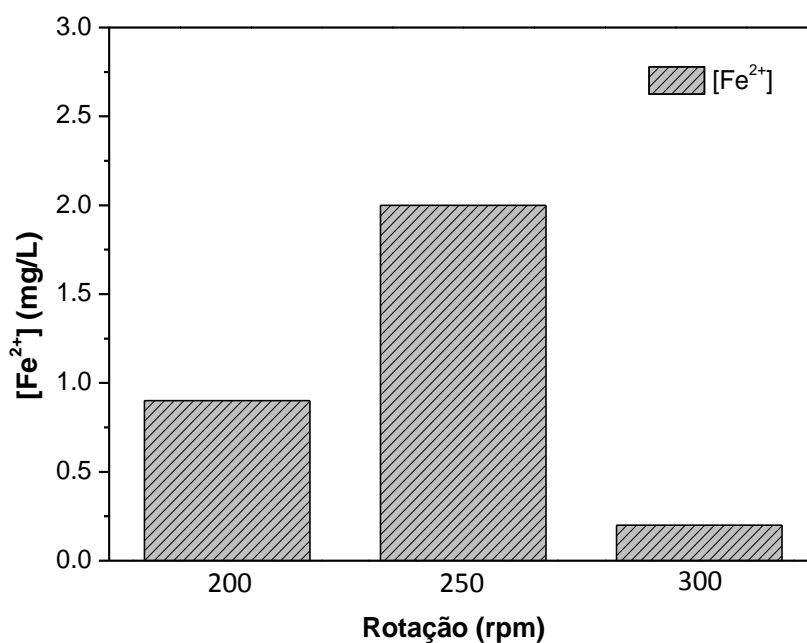


Figura 5.4 – Formação de Fe²⁺ em solução ao término do processo FZV/H₂O₂ a partir de rotações de 200, 250 e 300 rpm. Condições experimentais: FZV= 25g/L; [H₂O₂]= Estequiométrica; pH₀= 6,5; [AH]₀= 5 mg/L.

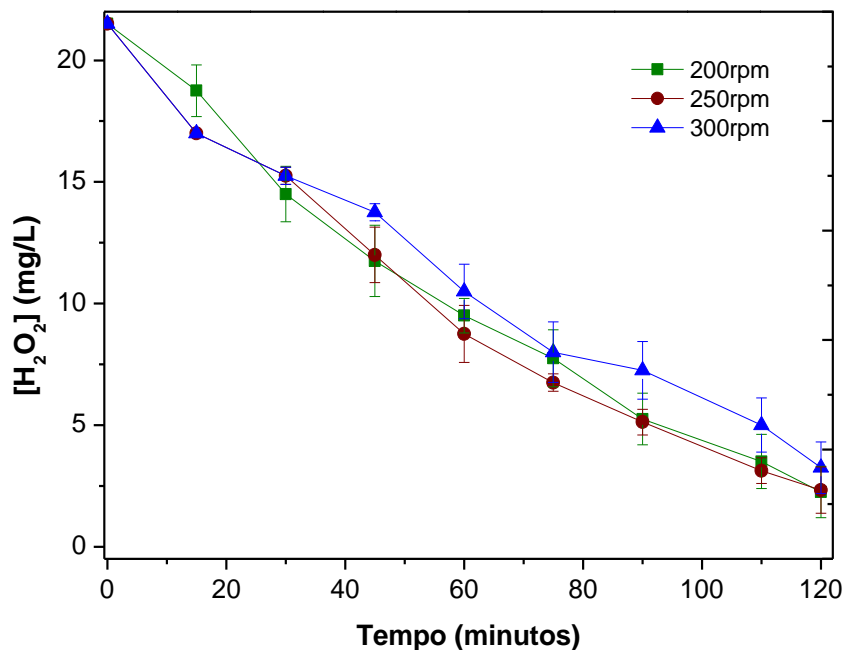


Figura 5.5 – Decaimento de H₂O₂ durante o processo FZV/H₂O₂ a partir de 200, 250 e 300 rpm. Condições experimentais: FZV= 25g/L; [H₂O₂]= Estequiométrica; pH₀= 6,5; [AH]₀= 5 mg/L.

Após determinar as condições de concentração de HCl para limpeza/decapagem, quantidade mínima de FZV e rotação a serem aplicadas ao processo FZV/H₂O₂, os níveis das variáveis a serem investigados foram determinados através do planejamento fatorial, conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos.

A Figura 5.6 apresenta os resultados de decaimento de UV₂₅₄ a partir das condições do ponto central do plano fatorial e de experimentos controle, estes últimos, citados a seguir:

- Apenas com adição de H₂O₂
- Apenas com adição de FZV
- Sem adição de H₂O₂ e FZV (apenas a solução de AH comercial).

Os resultados mostram que a partir do progressivo decaimento da absorvância é possível verificar a sinergia de ambos os reagentes H₂O₂ e FZV quando combinados no processo FZV/H₂O₂.

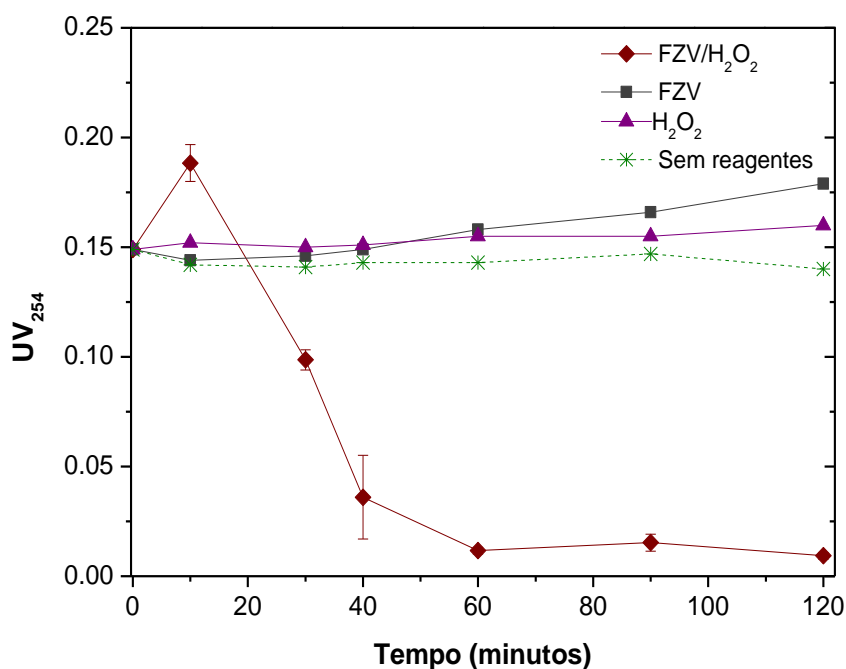


Figura 5.6 – Remoção de AH através do parâmetro UV₂₅₄. Processos avaliados: processo FZV/H₂O₂, apenas com dosagem de H₂O₂, apenas dosagem de FZV e sem adição de H₂O₂ e FZV (apenas solução de AH comercial). Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5, [H₂O₂] = 50% excesso da dosagem estequiométrica.

A Figura 5.7 também apresenta resultados que confirmam o efeito sinérgico do FZV e H₂O₂. Observa-se o progressivo decaimento do H₂O₂ devido ao seu consumo pelos íons ferroso e férrico (Malik & Saha, 2003) (Wu et al., 2011) no decorrer da reação FZV/H₂O₂, ao passo que para o experimento controle dosado apenas com H₂O₂ este consumo não é observado.

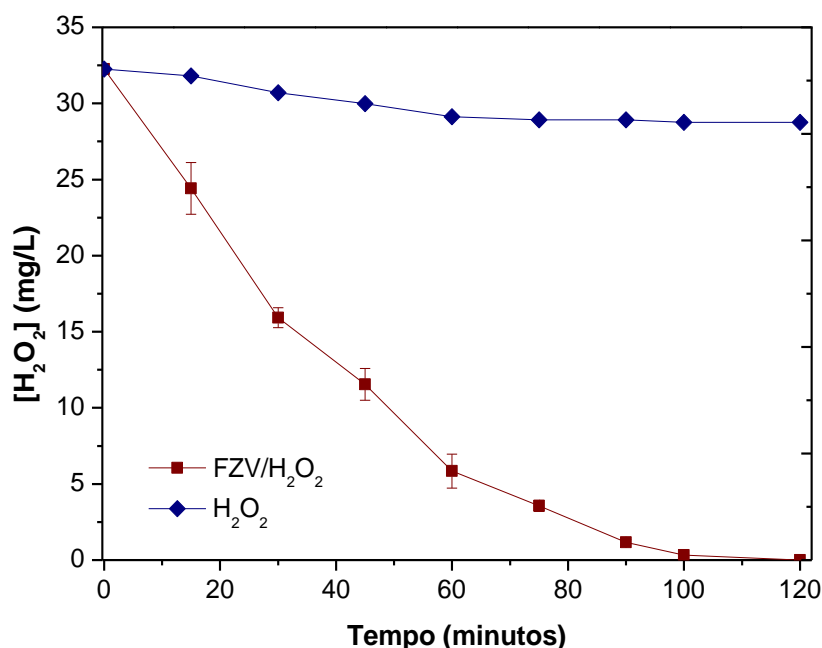
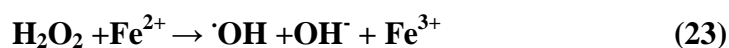
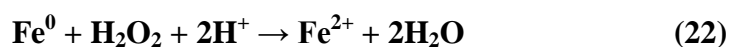


Figura 5.7 - Decaimento de H₂O₂ (mg/L) em amostras de AH comercial submetidas ao processo FZV/H₂O₂ e apenas H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5, [H₂O₂]= 50% excesso da dosagem estequiométrica.

Outro indicador do efeito sinérgico entre H₂O₂ e FZV e conseqüentemente produção do radical $\cdot\text{OH}$, é o comportamento do pH no decorrer do processo oxidativo. A Figura 5.8 mostra o comportamento do pH durante aplicação do processo FZV/H₂O₂ e a partir dos experimentos controle. É observado uma contínua elevação nos valores de pH em amostras tratadas por FZV/H₂O₂, apresentando a partir de 40 minutos de reação uma faixa constante. Este comportamento é esperado principalmente no início do processo oxidativo FZV/H₂O₂, onde o consumo de H⁺ e a formação de OH⁻ favorecem tal elevação. Como indicado nas Equações (22) e (23), esta etapa de consumo e formação de íons em solução é essencial para a formação do radical $\cdot\text{OH}$ e conseqüente ação deste sobre o AH (Malik & Saha, 2003) (Shen et al., 2013) (Santos-Juanes et al., 2019).



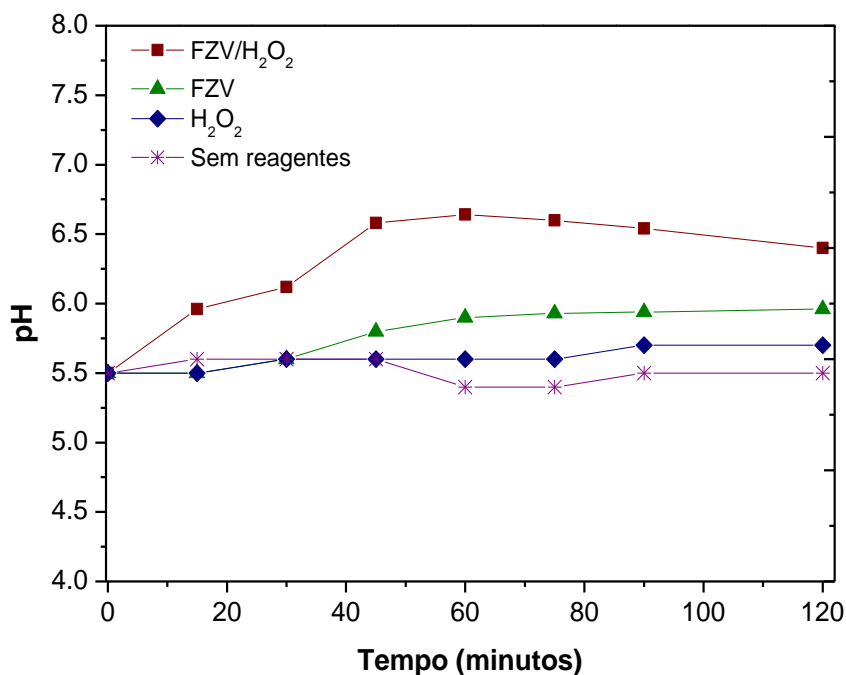


Figura 5.8 – Comportamento do pH durante os processos FZV/H₂O₂, apenas com dosagem de H₂O₂, apenas com dosagem de FZV e sem adição de H₂O₂ e FZV (apenas solução de AH comercial). As condições aplicadas aos processos estão de acordo com os valores intermediários no planejamento estatístico (ponto central). Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5, [H₂O₂]= 50% excesso da dosagem estequiométrica.

5.2 Características da solução de AH comercial e da água natural de estudo

Alguns estudos sobre as substâncias húmicas aquáticas ainda usam o ácido húmico comercial (dissolvido em água deionizada/Mili-Q) como constituinte da matriz de estudo (Rodríguez et al., 2016) (Artifon et al., 2019). No entanto, é importante considerar as diferenças entre a solução comercial de ácido húmico produzida em laboratório e a água superficial de fonte natural.

Desta forma, foi realizada uma caracterização da solução de AH comercial e da água natural (coletada no Regent's Park- Londres, UK) a fim de verificar tais diferenças. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Média e desvio padrão das características de composição da solução comercial de ácido húmico e da água natural (Regent's Park).

Parâmetros	Unidade	AH comercial	Água Natural
UV ₂₅₄ (absortividade)	cm ⁻¹	0,15 ± 0,001	0,144 ± 0,02
* SUVA ₂₅₄	L mg ⁻¹ m ⁻¹	6,2	2,21
pH		7,2 ± 0,7	8,0 ± 0,26
*COD	mg.L ⁻¹	2,4 ± 0,14	6,52 ± 2,5
Condutividade	µs.m ⁻¹	37,6 ± 0,1	1007 ± 39,6
Oxigênio Dissolvido	mg.L ⁻¹	5,6 ± 0,1 (27 °C)	3,5 ± 0,96 (22 °C)
Turbidez	NTU	1,03	1,13 ± 0,19
Cloro (livre)	mg.L ⁻¹	0	0,03 ± 0,01

*SUVA: specific ultraviolet absorbance ($SUVA_{\lambda} = UV_{\lambda} / COD * 100$, onde λ é o comprimento de onda específico). COD: Carbono Orgânico Dissolvido. Resultados de água natural obtidos a partir de cinco coletas no outono (n= 5). Resultados de AH comercial obtidos a partir de triplicata (n= 3). $[AH]_0$ comercial= 5 mg/L (0,150 cm⁻¹ UV₂₅₄).

A absorbância específica no UV₂₅₄ (SUVA₂₅₄) foi verificada neste trabalho, visto que tem sido utilizada como um indicativo de hidrofobicidade da MON, como um dos parâmetros de correlação com a aromaticidade da matéria orgânica (Rodríguez et al., 2016) (Gümüs et al., 2017). Conforme apresentado na Tabela 5.1, entre as diferenças composicionais das soluções estudadas, destacam-se os valores de SUVA, indicando diferenças estruturais entre ambas. O alto valor de SUVA na solução de AH comercial (SUVA= 6,2 L mg⁻¹ m⁻¹) indica que esta solução é composta predominantemente de compostos aromáticos (maior hidrofobicidade), enquanto o material orgânico presente em água natural possui menor conteúdo aromático (SUVA= 2,21 L mg⁻¹ m⁻¹) (Parsons et al., 2007) (Molnar et al., 2011) (Cui et al., 2019). Katsumta et al. (2008) também já relataram maior aromaticidade e peso molecular da matéria orgânica presente em solução comercial de AH em comparação à água natural.

Os valores SUVA estão de acordo com estudos anteriores em água natural de superfície, onde SUVA > 2 L mg⁻¹ m⁻¹ são considerados valores médios a altos

em conteúdo húmico (Hua et al., 2015) (Zhong et al., 2018). O valor de SUVA $> 6 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ obtido a partir da solução comercial de AH também está de acordo com estudos utilizando solução sintética, sendo considerado como teor elevado em conteúdo húmico (Hua et al., 2015) (Rodríguez et al., 2016). Assim, as diferenças estruturais e conseqüentemente, os altos valores de SUVA da solução de AH comercial podem não ser uma matriz de estudo realística. Portanto, o uso frequente do ácido húmico comercial como fonte genérica da MON pode dificultar comparações e análises da eficiência de tratamentos químicos aplicados, uma vez que as diferenças na composição tornam este tipo de matéria orgânica não representativa de um ambiente aquático (Rodríguez et al., 2014^a) (Artifon et al., 2019).

Outro indicador da presença de matéria orgânica dissolvida, o carbono orgânico dissolvido (COD) também apresentou diferenças significativas entre as duas matrizes de estudo, com concentrações de $2,4 \pm 0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ e $6,52 \pm 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para amostras de AH comercial (concentração inicial de AH= 5 mg/L) e água natural, respectivamente. Observa-se a variedade de possíveis substâncias orgânicas presentes em águas naturais, não necessariamente com maior conteúdo hidrofóbico, conforme identificado na solução de AH comercial.

Conseqüentemente, são observadas diferenças na eficiência do processo oxidativo avançado (POA) FZV/H₂O₂ ao tratar soluções de AH comercial e água natural, como mostrado na Figura 5.9. Submetendo ambas as amostras (experimentos em triplicata) ao processo de oxidação com as mesmas condições operacionais (pH₀ = 5,5; FZV = 37,5 g/L; H₂O₂ = 50% de excesso da quantidade estequiométrica) foi observado maior remoção de UV₂₅₄ para a solução comercial ($93,3\% \pm 0,947$ de remoção), enquanto a água natural apresentou maior resistência à remoção ($69,9\% \pm 2,94$ de remoção). Provavelmente, a maior fração hidrofóbica da solução de AH comercial foi preferencialmente destruída (devido ao maior número de sítios ativos) (Wang et al., 2016), enquanto a matéria orgânica presente nas amostras de água natural, se decompôs em maiores proporções em produtos intermediários de caráter mais alifático e polar, o que a torna mais recalcitrante a uma posterior oxidação no decorrer do tratamento FZV/H₂O₂ (Rodríguez et al., 2016). Alguns autores reportaram que a decomposição do AH é dependente do peso molecular de sua estrutura, já que os

componentes de maior peso molecular se decompõem em melhores taxas do que os elementos de baixo peso molecular (Katsumata et al., 2008) (Zhong et al., 2018).

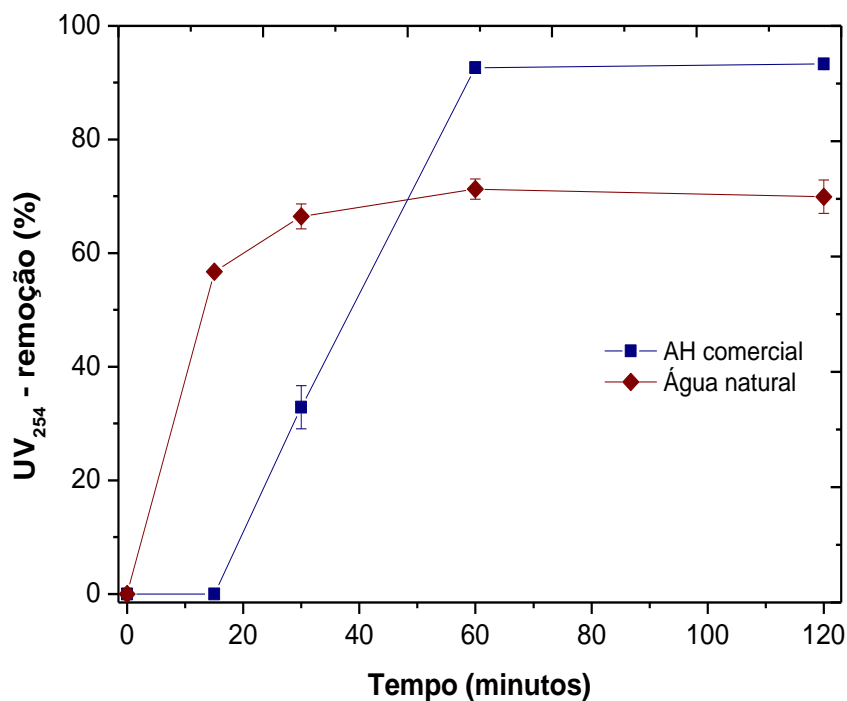


Figura 5.9 – Remoção de UV_{254} através do processo FZV/ H_2O_2 aplicado em solução de AH comercial e em água natural. Condições experimentais: $pH_0 = 5,5$; FZV = 37,5 g/L; $[H_2O_2] = 50\%$ de excesso da quantidade estequiométrica.

Além disso, com base nos resultados de água natural, pode-se sugerir que o radical $\cdot OH$ produzido no decorrer do processo FZV/ H_2O_2 também pode reagir com outros compostos orgânicos presentes nas águas naturais, compostos estes que podem competir com a MON por sítios ativos (Souza et al., 2014) (Wang et al., 2016). O radical $\cdot OH$ também pode reagir com os íons carbonato e bicarbonato que estão tipicamente presentes em água superficial (Gottschalk et al., 2000) (Lamsal et al., 2011) (condutividade das amostras coletadas no Regent's Park: $1007 \pm 39,6 \mu s.m^{-1}$), ao contrário da solução comercial de AH, cuja presença destes íons pode ser relevada, já que foi produzida com água Mili-Q (condutividade $37,6 \pm 0,1 \mu s.m^{-1}$).

Em comparação aos corpos hídricos situados no Brasil, águas de superfície como a Baía de Sepetiba (localizada no estado do Rio de Janeiro), apresentam também uma faixa de condutividade variável, porém inferior aos valores obtidos neste trabalho para amostras do Regent's Park: 60 - 300 $\mu\text{s.m}^{-1}$ (Luciani et al., 2008).

Assim, a partir de tais interferentes presentes em águas naturais, é proposto que a quantidade de $\cdot\text{OH}$ disponível para a oxidação da MON pode ser significativamente reduzida ao sofrer tais reações paralelas (Lamsal et al., 2011), o que permite inferir a complexidade de ação do processo FZV/ H_2O_2 em águas naturais.

A partir dos resultados apresentados nesta seção, indicando diferentes características entre a solução de AH comercial e a água de superfície do lago do Regent's Park, e conseqüentemente, diferenças entre a eficiência do processo FZV/ H_2O_2 , foi optado pela investigação de aplicação do Processo FZV/ H_2O_2 em amostras de água natural.

Os resultados e discussões das próximas Sessões são referentes às amostras de água natural coletadas no lago do Regent's Park durante os meses de Julho a Novembro de 2018.

5.3 Efeito da concentração inicial de H_2O_2

Durante o processo Fenton, o H_2O_2 e o ferro são os dois principais reagentes que determinam a eficiência de remoção dos compostos orgânicos, bem como os custos operacionais (Cheng et al., 2018). Desta forma, é fundamental avaliar a variação de dosagem de tais reagentes para melhor eficiência do processo.

As dosagens de FZV e H_2O_2 utilizadas no processo FZV/ H_2O_2 para a degradação da MON em amostras de água do lago do Regent's Park foram verificadas nos níveis: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = estequiométrica e excesso de 100% da quantidade

estequiométrica; FZV= 25 e 50 g/L e $\text{pH}_0= 4,5$ e 6,5, além das condições intermediárias (ponto central do planejamento estatístico - triplicata). Nesta Seção, será discutida a eficiência de remoção da MON a partir de experimentos em pH inicial 4,5 e FZV= 50 g/L, variando-se as dosagens de H_2O_2 . Discussões a respeito da influência de aplicação de diferentes níveis de FZV e pH serão abordadas nas Seções 5.4 e 5.5, respectivamente.

A Figura 5.10 apresenta a remoção de UV_{254} e COD (carbono orgânico dissolvido) em amostras de água natural com valores iniciais de UV_{254} e COD de 0,137 ($\pm 0,001$) e 5,05 ($\pm 0,01$) mg/L para amostras dosadas com a quantidade estequiométrica de H_2O_2 e UV_{254} e COD de 0,122 ($\pm 0,001$) e 4,9 ($\pm 0,088$) mg/L para amostras dosadas com excesso de 100% de H_2O_2 . Os experimentos foram realizados com ajuste inicial de pH para 4,5 e quantidade de FZV de 50g/L. Os resultados indicam que uma máxima remoção de COD foi alcançada em 30 minutos de reação, com um aumento de 39,7% para 51% ao aumentar a dosagem de H_2O_2 da quantidade estequiométrica para um excesso de 100%, respectivamente. Já a remoção de UV_{254} apresentou reduções nos últimos minutos de reação. Esta variação ocorreu provavelmente devido à interferência de íons ferrosos dissolvidos em solução, os quais podem dependendo das concentrações presentes em meio aquoso, absorver luz ultravioleta a 253,7 nm (Standard Methods, 5910 B).

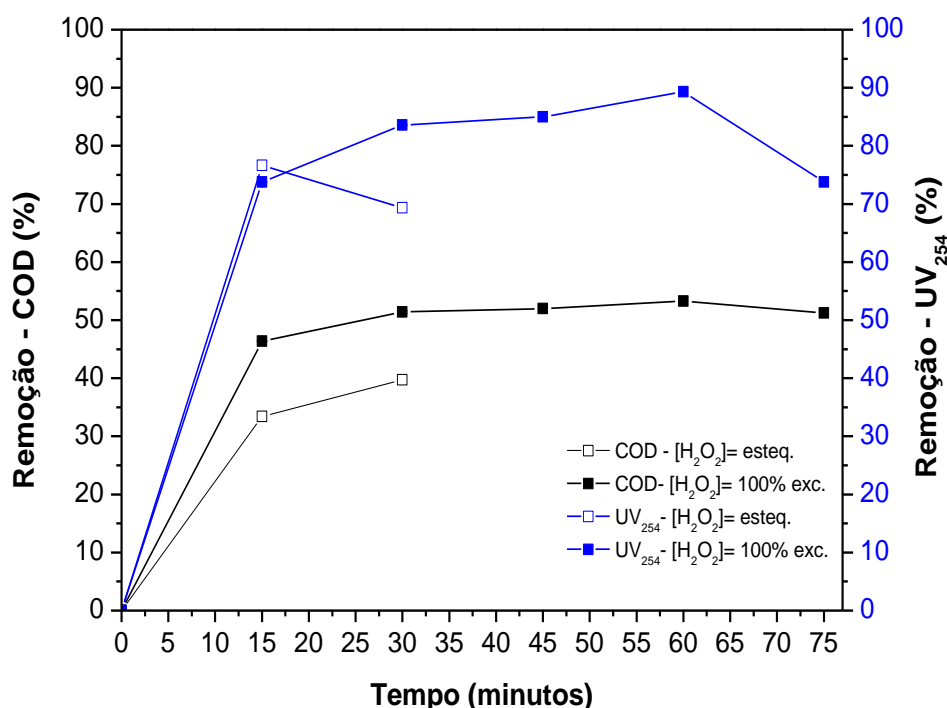


Figura 5.10 - Remoção de UV₂₅₄ e COD durante o processo FZV/H₂O₂ após variar as dosagens iniciais de H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L; [H₂O₂]= Estequiométrico e 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 5,05 (±0,01) mg/L para amostras dosadas com a quantidade estequiométrica de H₂O₂ e 4,9 (±0,088) mg/L para amostras dosadas com excesso de 100% de H₂O₂.

A respeito da interferência dos íons de ferro em solução, a Figura 5.11 indica um progressivo aumento nas concentrações de Fe²⁺, coincidindo com o decaimento de absorvância UV₂₅₄ durante os últimos minutos de reação. A maior concentração de Fe²⁺ em solução pode ser devido à menor presença de H₂O₂ para reagir com o Fe²⁺ e dar continuidade ao seu consumo, impedindo o prosseguimento do processo Fenton (Equação (25)); e/ou devido ao reciclo de Fe²⁺ (Equação (26)) (Wu et al., 2018).



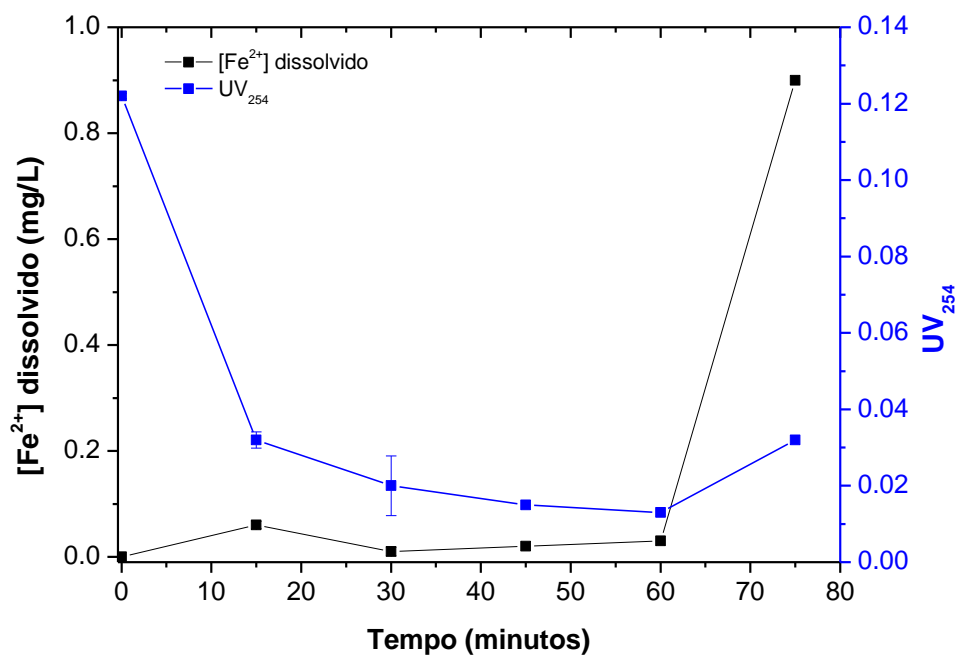


Figura 5.11 - Influência de maiores $[Fe^{2+}]$ na leitura da absorvância em 254 nm durante o processo FZV/ H_2O_2 . Condições experimentais: $pH_0= 4,5$, FZV= 50 g/L e $[H_2O_2]= 100\%$ de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 4,9 ($\pm 0,088$) mg/L.

Os resultados apresentados na Figura 5.12 confirmam que à medida que a $[H_2O_2]$ decai para < 5 mg/L, a concentração de Fe^{2+} aumentou progressivamente em meio aquoso. Pesquisas anteriores também relataram este mecanismo de aumento da concentração de íons ferrosos. Segundo Kallel et al. (2009), a geração de íons ferrosos continua mesmo após o esgotamento do H_2O_2 , formando coloração escura na solução aquosa durante a última etapa do processo Fenton.

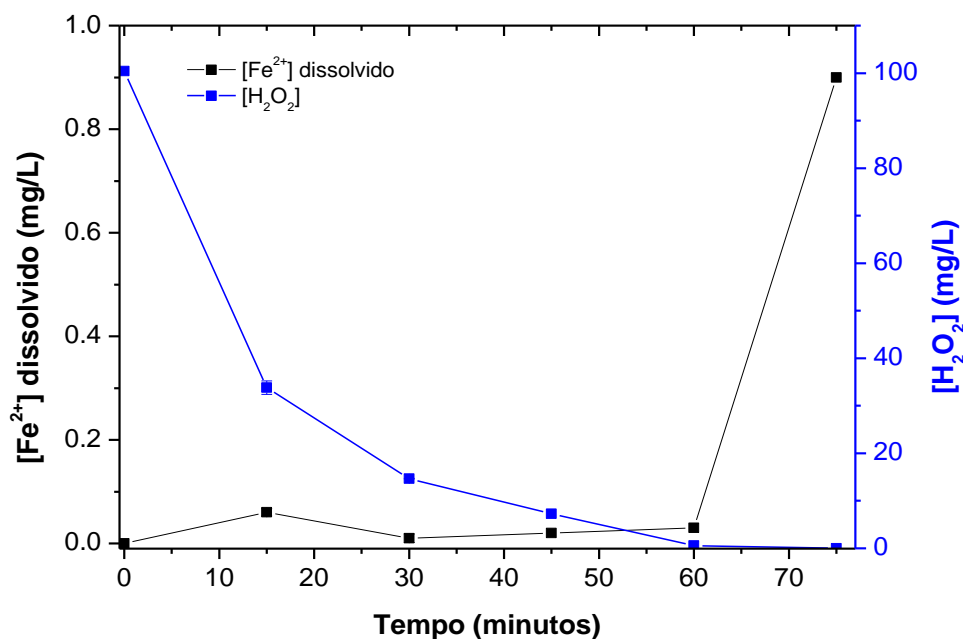


Figura 5.12 - Evolução da $[\text{Fe}^{2+}]$ formado em solução durante o processo FZV/ H_2O_2 a partir da redução da $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 4,5$, $\text{FZV} = 50 \text{ g/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\%$ de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD = $4,9 (\pm 0,088) \text{ mg/L}$.

Após a concentração de H_2O_2 alcançar $< 5 \text{ mg/L}$, a possibilidade de degradação da MON via oxidação foi considerada cessada (Figura 5.13). Observou-se ao término do experimento (75 minutos de tempo reacional) que, com o esgotamento do H_2O_2 , as remoções de COD foram nulas, apesar do processo Fenton apresentar possíveis reações como coagulação e adsorção química, em consequência das espécies de ferro formadas em meio aquoso (Chakinala et al., 2007) (Kallel et al., 2009) (Fu et al., 2014b) (Chen et al., 2018). Ao tratar águas naturais subterrâneas para remoção de MON via processo Fenton, os autores Molnar et al. (2011) também relataram que após a reação oxidativa, possíveis reduções adicionais nos valores de COD e UV_{254} não foram observadas.

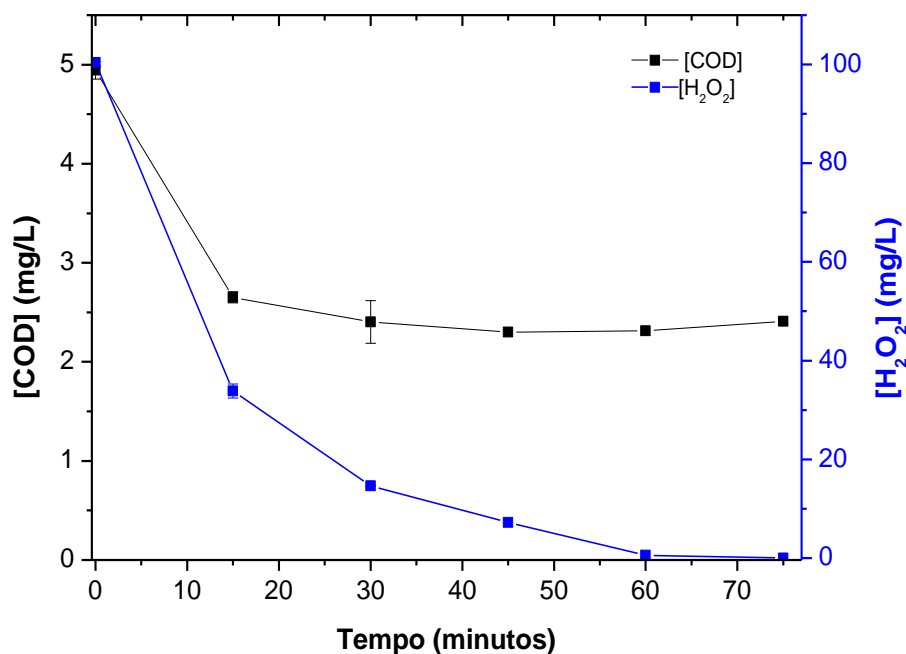


Figura 5.13 - Decaimento da [H₂O₂] versus decaimento da [COD] durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50g/L; [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088) mg/L.

A respeito do decaimento acelerado do H₂O₂ principalmente nos primeiros 30 minutos de reação, este pode ser devido à formação de íons ferrosos a partir da oxidação do FZV, os quais catalisam a decomposição do H₂O₂, produzindo radicais como o $\cdot\text{OH}$. Além disso, o H₂O₂ pode reagir com outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes em meio aquoso (Lamsal et al., 2011). A Tabela 5.2 apresenta a presença de determinados elementos inorgânicos em amostras da água de estudo.

Além disso, o H₂O₂ pode também estar envolvido em outras reações paralelas em águas naturais, como sua decomposição através da ação da enzima catalase (George, 1947) (Dos Santos e Teixeira, 2018).

Tabela 5.2 – Concentração média de Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg) em amostras de água do Regent's Park coletadas nos meses de Setembro e Outubro (2018) (n= 6).

Elemento	Concentração média (mg/L)
Ca	45,4 ± 4,95
K	11,92 ± 1,22
Mg	15,45 ± 0,84

Os resultados mostrados na Figura 5.14 são referentes à dosagem de H_2O_2 de 0% a 400% de excesso, ressaltando que 100% de excesso é o valor considerado como nível máximo no planejamento fatorial deste estudo; assim, os resultados acima de 100% de excesso são complementares. Os dados indicam uma melhoria na remoção de COD até o alcance de 100% de excesso da dosagem estequiométrica de H_2O_2 , não apresentando maiores remoções a partir de tal dosagem, confirmando o excesso de 100% como a dosagem ótima.

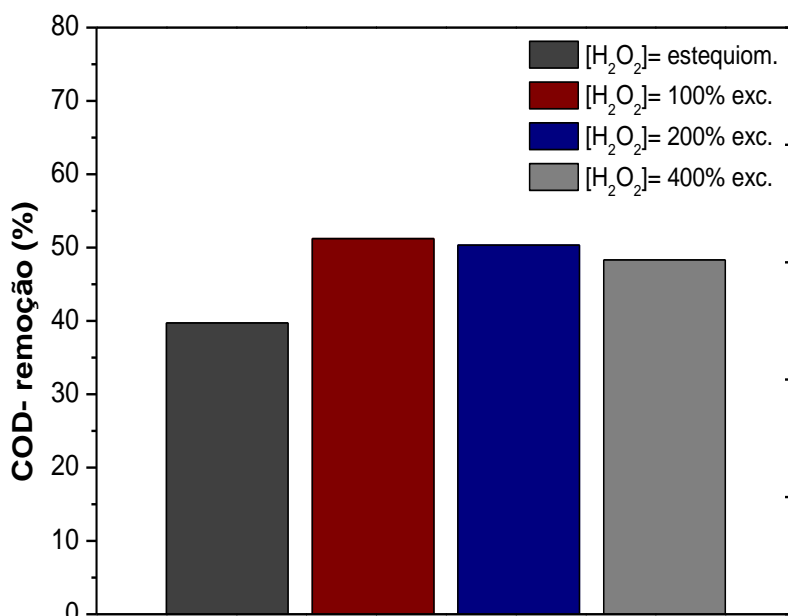


Figura 5.14 - Eficiência na remoção de COD a partir de diferentes dosagens de H_2O_2 aplicadas ao processo FZV/ H_2O_2 . Condições experimentais: $pH_0 = 4.5$, FZV= 50g/L e Dosagem de H_2O_2 = estequiométrica, 100%, 200% e 400% de excesso da dose estequiométrica. Concentração inicial de COD= 5,05 ($\pm 0,01$), 4,9 ($\pm 0,088$), 4,81 ($\pm 0,1$) e 3,73 ($\pm 0,153$) mg/L para 0%, 100%, 200% e 400% de excesso da dosagem estequiométrica de H_2O_2 , respectivamente.

De acordo com a Equação (25), espera-se um aumento na concentração de $\cdot\text{OH}$ à medida que há um aumento na dosagem de H_2O_2 , fornecendo ao processo melhores taxas de oxidação da MON. Entretanto, acima do limite de dosagem, reações paralelas à formação do radical $\cdot\text{OH}$ podem ocorrer, onde o $\cdot\text{OH}$ reage com o H_2O_2 em excesso, produzindo por exemplo o radical $\text{HO}_2\cdot$ (hidroperóxil) (Equação (27)), o qual é menos reativo que o $\cdot\text{OH}$ (Wu et al., 2018).



Em recente estudo, a eficiência do processo Fenton foi investigada para remoção de COD, apresentando remoção de 53% ao aumentar a dosagem de H_2O_2 (faixa de pH 2 - 4) (Cheng et al., 2018). Entretanto, os resultados obtidos são referentes à aplicação do processo após o tratamento convencional de uma estação de tratamento de águas residuais, como uma etapa terciária. Moncayo-Lasso et al. (2012) estudaram a remoção de AH presente em águas naturais através do POA foto-Fenton, reportando eficiência de 55% de remoção de COD após 3 horas de tratamento em pH 6,5. Porém, tais amostras foram submetidas a um sistema de filtração prévia ao tratamento foto-Fenton investigado. Diferente de tais estudos, os resultados de remoção de COD do presente trabalho são referentes à água natural submetida ao processo FZV/ H_2O_2 sem tratamentos prévios, apresentando similares taxas de remoção.

Foi observado que o reagente H_2O_2 apresenta importante efeito sobre a formação dos íons ferrosos e conseqüentemente na formação dos radicais $\cdot\text{OH}$, os quais favorecem a remoção de COD e UV_{254} .

Os melhores resultados obtidos foram a partir de 100% de excesso da dosagem estequiométrica de H_2O_2 , indicando assim que a remoção da MON é dependente da dosagem inicial de H_2O_2 sobre o sistema FZV/ H_2O_2 .

5.4 Efeito do FZV

Experimentos FZV/H₂O₂ foram conduzidos em valores fixos de pH (4,5) e H₂O₂ (100% de excesso da dosagem estequiométrica), variando-se as quantidades de FZV em 25g/L e 50 g/L. A remoção de COD variou de acordo com as quantidades de FZV aplicadas ao processo, como apresentado na Figura 5.15.

Sabe-se que uma importante função do ferro no processo FZV/H₂O₂ é que seus produtos de corrosão liberados para a solução podem reagir com o H₂O₂, formando conseqüentemente radicais com potencial oxidativo, como por exemplo, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), e hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), favorecendo a oxidação da matéria orgânica (Kallel et al., 2009). Os resultados da Figura 5.15 mostram que uma maior quantidade de FZV (50 g/L) aplicada ao processo apresentou melhor remoção de COD. Ao aumentar a quantidade de FZV de 25 para 50 g/L, o efeito de mineralização aumentou de 42% para 51%, para amostras de COD₀= 5,7 ($\pm 0,214$) e 4,9 ($\pm 0,088$) mg/L, respectivamente.

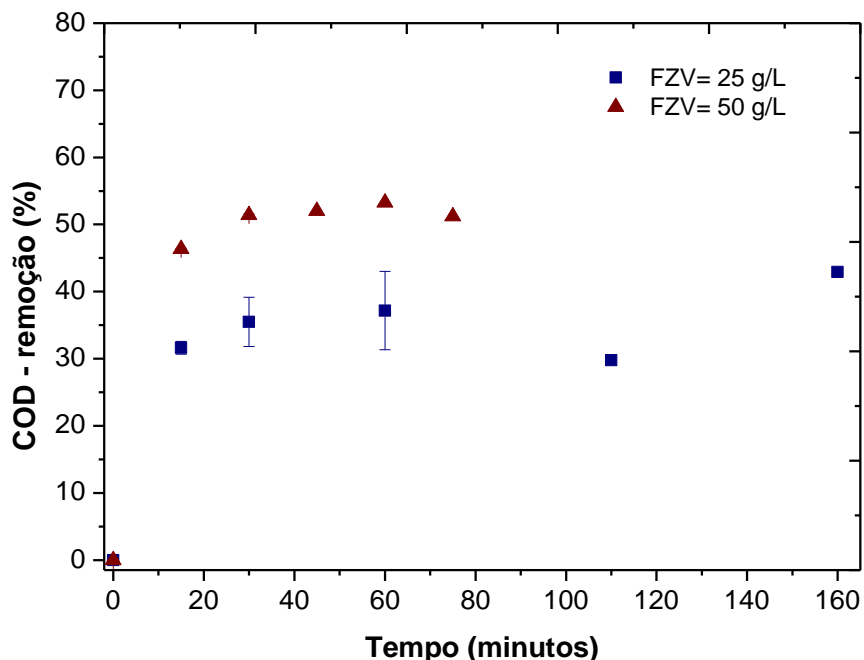


Figura 5.15 - Remoção de COD durante a reação FZV/H₂O₂ a partir de diferentes quantidades de FZV (25 e 50 g/L). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 4,5; FZV= 25 e 50 g/L. Concentração inicial de COD = 5,7 ($\pm 0,214$) e 4,9 ($\pm 0,088$) mg/L para 25 e 50 g/L de FZV, respectivamente.

É possível observar na Figura 5.16 que ao aplicar 25 g/L de FZV, a velocidade da reação FZV/H₂O₂ ocorreu de forma mais lenta, demandando de maior tempo (minutos) para consumir o H₂O₂ e assim considerar o término da reação (a equação da velocidade inicial utilizada neste estudo está detalhada em Apêndices). Assim, foi verificado uma maior velocidade inicial de consumo de H₂O₂ na condição de 50 g/L FZV do que em 25 g/L. A adição de 50 g/L de FZV forneceu ao processo maiores concentrações de Fe²⁺, principalmente durante os primeiros minutos de reação, com 0,05 mg/L e 0,12 mg/L para FZV= 25 g/L e FZV= 50 g/L, respectivamente (em 1 minuto de reação). De fato, o Fe²⁺ desempenha um papel significativo no início da decomposição do H₂O₂ para gerar os radicais ·OH. Quando a concentração inicial dos íons ferrosos aumenta, o efeito catalítico também aumenta proporcionalmente (até certo ponto) (Zhong et al., 2018), o que justifica o maior consumo de H₂O₂ e conseqüentemente, as maiores taxas de remoção de COD.

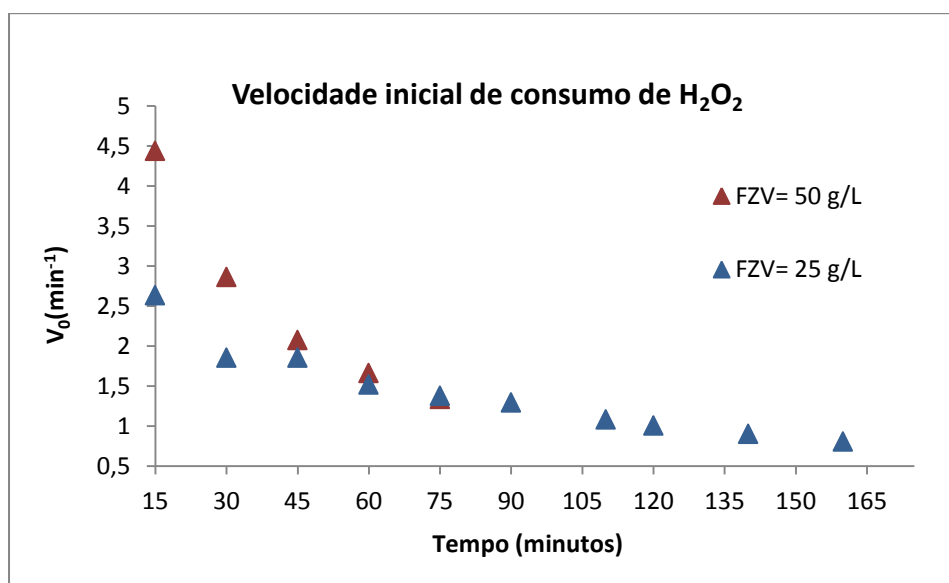


Figura 5.16 - Velocidade inicial de consumo de H₂O₂ a partir de diferentes quantidades de FZV aplicadas inicialmente ao sistema FZV/H₂O₂. Condições experimentais: [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 4,5; FZV= 25 e 50 g/L. Concentração inicial de COD = 5,7 (±0,214) e 4,9 (±0,088) mg/L para 25 e 50 g/L de FZV, respectivamente.

Além do efeito sobre a remoção de COD a partir da variação de FZV, a Figura 5.17 apresenta os resultados de remoção de COD a partir de diferentes

concentrações iniciais de $SUVA_{254}$. Apesar das mesmas condições operacionais (pH, FZV, dosagem de H_2O_2), é possível observar principalmente para os experimentos de 25 g/L de FZV que amostras com maior valor inicial de SUVA apresentam melhor remoção de COD. Esta relação é provavelmente devido às diferentes estruturas aromáticas da MON, o que pode influenciar na atuação do processo oxidativo FZV/ H_2O_2 . Segundo Parsons et al. (2004), apesar de variações na correlação entre os valores SUVA e as taxas de remoção da MON, estudos têm identificado que quanto maior o valor inicial de SUVA (maior conteúdo hidrofóbico), maiores taxas de remoção da MON são alcançadas e o oposto efeito nas taxas de remoção pode ser observado para as frações de menor SUVA (maior conteúdo hidrofílico).

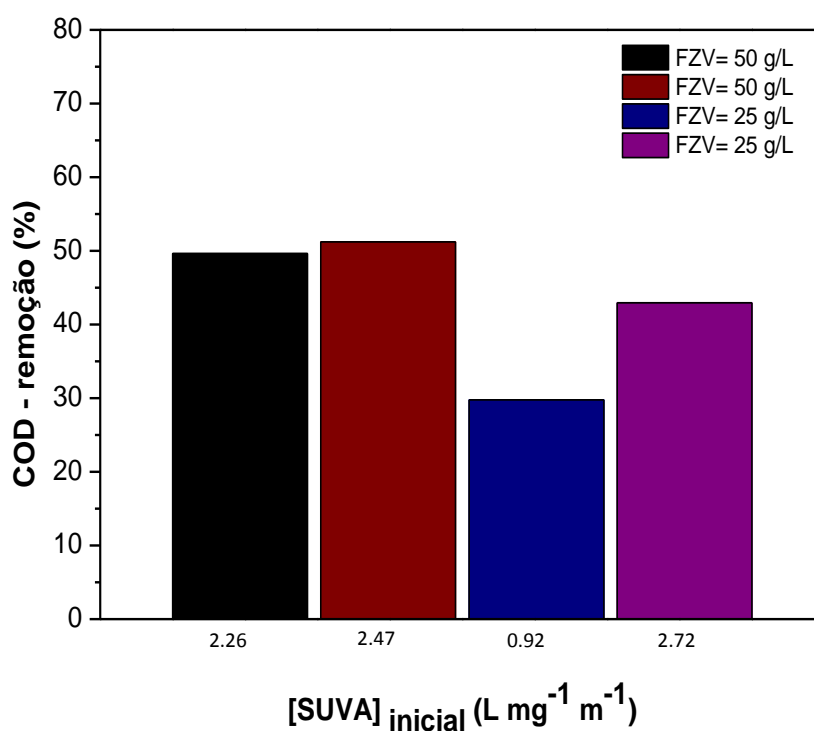


Figura 5.17 - Remoção de COD durante a reação FZV/ H_2O_2 a partir de diferentes quantidades de FZV (25 e 50 g/L) e valores iniciais de SUVA. Condições experimentais: $[H_2O_2]_0 = 100\%$ de excesso da dosagem estequiométrica; $pH_0 = 4,5$; FZV = 25 e 50 g/L.

A respeito das quantidades de FZV aplicadas ao processo FZV/H₂O₂ (pH₀ 4,5) em água natural, conclui-se que águas tratadas com 50 g/L FZV apresentaram maior mineralização da matéria orgânica dissolvida em comparação a 25 g/L FZV (independente das concentrações iniciais de SUVA₂₅₄).

Resultados sobre o efeito estatístico de maiores quantidades de FZV sobre o processo FZV/H₂O₂ serão discutidos na Seção 5.9.

5.5 Efeito do pH inicial

A influência do pH inicial no processo FZV/H₂O₂ aplicado em água natural (lago do Regent's Park) foi inicialmente investigada na faixa de 4,5 – 6,5.

Os resultados apresentados na Figura 5.18 confirmam a redução de remoção do COD à medida que o pH inicial do sistema é elevado, com 51% (concentração inicial de COD 4,9 ±0,088 mg/L), 30% (concentração inicial de COD 5,8 ±0,113 mg/L) e 8% (concentração inicial de COD 3,4 ±0,41 mg/L) para pH inicial 4,5, 5,5 e 6,5, respectivamente. Como já relatado na literatura (Molnar et al., 2011) (Jung et al., 2013) (Santos-Juanes et al., 2019), à medida que o pH da solução aumenta, a eficiência de remoção de COD e UV₂₅₄ diminui devido a formação de precipitados de Fe, o que reduz a taxa de produção do radical [•]OH, sendo prejudicial à função do processo Fenton.

Anteriores investigações sobre a remoção de AH através do processo Fenton (Jung et al., 2013) também verificaram uma melhor eficiência do processo à medida que o pH inicial era reduzido, relatando um decaimento na remoção de AH em pH 5 – 7. Kim et al. (2013) também reportaram maior cinética de degradação de AH em menores valores de pH. Observa-se assim que a reação FZV/H₂O₂ é favorecida em faixa de pH ácido e interrompida ou a velocidade

retardada quando a solução se aproxima a valores de pH neutros (Santos-Juanes et al., 2019).

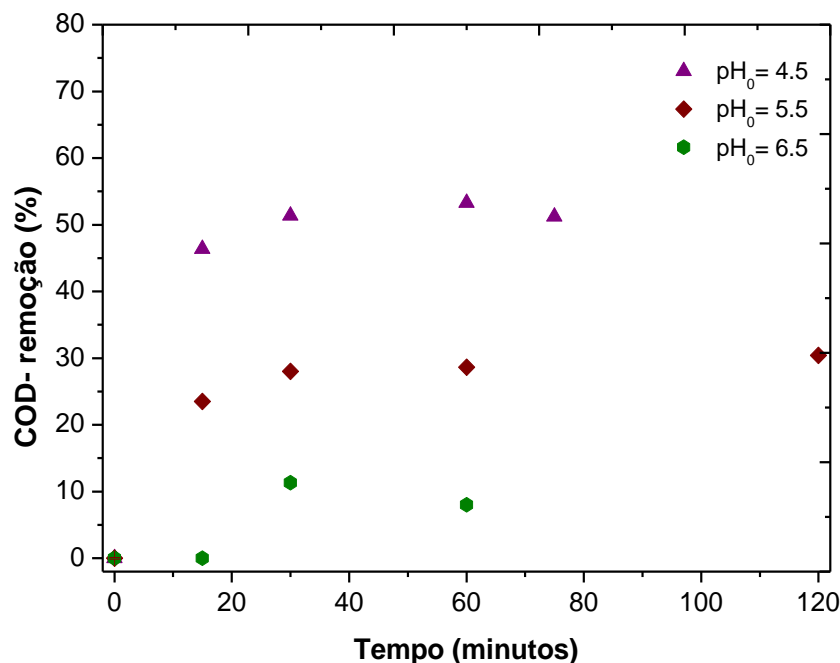


Figura 5.18 - Evolução na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) ao variar o pH inicial do sistema FZV/H₂O₂ aplicado em água natural. Condições experimentais: pH₀= 4,5 e 6,5: FZV= 50g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.; pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição do ponto central do planejamento estatístico). Concentração inicial de COD= 4,9 (±0,088), 5,8 (±0,113) e 3,4 (±0,41) mg/L para solução em pH₀ 4,5, 5,5 e 6,5, respectivamente.

Ainda sobre a influência das espécies de ferro neste sistema, é importante destacar que devido ao FZV aplicado neste estudo estar sob a forma sólida (área de superfície= 2,56 cm²), supõe-se que em pH elevado há a formação de precipitados de hidróxido de ferro, os quais podem eventualmente formar uma camada superficial sobre o FZV, inibindo sua posterior dissolução, limitando assim o transporte de massa no processo (Dong et al., 2010). Desta forma, em condições de elevado pH a produção de Fe²⁺ diminui e a produção de complexos de ferro inclusive na superfície do FZV aumenta, inibindo ou retardando a velocidade do processo (Chakinala et al., 2007) (Wu et al., 2018).

Também se deve ponderar que a redução cinética do processo FZV/H₂O₂ em pH mais elevado pode ser inferida à lenta reciclagem de Fe³⁺ em Fe²⁺

(Equação (28)). Como resultado, o Fe^{3+} pode favorecer a produção de radicais com menor potencial oxidativo, conforme discutido em seções anteriores.



A Figura 5.19 mostra o comportamento do pH no decorrer do processo FZV/ H_2O_2 . O pH das soluções estudadas aumenta durante o processo de reação, o que também pode influenciar a formação de hidróxidos de ferro. Este aumento pode ser devido ao consumo de H^+ no meio aquoso e formação de OH^- (Santos-Juanes et al., 2019), um dos estágios de formação de radicais $\cdot\text{OH}$ (Shen et al., 2013), como indicado nas Equações (29) e (30)).



Este aumento contínuo do pH durante o processo foi observado tanto em amostras de água natural como em soluções de AH comercial (Figura 5.19). Porém, o comportamento do pH em água natural apresentou maior elevação em relação à solução comercial. A partir de tais resultados, pode-se sugerir que essa maior elevação é também em decorrência da maior alcalinidade da água natural em comparação a solução comercial de AH, contribuindo para o aumento do pH a seus valores iniciais naturais. Este processo é devido à reação tampão, onde o equilíbrio químico do sistema é novamente atingido, processo este típico de águas naturais.

A elevação do pH no decorrer do processo FZV/ H_2O_2 também já foi reportada por Li et al. (2017). Ao acompanhar o pH da solução do sistema FZV/ H_2O_2 em solução contendo p-nitrofenol, os autores também observaram que o pH do efluente aumentou de 5,1 para 6,4 após 20 minutos de tratamento, devido ao consumo de H^+ pela corrosão do FZV.

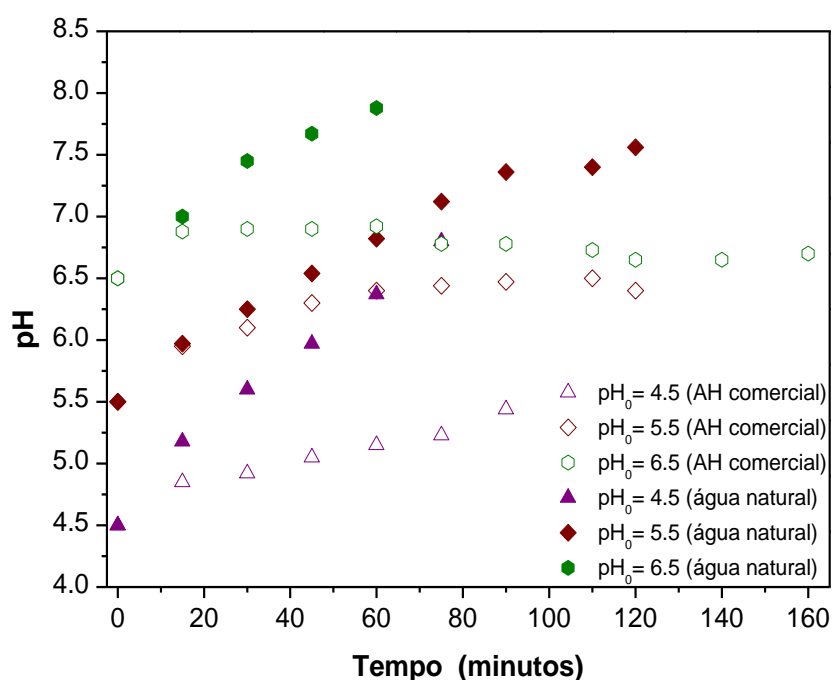


Figura 5.19 - Comportamento do pH em solução de ácido húmico comercial e em água natural durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5 e 6,5: FZV= 50g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição do ponto central do planejamento estatístico).

É importante ressaltar que um dos fatores que dificultam a aplicabilidade do processo Fenton convencional é a necessidade de um ajuste de pH subsequente para as etapas convencionais de tratamento, o que faz com que os custos do processo aumentem (Fischbacher et al., 2017). Assim, na reação FZV/H₂O₂, o aumento do pH ao longo do tempo de reação é interessante do ponto de vista de sua aplicabilidade como um estágio de pré-oxidação ao início das etapas de tratamento convencional, como por exemplo, no método de coagulação, o qual geralmente necessita de pH próximo a faixa neutra (Valdivia-Garcia et al., 2016).

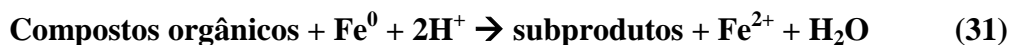
Nesta seção foi verificado que a eficiência de remoção de UV₂₅₄ é dependente do pH inicial do processo FZV/H₂O₂, obtendo-se melhor remoção em pH 4,5, corroborando estudos anteriores.

Foi observado também que o processo FZV/H₂O₂ caso aplicado como etapa prévia de oxidação, pode apresentar a vantagem de requerer menores dosagens de reagentes químicos necessários a correção do pH para as etapas posteriores de tratamento nas ETAs.

5.6 Efeito Sinérgico do Processo FZV/H₂O₂

Para verificar a sinergia entre FZV e H₂O₂, foram realizados experimentos a partir de diferentes tratamentos: apenas H₂O₂ (experimento controle), apenas FZV (experimento controle) e FZV/H₂O₂. As condições do ponto central do planejamento estatístico foram utilizadas para estes experimentos (pH₀= 5,5, FZV= 37,5 [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica) no tratamento da água natural (Regent's Park).

Na Figuras 5.20 e 5.21 observa-se um acréscimo da absorvância em 254 nm da solução em tratamento apenas com FZV. Este aumento é devido provavelmente ao lançamento de íons ferrosos, principalmente durante os primeiros 30 minutos de reação. Esta formação de Fe²⁺ é justificada pelo pH inicial do meio (ligeiramente ácido, 5,5) (Eq. (31)) e à oxidação do FZV pelo oxigênio dissolvido em meio aquoso através de transferência atmosférica (Eq. (32)). Após os 30 minutos reacionais, um progressivo aumento de remoção COD foi verificado, ao passo de uma significativa redução de [Fe²⁺] dissolvido em solução, concomitante à redução da absorvância em UV₂₅₄. Este decréscimo na [Fe²⁺] pode ser devido ao aumento de hidróxidos em solução, decorrente do aumento do pH do meio (Eq. 33)) (Dong et al., 2010).



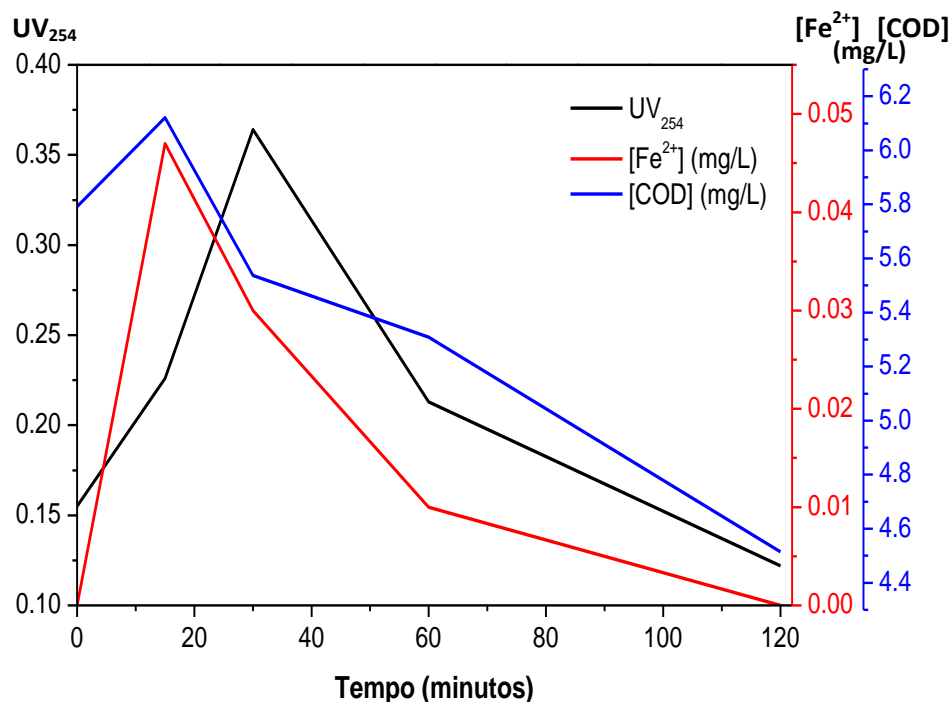


Figura 5.20 - Variação dos parâmetros UV₂₅₄, COD (mg/L) e Fe²⁺ (mg/L) durante experimento com aplicação de apenas FZV (controle). Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica. Concentração inicial de COD= 5,79 (±0,311).

A Figura 5.21 indica a remoção de UV₂₅₄ a partir dos processos FZV/H₂O₂, FZV (experimento controle) e H₂O₂ (experimento controle). Observa-se a sinergia do processo FZV/H₂O₂ durante os 120 minutos de reação, alcançando 68% de remoção de UV₂₅₄. A aplicação apenas do oxidante (H₂O₂) na água não apresentou remoção de UV₂₅₄ até os 120 minutos observados. Estudos já reportaram que o impacto do H₂O₂ sozinho na degradação da MON não tem apresentado resultados significativos (Lamsal et al., 2011).

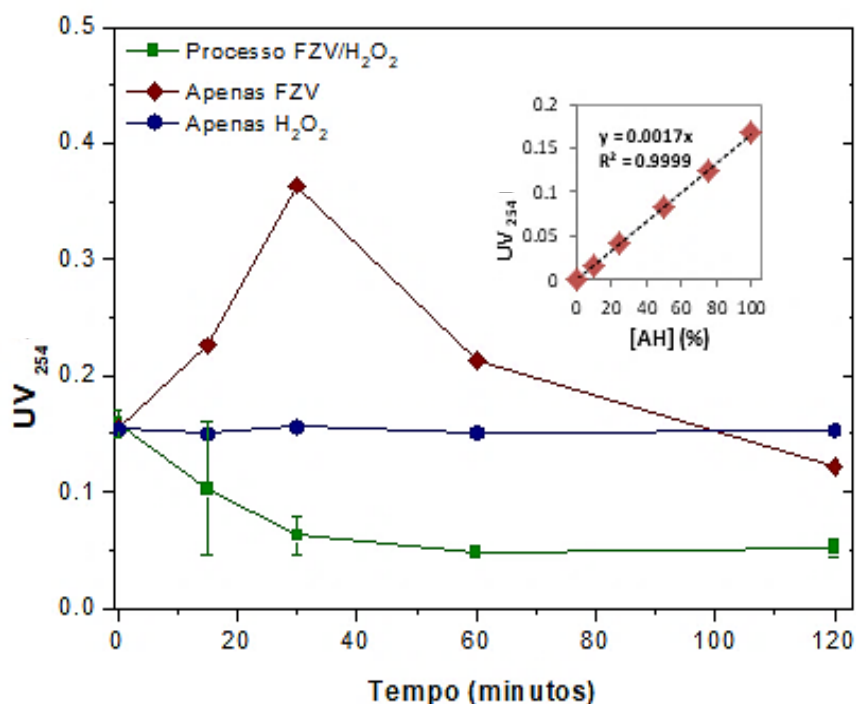


Figura 5.21 - Efeito sinérgico do processo FZV/H₂O₂ na remoção de UV₂₅₄. Gráfico à direita superior refere-se à curva de calibração para água natural obtida em UV₂₅₄. Condições experimentais: H₂O₂ = 50% do excesso de quantidade estequiométrica, pH₀ = 5,5, FZV= 37,5 g/L. Concentração inicial de COD= 5,8 (±0,113), 5,9 (±0,111) e 5,79 (±0,311) para processo FZV/H₂O₂, H₂O₂ (controle) e FZV (controle), respectivamente.

Na Figura 5.22, observa-se que nos primeiros 30 minutos de reação, a percentagem de degradação de COD foi de 5% ao adicionar apenas FZV à solução. Esse resultado pode ser justificado de acordo com estudos anteriores, à ação do ferro metálico como um redutor moderadamente forte, apresentando um potencial padrão em temperatura ambiente de -0.44V (Fu et al., 2014b), favorecendo a remoção de compostos orgânicos. Seu processo de redução pode requerer que o poluente seja colocado próximo à vizinhança da superfície do ferro. O poluente pode também ser reduzido após o transporte de elétrons do núcleo para a superfície do FZV (Roca, 2012) (Santos-Juanes et al., 2019).

Enquanto o experimento apenas com FZV alcançava 5% de remoção de COD, o processo FZV/H₂O₂ alcançou 28%. Aos 120 minutos, o processo apenas com FZV, apresentou uma crescente remoção de COD, alcançando 20%. No mesmo tempo reacional (120 minutos), o processo FZV/H₂O₂ atingiu 30% de remoção.

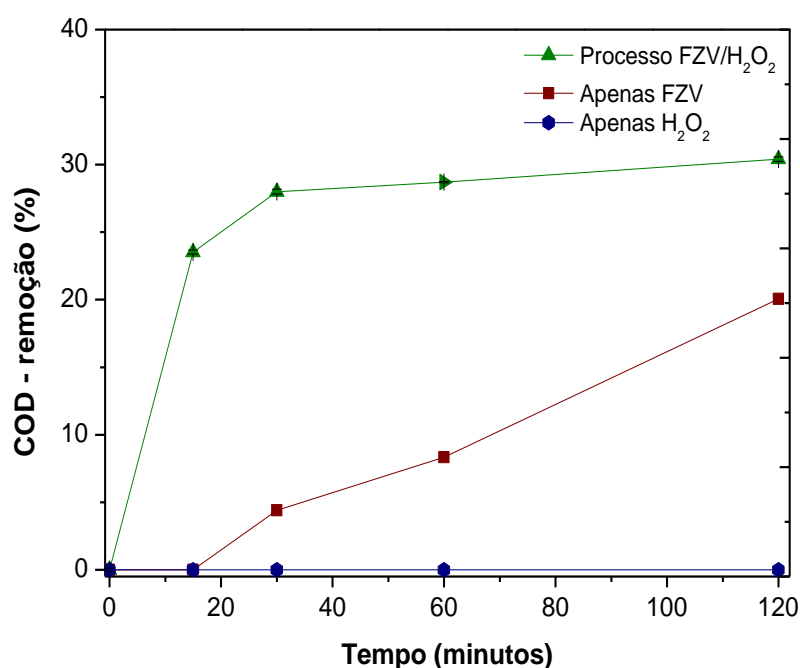


Figura 5.22 - Efeito sinérgico do processo FZV/H₂O₂ na remoção de COD. Condições experimentais: H₂O₂ = 50% do excesso de quantidade estequiométrica, pH₀ = 5.5, FZV= 37.5 g/L. Concentração inicial de COD= 5,8 (±0,113), 5,9 (±0,111) e 5,79 (±0,311) para processo FZV/H₂O₂, H₂O₂ (controle) e FZV (controle), respectivamente.

Os resultados de COD assim como os discutidos para UV₂₅₄, sugerem que a crescente taxa de remoção do processo utilizando apenas FZV (principalmente a partir de 30 minutos) é devido à formação de hidróxidos de ferro em solução, o que colabora para tais remoções através do processo de precipitação (Kallel et al., 2009) (Li et al., 2017), além da etapa de redução discutida anteriormente. A Figura 5.23 confirma a redução de [Fe²⁺] dissolvido após os 30 minutos de reação.

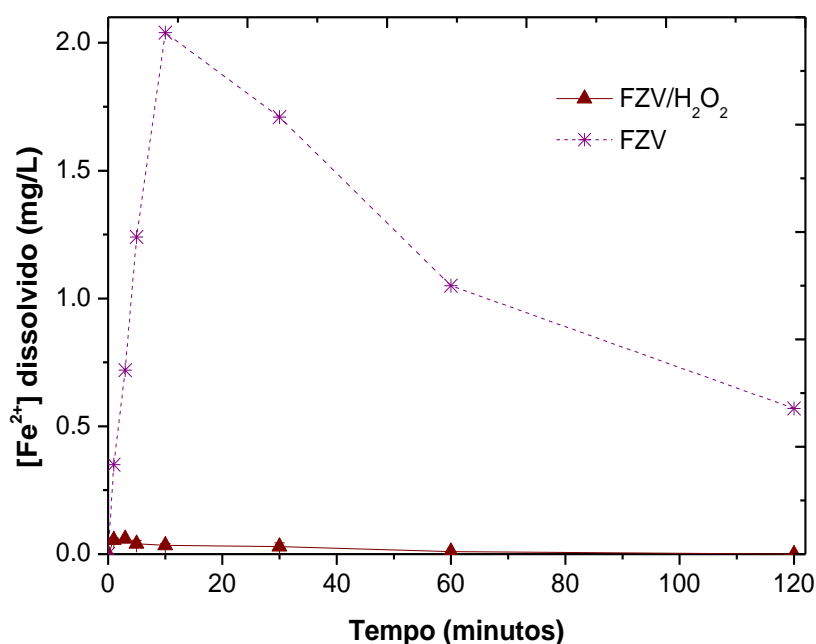


Figura 5.23 - Evolução da concentração de Fe^{2+} dissolvido durante os processos FZV/ H_2O_2 e FZV. Condições experimentais: $\text{H}_2\text{O}_2 = 50\%$ do excesso de quantidade estequiométrica, $\text{pH}_0 = 5,5$, $\text{FZV} = 37,5 \text{ g/L}$, $t = 120 \text{ min}$. Concentração inicial de COD = $5,8 (\pm 0,113)$, e $5,79 (\pm 0,311)$ para processo FZV/ H_2O_2 , e FZV (controle), respectivamente.

Os resultados mostram maior eficiência do processo FZV/ H_2O_2 principalmente durante os primeiros 30 min de tratamento, ao passo que apenas utilizando FZV, a cinética de redução/precipitação da matéria orgânica foi mais lenta, visto que a produção de radicais com alto potencial oxidativo, como o $\cdot\text{OH}$ não ocorre (Shen et al., 2010) (Santos-Juanes et al., 2019). Assim, a remoção de UV_{254} e COD aumentou ao combinar em solução os reagentes H_2O_2 e FZV, favorecendo a degradação da MON durante reação desta com o radical $\cdot\text{OH}$ produzido pela sinergia de ambos os reagentes (Lamsal et al., 2011) (Wu et al., 2011) (Zhong et al., 2018).

A Figura 5.24 mostra amostras do lago do Regent's Park antes e após o tratamento FZV/ H_2O_2 sob as condições de $\text{pH}_0 = 5,5$, $\text{FZV} = 37,5$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50\%$ de excesso da dosagem estequiométrica.



Figura 5.24 – Água do Regent's Park (a) antes e (b) após o tratamento FZV/H₂O₂. Ambas as amostras foram filtradas em filtro membrana 0,45 µm. Condições experimentais: pH₀= 5,5, FZV= 37,5 e [H₂O₂]₀= 50 % de excesso da dosagem estequiométrica.

A partir dos dados discutidos nesta seção, é possível concluir que o efeito sinérgico atua no sistema FZV/H₂O₂ com remoção de 30% de COD e 68% de UV₂₅₄ sob as condições de pH₀= 5,5, FZV= 37,5 e [H₂O₂]₀= 50 % de excesso da dosagem estequiométrica.

Tais resultados referentes às condições do ponto central do planejamento estatístico não apresentaram diferença a nível significativo (valor-*p*< 0,05) entre os experimentos realizados em triplicata, cujo valor-*p*= 0,3103 (ANOVA).

5.7 Impacto da oxidação avançada FZV/H₂O₂ no COD, UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄

Além da determinação das concentrações de COD e UV₂₅₄ como fonte de investigação de eficiência do processo FZV/H₂O₂, a estrutura aromática do ácido húmico foi determinada pelo indicador SUVA₂₅₄ (absorbância UV específica em 254 nm) devido às relações com as propriedades aromáticas e ligações duplas conjugadas insaturadas das substâncias húmicas (Rodríguez et al., 2015) (Wang et

al., 2016) (Gümüs et al., 2017) (Zhong et al., 2018). SUVA é definido como a absorvância de UV de uma determinada amostra em 254 nm dividida pela concentração de COD da solução (expressa em $\text{m}^{-1} \text{L}/\text{mg C}$) e pode ser usada para descrever a composição da água em termos de hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade (Parsons et al., 2004).

Resultados de decaimento UV_{254} e SUVA_{254} no decorrer do tratamento FZV/ H_2O_2 foram utilizados como indicadores de compostos com estrutura aromática (Zhong et al., 2018), ambos apresentados na Figura 5.25 (dosagem inicial de H_2O_2 de 100% de excesso, quantidade de FZV 50 g/L e pH inicial 4,5). Aos 60 minutos de reação observou-se uma progressiva redução tanto nos valores de UV_{254} quanto de SUVA_{254} . Estes resultados indicam possíveis alterações na estrutura do AH, como a redução de cor e perda de estruturas aromáticas e ligações duplas conjugadas (Sarathy e Mohseni, 2010) (Lamsal et al., 2011) (Zhong et al., 2018) decorrente da ação oxidativa do processo FZV/ H_2O_2 , visto que o conteúdo percentual de carbono hidrofóbico é reportado diminuir à medida que o valor de SUVA é reduzido (Li et al., 2014).

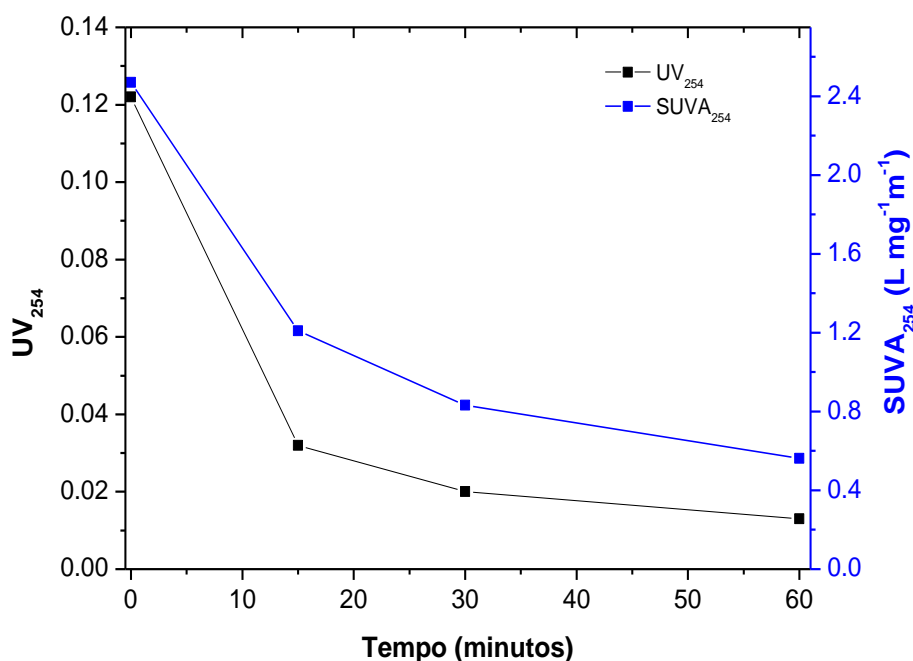


Figura 5.25 - Mudanças observadas na estrutura da MON a partir da determinação de UV_{254} e SUVA_{254} em água natural durante o tratamento FZV/ H_2O_2 . Concentração inicial de COD= 4,9 mg/L e SUVA_{254} = 2,4 ($\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$). Condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 100% de excesso da dosagem estequiométrica; quantidade de FZV= 50 g/L e pH_0 = 4,5.

De acordo com Wang et al. (2016) e Cui et al. (2019), a redução nos valores de $SUVA_{254}$ sugerem uma diminuição dos sítios de halogênio aromático, redução no tamanho molecular e destruição de grupos funcionais cromóforos durante o processo de degradação do AH. Zhong et al. (2018) avaliaram a degradação de AH (comercial) pelos sistemas UV, O_3 e O_3/UV , resultando na formação de compostos orgânicos mais polares, o que é refletido através do aumento das frações hidrofílicas. Os mesmos autores também identificaram os compostos carbonílicos como os subprodutos primários de degradação do AH.

Avaliações do processo Fenton Heterogêneo para remoção de corantes com elevado conteúdo de DQO relacionaram uma limitação de remoção do processo devido à ruptura das ligações dos grupos cromóforos, formando possíveis produtos intermediários de maior resistência ao ataque do $\cdot OH$ (Araújo, 2008). A respeito de tal resistência, podemos observar na Figura 5.24 que a partir de 15 minutos de reação a redução do SUVA torna-se mais lenta. Além da redução de concentração dos reagentes no decorrer do processo, isto pode ser também consequência de uma preferencial degradação das estruturas hidrofóbicas no decorrer dos primeiros minutos da reação FZV/ H_2O_2 , possibilitando a formação de intermediários menos hidrofóbicos ($SUVA < 1$), logo, com maiores frações hidrofílicas, as quais podem apresentar maior recalcitrância à subsequente degradação. Katsumata et al. (2008) reportaram que estes produtos intermediários são menos susceptíveis a ataques do radical $\cdot OH$, apresentando maior resistência à posterior mineralização.

Como indicado na Figura 5.26, o sistema FZV/ H_2O_2 avaliado neste estudo apresentou mineralização de carbono orgânico dissolvido a valores menores em comparação a redução de UV_{254} . Este resultado é devido à mineralização parcial da MON e maior formação de outros subprodutos intermediários. Assim, a água natural tratada demonstrou maior remoção de ligações aromáticas e ligações duplas conjugadas com menor taxa de mineralização da MON (Owen et al., 1995) (Lamsal et al., 2011) (Wu et al., 2011) (Gümüs et al., 2017).

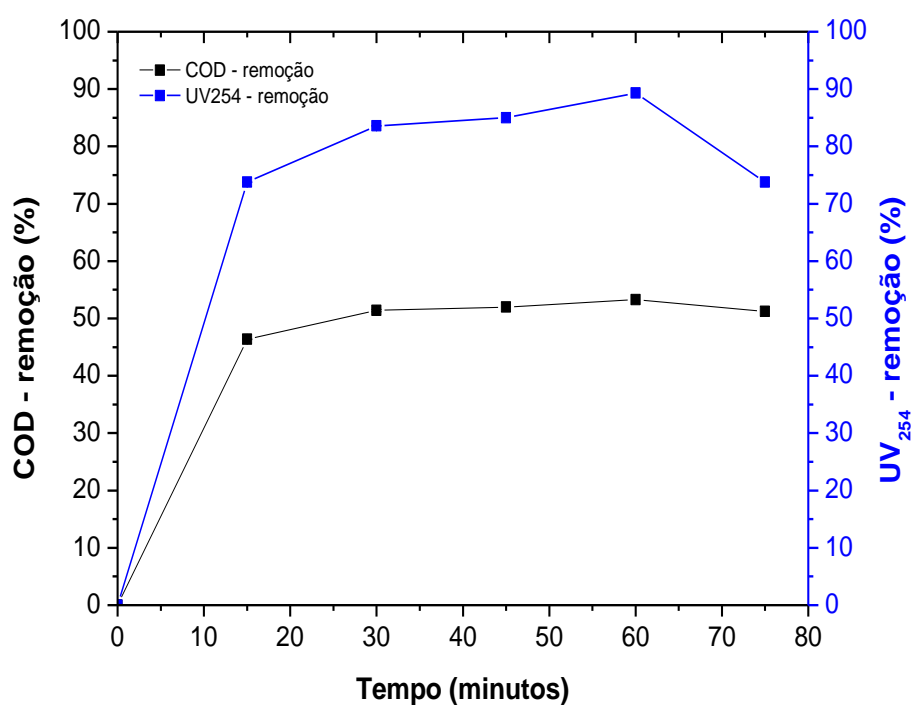


Figura 5.26 - Comparação da eficiência de remoção de COD e UV₂₅₄ através do processo FZV/H₂O₂ aplicado em água natural. Concentração inicial de COD= 4,9 mg/L e SUVA₂₅₄= 2,4 (L mg⁻¹ m⁻¹). Condições experimentais: [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; quantidade de FZV= 50 g/L e pH₀= 4,5.

Alguns autores ao investigar Processos Oxidativos Avançados (POAs) também já relataram que a MON é reduzida em maiores proporções quando medida em UV₂₅₄ do que em COD. Wu et al. (2011) ao aplicar o processo Fenton convencional para remoção de AH, verificaram ao término do processo que a eficiência de remoção em UV₂₅₄ foi quase 50% superior ao de COD. Sarathy e Mohseni (2010) relataram maior redução de UV₂₅₄ do que COD ao aplicar o processo H₂O₂/UV em amostras de água natural para remoção de AH. Segundo os autores, esta diferença nas taxas de degradação é devido a MON ser parcialmente oxidada a características menos aromáticas e hidrofóbicas, mas não totalmente mineralizada. Assim, a menor redução de COD em relação à UV₂₅₄ reflete o fato do ácido húmico não ser totalmente degradado diretamente em dióxido de carbono e água, mas através de uma série de intermediários, os quais são menos absorventes de UV-vis, principalmente UV₂₅₄ (Eggins et al., 1997) (Uyguner et al., 2005).

Nesta seção foi verificado que o POA FZV/H₂O₂ investigado em pH 4,5 apresentou resultados de maior redução da aromaticidade da MON em comparação à sua mineralização pelo POA FZV/H₂O₂. A parcial mineralização da MON e a maior redução de UV₂₅₄ possibilitou a formação de possíveis estruturas de menor aromaticidade (faixa de SUVA < 1) após o tratamento.

Tais resultados corroboram pesquisas anteriores (Eggins et al., 1996) (Katsumata et al., 2008) (Sarathy et al., 2010) (Moncayo-Lasso et al., 2012) (Li et al., 2014) (Cheng et al., 2018).

5.8 Influência da Variação Sazonal sobre os Parâmetros COD, UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄

Esta seção discute a ação da sazonalidade sobre a variação de COD, UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄ durante as estações do ano verão e outono, período de coleta das amostras de água no lago do Regent's Park. Os valores de tais parâmetros foram comparados a partir do mesmo ponto de coleta, com o objetivo de verificar a variabilidade temporal/sazonal sem levar em consideração a variabilidade espacial. A identificação do aumento ou redução dos valores COD e UV₂₅₄ no decorrer das mudanças sazonais auxilia na previsão de dosagens necessárias ao abatimento da MON e dos tipos de técnicas necessárias para tal.

A variação dos indicadores COD e UV₂₅₄ em águas naturais pode apresentar flutuações temporais e complexas em curto prazo, no decorrer de dias/semanas (Guilherme & Rodriguez, 2015). Tais variações podem influenciar na tomada de decisão sobre o tipo de tecnologia, demanda de reagentes químicos para o tratamento da água destinada a ETAs e a respectiva eficiência do tratamento (Brinkman & Hozalski 2011). Como exemplo, pode-se citar a dosagem de cloro, a qual conseqüentemente influenciará nas taxas de formação dos subprodutos de desinfecção (SPDs) (Guilherme & Rodriguez, 2015).

Durante os meses de Julho a Novembro de 2018, no mesmo ponto de coleta, a partir de coletas semanais (geralmente entre 08:00 – 11:00 h), a concentração inicial de COD e UV₂₅₄ da água natural variou na faixa de 2,6 – 7 (mg/L) e 0,033 – 0,184 (cm⁻¹), respectivamente, com menores concentrações durante o verão e maiores no outono. A Figura 5.27 apresenta os resultados de tais variações. A faixa de valores obtidos a partir das amostragens é reportada como típica de águas naturais de superfície (Luciani et al., 2008) (Sloboda et al., 2009) (Cunha et al., 2016) (Tungsudjawong et al., 2017) (Zhao et al., 2018).

Zhao et al. (2018) ao medirem as concentrações médias de COD em águas de rios que recebem maior ou menor carga de matéria orgânica, observaram uma tendência nas concentrações de COD similar a encontrada no presente trabalho: COD Outono > COD Verão > COD Inverno > COD Primavera. Este aumento na concentração de tais parâmetros durante o Outono pode ser atribuído à mobilização de carbono das camadas superiores do solo durante tempestades e devido a maiores taxas de queda das folhas, característica da estação (Brinkman & Hozalski, 2011).

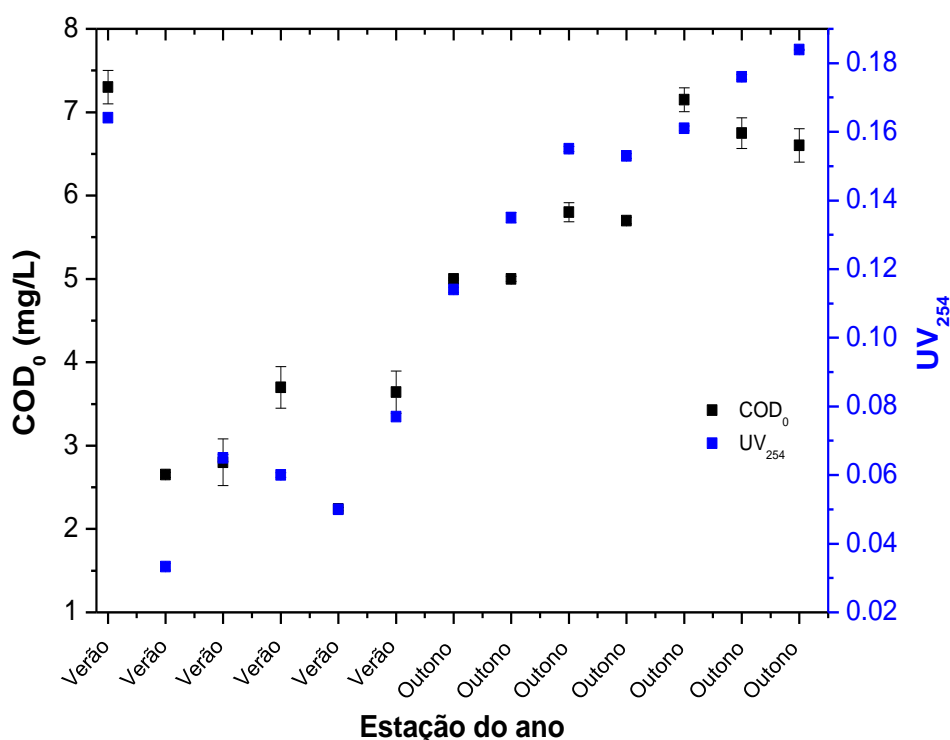


Figura 5-27 - Variação dos parâmetros COD e UV₂₅₄ em amostras de água natural coletadas no lago do Regent's Park no decorrer das estações do ano Verão e Outono.

Os resultados apresentados na Figura 5.27 mostraram uma tendência de aumento nos valores de COD e UV_{254} durante o Outono, com diferenças significativas entre as estações, com valor- $p=0,027$ e valor- $p=0,006$ para COD e UV_{254} , respectivamente (Teste t, $p < 0,05$). Observa-se também que os valores de UV_{254} apresentaram maior elevação. Este progressivo aumento pode estar relacionado à maior presença de estruturas aromáticas na MON durante esta estação do ano, logo, à maior concentração de substâncias húmicas, como o AH, provenientes de atividades biológicas sobre a vegetação (Sillanpää et al., 2017) (Dubowski et al., 2018). Os valores de $SUVA_{254}$ ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$) apresentados na Figura 5.28 confirmam esta observação. Como $SUVA_{254}$ indica a aromaticidade da MON, era esperado que ocorresse um aumento desta à medida que a disponibilidade de vegetação aumentasse durante o outono (Brinkman & Hozalski, 2011). A variação dos valores SUVA entre ambas as estações foi estatisticamente significativa, valor- $p=0,012$ (Teste t, $p < 0,05$), confirmando a influência da variação sazonal sobre os valores apresentados neste trabalho.

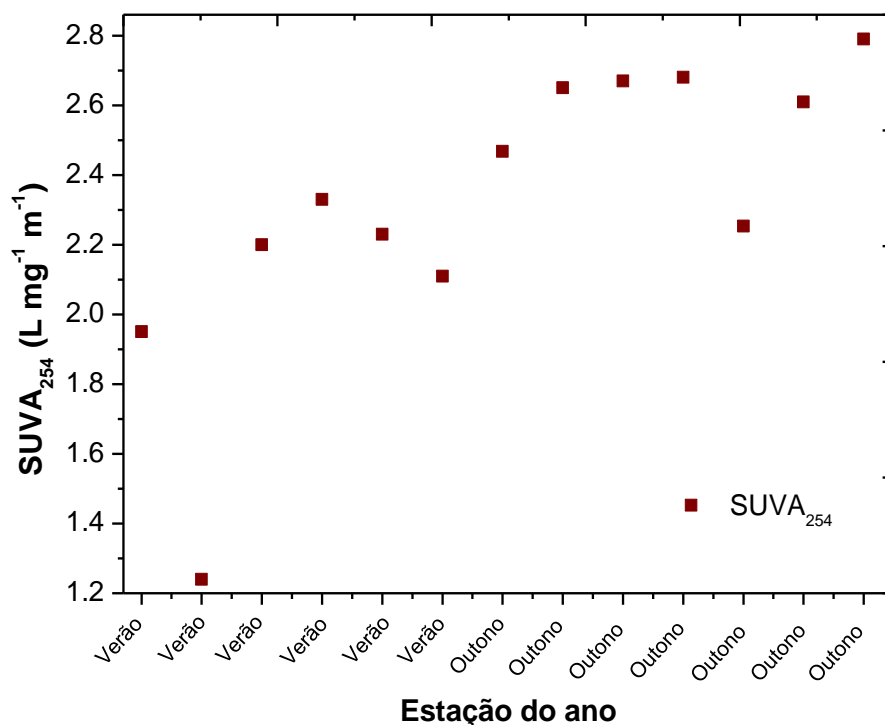


Figura 5.28 - Variação do parâmetro $SUVA_{254}$ em amostras de água natural (Regent's Park) durante as estações do ano Verão e Outono. A variação de SUVA permite compreender as oscilações de concentração da matéria orgânica dissolvida aromática em decorrência das estações.

Este maior grau de humificação da MON pode apresentar frações com maior quantidade de anéis aromáticos (Sloboda et al., 2009) e ligações duplas conjugadas, as quais são responsáveis pelos subprodutos de desinfecção (SPDs) formados durante a etapa de cloração nas ETAs (Li et al., 2014) (Dubowski et al., 2018). A partir de estudos de formação de THMs em ETAs (na Irlanda), verificou-se maior tendência de formação de estruturas húmicas na MON no final do Verão/Outono, justificado pelas maiores temperaturas e maiores cargas de vegetação neste período do ano, respectivamente (EPA, 2012).

Desta forma, variações na qualidade da água bruta representadas pela concentração e estrutura da MON, poderiam contribuir para o aumento ou redução dos níveis de SPDs em sistemas de tratamento de água antes da etapa de desinfecção (Guilherme & Rodriguez, 2015).

O maior valor de $SUVA_{254}$ foi obtido em amostras coletadas no Outono ($SUVA = 2,8 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), resultante de dia de maior precipitação de chuva entre as coletas, com $3,1 \text{ mm} \cdot \text{dia}^{-1}$, de acordo com dados da estação meteorológica local (World Weather on line, 2019). Segundo Tungsudjwong et al. (2017), maiores precipitações ocasionam o aumento de sólidos suspensos no corpo d'água receptor, causando alta carga de matéria orgânica e consequente aumento da concentração das substâncias húmicas. Para Valdivia-Gracia et al. (2016), a matéria orgânica presente na água bruta geralmente segue os níveis sazonais, inclusive de precipitação, com maiores valores medianos registrados no Verão e Outono, época típica de maior pluviosidade.

Entretanto, durante as coletas de Verão devido a escassez de chuvas, não foram verificadas precipitações nos dias das amostragens, com exceção de uma, cujo volume detectado foi baixo ($0,05 \text{ mm} \cdot \text{dia}^{-1}$) (World Weather on line, 2019), com valor $SUVA$ inicial = $1,24 \text{ (L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$, o menor observado durante as coletas, como indicado na Figura 5.28. Os demais valores $SUVA_{254}$ obtidos durante o Verão foram superiores ao do dia de precipitação, e mais constantes, podendo ser relacionados à maior taxa de evaporação da água natural, além do aumento da atividade microbiana devido às maiores temperaturas desta época do ano (Valdivia-Gracia et al., 2016). Durante as coletas de Outono, foram observados maiores episódios de chuva ($n = 4$) e maior faixa de precipitação ($1,3 -$

3 mm.dia⁻¹) em relação ao Verão, o que pode ser somado a maior disponibilidade de vegetação autóctone neste período do ano para o progressivo aumento de aromaticidade da MON.

Sabe-se que a aromaticidade da MON pode estar correlacionada a maior formação de THMs (Campos et al., 2007) (Valdivia-Gracia et al., 2016), o que reforça a necessidade de se conhecer a absorvância específica (SUVA) presente em águas naturais destinadas a tratamento. Dentro deste contexto, os valores médios de SUVA₂₅₄ obtidos durante as amostragens deste trabalho podem auxiliar na caracterização da MON presente na água submetida ao tratamento FZV/H₂O₂. A faixa encontrada foi de SUVA 2 – 3 (com aumento progressivo durante o outono), a qual representa uma mistura de substâncias húmicas aquáticas, frações hidrofóbicas e hidrofílicas e pesos moleculares intermediários (Parsons et al., 2007) (EPA, 2012).

Foram realizados experimentos FZV/H₂O₂ em amostras coletadas no Verão (n= 2) e no Outono (n= 2), aplicando-se as mesmas condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica (Figura 5.29). Além da maior demanda de oxidante (H₂O₂) para abatimento da matéria orgânica via FZV/H₂O₂ à medida que a concentração inicial de COD aumentava, foram verificadas variações nas percentagens de remoção COD entre amostras de maior e menor valor inicial de SUVA₂₅₄.

Os resultados mostram que a amostra de água natural com maior fração aromática (SUVA= 2.8 L mg⁻¹ m⁻¹) apresentou a menor taxa de remoção COD (30%). Segundo (Peacock et al., 2015), amostras contendo maior COD aromático geralmente apresentam maior resistência à mineralização. Entretanto, de acordo com Parsons et al. (2007) a taxa de remoção de COD pode ser afetada principalmente quando os valores iniciais de SUVA são baixos (SUVA ≤ 2), apresentando maior fração hidrofílica.

O que pode ser sugerido a partir da menor taxa de mineralização da amostra com maior SUVA é a presença de outros compostos/íons, os quais podem competir por radicais ·OH com a matéria orgânica aromática. Além disso, íons inorgânicos como Cl⁻ e Br⁻ também podem apresentar esta função de

sequestradores de $\cdot\text{OH}$ (Fischbacher et al., 2017), o que reduz a taxa de oxidação das substâncias húmicas contidas na MON. As amostras do experimento com $\text{SUVA} = 2.8 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ foram obtidas em dia de maior precipitação entre as coletas, o que pode sugerir o carreamento de maiores concentrações de compostos e íons orgânicos/inorgânicos para o corpo hídrico.

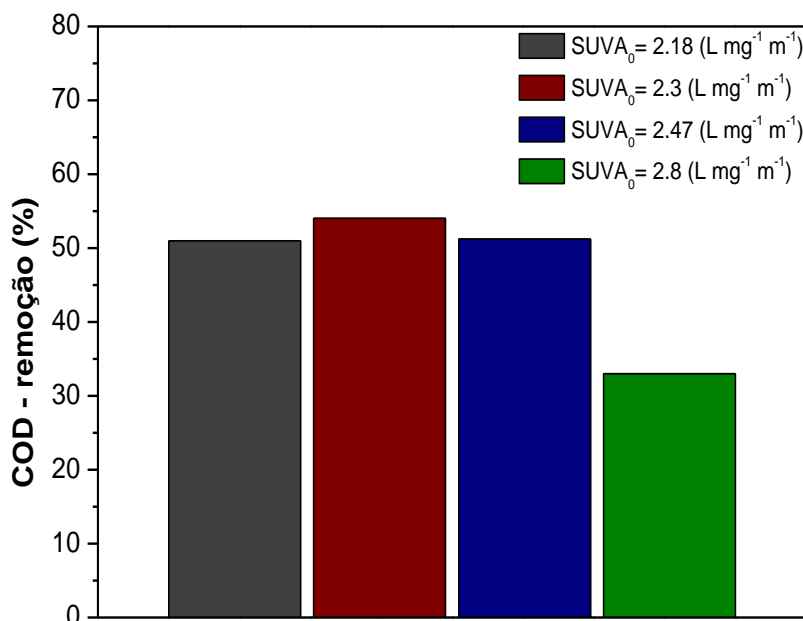


Figura 5.29 - Eficiência do processo FZV/H₂O₂ na remoção de COD e SUVA₂₅₄ em relação à variação dos valores iniciais de SUVA. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Amostras com SUVA inicial = 2,18 e 2,3 (L mg⁻¹ m⁻¹) foram coletadas durante o verão. Amostras com SUVA inicial = 2,47 e 2,8 (L mg⁻¹ m⁻¹) foram coletadas durante o outono.

Nesta seção foi identificada uma tendência de aumento de aromaticidade nas estruturas da MON presente na água do Regent's Park no decorrer das estações do ano Verão e Outono. Assim, além da necessidade de maiores dosagens de H₂O₂ para o processo FZV/H₂O₂, pode-se supor a necessidade de maior dosagem de cloro caso estas amostras sejam submetidas à cloração, o que pode potencializar maior formação de SPDs.

Em relação aos resultados apresentados na Figura 5.29, há a necessidade de mais experimentos FZV/H₂O₂ aplicados em amostras com maiores valores iniciais de SUVA₂₅₄ para confirmar a relação de remoção de COD em função do aumento de aromaticidade da MON.

5.9 Formação de THMs

Os THMs são observados com maior frequência em águas para consumo humano. As espécies clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio estão entre as mais identificadas (Guilherme & Rodriguez, 2015).

Neste estudo, a formação de THMs foi acompanhada a partir de dosagem de 4,0 mg/L de cloro em tempos de contato (Tc) de 30 minutos e 24 horas em amostras do lago do Regent's Park coletadas no Outono. O objetivo de verificar a formação de THMs em amostras de água superficial coletadas nesta estação do ano foi devido à maior presença de estruturas aromáticas/húmicas observadas, conforme discutido na seção anterior deste trabalho. Os tempos de reação das amostras com o cloro foram determinados baseando-se em tempos de contato de uma primeira etapa de desinfecção e um posterior tempo de contato no estágio de armazenamento e/ou no sistema de distribuição da água tratada (Sarathy and Mohseni, 2010) (Rasheed et al., 2017). O pH de todas as amostras foi previamente ajustado para 7,0 antes da etapa de cloração (Gallard & von Gunten, 2002).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA 2012), é importante observar que a dose de cloro recomendada pela OMS (Organização Mundial da Saúde) deve ser $\geq 0,5$ mg/L no Tc mínimo de 30 minutos em pH $< 8,0$, a fim da desinfecção não ser comprometida na tentativa de atender aos valores máximos permitidos de concentração de THM na água potável.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.3, a espécie clorofórmio (CHCl_3) foi a única detectada nas amostras antes e após tratamento com FZV/ H_2O_2 , não sendo observada a formação de THMs bromados (como por exemplo, o Bromofórmio), possivelmente devido à baixa concentração de brometo presente neste corpo hídrico (média de $0,21 \pm 0,038$ mg/L). Lamsal et al. (2011), reportaram que em águas brutas e oxidadas, a maioria das espécies de THMs identificadas em seu estudo foram a partir de altas concentrações de clorofórmio, seguida pelo diclorobromometano e dibromoclorometano. Zhan et al. (2017) também identificaram maiores níveis de clorofórmio em relação à outras espécies de THMs após cloração em amostras de água de reservatório para potabilização.

Tabela 5.3- Concentração de THMs obtidos a partir de amostras do lago do Regent's Park sem e com tratamento FZV/H₂O₂.

Amostra Regent's Park	Remoção UV ₂₅₄ (%) 60 min. de tratamento	Tempo de contato com Cl ₂ (Tc)	[CHCl ₃] (µg/L)	[CHBrCl ₂] (µg/L)	[CHBr ₂ Cl] (µg/L)	[CHBr ₃] (µg/L)
Sem tratamento	-	30 minutos	73,77 ±16,5	*ND	ND	ND
Sem tratamento		24 horas	93,03 ±20,26	ND	ND	ND
Tratamento FZV / H ₂ O ₂ (pH ₀ 4,5)	81,5	30 minutos	61,15 ±30,0	ND	ND	ND
Tratamento FZV / H ₂ O ₂ (pH ₀ 4,5)		24 horas	48,4 ±28,0	ND	ND	ND
Tratamento FZV / H ₂ O ₂ (pH ₀ 6,5)	52,25	30 minutos	153,08 ±11,75	ND	ND	ND
Tratamento FZV / H ₂ O ₂ (pH ₀ 6,5)		24 horas	156,44 ±20,48	ND	ND	ND

CHCl₃= Clorofórmio; CHBrCl₂= Dibromoclorom.; CHBr₂Cl= Bromodiclorom.; CHBr₃= Bromofórmio. Condições FZV/H₂O₂: FZV = 50 g/L, [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica e pH₀= 4,5 e 6,5. *ND= Não detectado.

Os resultados de concentração de clorofórmio para as amostras sem tratamento FZV/H₂O₂ (experimento controle) foram de 73,77 ±16,5 µg/L e 93,03 ±20,26 µg/L para os tempos de contato de 30 minutos e 24 horas, respectivamente, indicando uma tendência de aumento da concentração após maior tempo de contato. Como os THMs são produtos típicos finais de cloração,

é de se esperar que sua formação seja mais elevada à medida que se aumenta o tempo de reação com o cloro (Xie, 2005) (Valdivia-Garcia et al., 2016). Segundo Meyer (1994), a formação dos THMs é potencializada enquanto houver cloro disponível para reação com seus precursores. As concentrações de cloro livre residual obtidas após 30 minutos e 24 horas de cloração nas amostras analisadas no presente estudo foram de $0,8 \pm 0,081$ mg/L e $0,5 \pm 0,085$ mg/L, respectivamente, demandando tal amostra de 3,5 mg/L de cloro ao término de 24 horas de reação.

Sabe-se que reação do cloro com a MON em águas naturais pode demandar de maior tempo, onde as análises imediatas de formação de THMs podem não representar as concentrações de formação total (Richter, 2009). De acordo com EPA (2012), uma significativa proporção de formação de THMs pode ocorrer entre 6 - 10 horas a partir da dosagem inicial do cloro.

Os resultados apresentados na Tabela 5.3 mostram que a maior concentração de clorofórmio (CHCl_3) detectada foi através do tratamento FZV/ H_2O_2 em pH_0 6,5 após 30 minutos ($153 \pm 11,75$ $\mu\text{g/L}$) e 24 horas ($156,4 \pm 20,48$ $\mu\text{g/L}$) de contado da solução tratada com a dosagem de cloro (T_c). Quando o pH ácido (4,5) foi utilizado no tratamento FZV/ H_2O_2 , a concentração de CHCl_3 formado foi menor, com $61,15 \pm 30$ e $48,24 \pm 28,8$ $\mu\text{g/L}$ para T_c de 30 minutos e 24 horas, respectivamente. Isto indica que o conteúdo orgânico remanescente ao tratamento FZV/ H_2O_2 é um fator que influencia na formação de THM da solução tratada, já que em pH 4,5 ocorreu maior redução da estrutura aromática da matéria orgânica em comparação ao pH 6,5.

Devido às evidências de que o cloro pode atacar preferencialmente a estrutura da MON em locais ricos em elétrons, como os sítios aromáticos ou as ligações duplas conjugadas, a absorção em comprimentos de onda na faixa de 254nm realizada em amostras durante o tratamento FZV/ H_2O_2 auxilia no entendimento da degradação/alteração destas estruturas reativas (Li et al., 1998) (Ates et al., 2007). A Figura 5.30 apresenta a remoção das estruturas aromáticas/húmicas através do parâmetro UV_{254} .

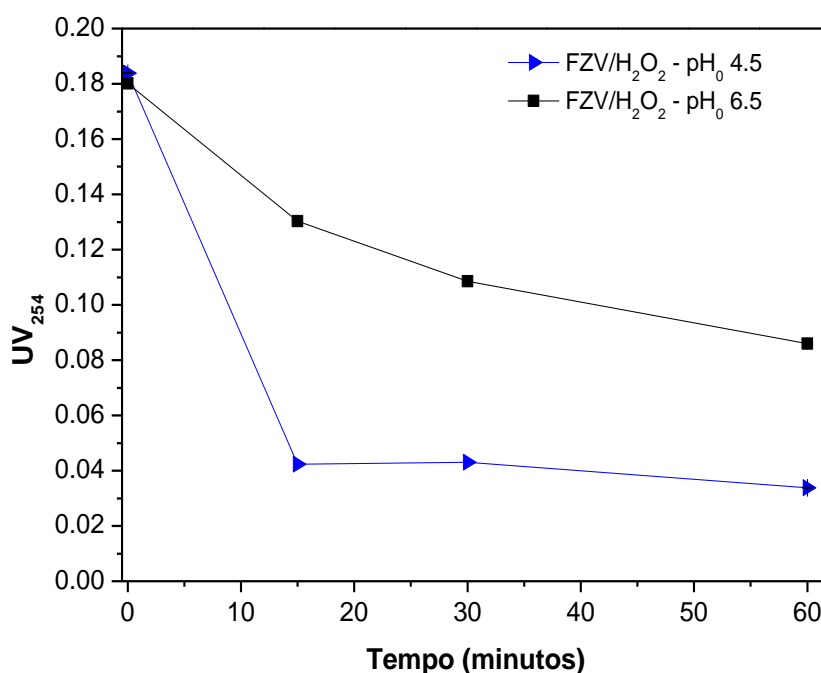


Figura 5.30 – Decaimento de UV₂₅₄ durante tratamento FZV/H₂O₂ em pH inicial 4,5 e 6,5. Condições experimentais: FZV= 50 g/L, [H₂O₂]= 100% da dosagem estequiométrica.

Os resultados de decaimento UV₂₅₄ apresentados na Figura 5.30 são devido à maior formação de radicais com elevado potencial oxidativo em pH ácido, otimizando a degradação/redução da estrutura orgânica, ao passo que em pH 6,5 a ação de radicais de menor potencial oxidativo como os radicais hidroxil (HO₂[•]), não a favorecem (Vorontsov, 2018).

Alguns estudos têm relacionado a concentração de SUVA₂₅₄ presente na água tratada com a formação de THMs (Ates et al., 2007). Zhai et al. (2017) reportaram correlação de R²= 0.77 entre a aromaticidade da MON com a formação de THMs após o estágio de cloração. Mas, segundo os autores, há uma importante variação de composição entre os precursores dos THMs de acordo com as características do corpo hídrico, o que dificulta comparações entre estudos de diferentes matrizes. Autores como Valdivia-Gracia et al. (2016) e Tungsudjawong et al. (2017) relataram em suas investigações que estruturas de maior aromaticidade apresentam maior capacidade em formar THMs durante a etapa de cloração. Golea et al. (2017) reportaram uma forte correlação entre a

formação de THMs e UV_{254} ($R^2= 0,82$) em amostras de água coletadas em ETAs na Inglaterra.

Os resultados apresentados nesta seção corroboram os estudos citados anteriormente, visto que a remoção de aromaticidade da matéria orgânica (representada por UV_{254}) foi superior ao tratar a água natural pelo processo FZV/ H_2O_2 em pH 4,5, apresentando conseqüentemente menores concentrações do THM $CHCl_3$, em comparação à água tratada em pH 6,5, a qual apresentou baixa remoção de compostos aromáticos e elevada formação de $CHCl_3$.

A Figura 5.31 apresenta os resultados de formação de $CHCl_3$ para os tempos de contato (T_c) avaliados neste estudo. Foi observada uma maior formação de $CHCl_3$ após tratamento FZV/ H_2O_2 em pH 6,5 em comparação à amostra sem o tratamento (experimento controle). Apesar de não ter sido submetida ao POA aqui investigado, a amostra sem tratamento apresentou menor formação de $CHCl_3$ em comparação à solução tratada inicialmente em pH 6,5. De acordo com a literatura, quando há baixas taxas de mineralização, há maior possibilidade de ocorrer apenas parcial alteração das propriedades dos produtos intermediários, com o aumento de moléculas de médio a baixo peso, apresentando estas maior reatividade e sítios ativos para reagir com o cloro livre (Wei et al., 2011) (EPA, 2012). Desta forma, o que pode ser considerado é que na condição experimental avaliada neste trabalho (pH_0 6,5), houve baixa taxa de redução da estrutura aromática da MON, e a fração reagida apresentou produtos intermediários com características de maior reatividade ao cloro, o que pode ter potencializado a formação de $CHCl_3$. Foi observada uma relevante formação de $CHCl_3$ nos primeiros 30 minutos de reação com o cloro, com concentração de cloro residual de $0,9 \pm 0,093$ e $0,5 \pm 0,088$ mg/L medida em 30 minutos e 24 horas de T_c , respectivamente.

A Figura 5.31 também indica que a água tratada em pH inicial 6,5 pelo processo FZV/ H_2O_2 apresentou uma elevação do THM $CHCl_3$ ultrapassando os valores máximos permitidos (VMP) pelos padrões de potabilidade para THMs totais (destaque em linha pontilhada) (Portaria nº 5/2017).

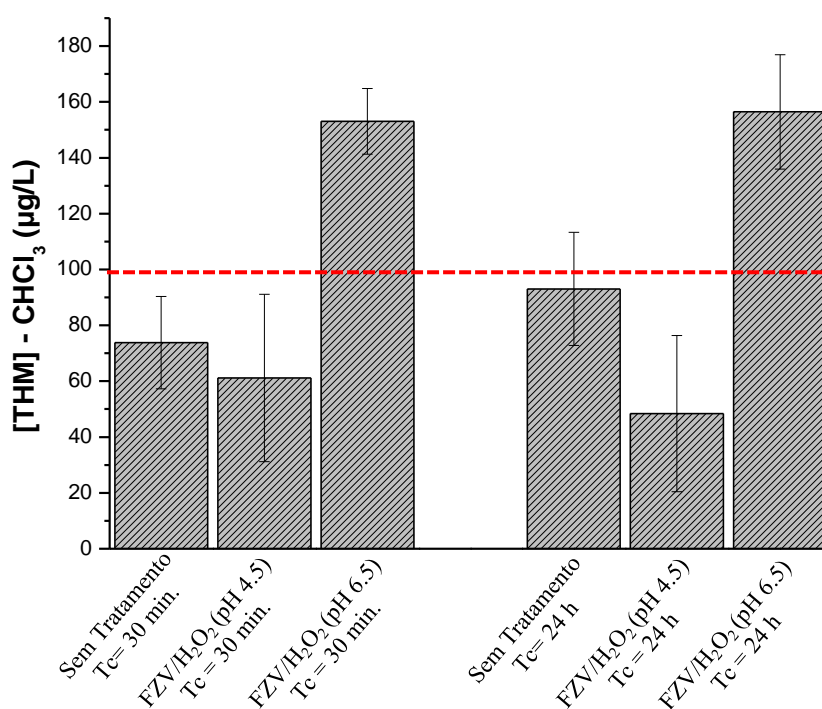


Figura 5.31 - Formação de Clorofórmio (CHCl₃) antes e após tratamento FZV/H₂O₂ em tempo de contato (Tc) de 30 minutos e 24 horas. Condições experimentais FZV/H₂O₂: FZV= 50 g/L; [H₂O₂]= 100% excesso da dosagem estequiométrica e pH₀ 4,5 e 6,5. UV₂₅₄ inicial da amostra: sem tratamento FZV/H₂O₂= 0,182 ±0,003 (cm⁻¹), com tratamento FZV/H₂O₂ (pH₀ 4,5)= 0,184 ±0,001 (cm⁻¹) e com tratamento FZV/H₂O₂ (pH₀ 6,5)= 0,180 ±0,002 (cm⁻¹) Linha pontilhada indica o limite máximo de [THM]_{total} permitido de acordo com o Ministério da Saúde (Portaria nº 5/2017).

Ao comparar a formação do CHCl₃ em (1) água natural sem tratamento FZV/H₂O₂ e (2) após tratamento FZV/H₂O₂ (em pH inicial 4,5), em Tc 30 minutos e 24 horas (Figura 5.31), foi verificado que a formação de CHCl₃ foi reduzida em 17% e 48%, respectivamente. Entretanto, apesar da tendência de redução na concentração de CHCl₃ observada no decorrer dos tempos de contato em amostras após tratamento FZV/H₂O₂, esta diferença deve ser considerada com cautela, visto que o desvio padrão das análises realizadas em duplicata (conforme indicado na Tabela 5.3) precisa ser considerado. Porém, é possível concluir a partir destes resultados, que uma das vantagens em tais mudanças na estrutura da MON após o POA FZV/H₂O₂ em pH₀ 4,5 é a possibilidade de redução de formação dos subprodutos reativos ao cloro, visto que, segundo a literatura, a adição do cloro às ligações duplas é uma das principais vias de produção de SPDs (Lamsal et al., 2011) (Wei et al., 2011) (Golea et al., 2017).

Os resultados apresentados nesta seção indicam que há influência da redução parcial da estrutura aromática sobre a formação de subprodutos de desinfecção, contribuindo para que tais moléculas se tornem mais reativas à ação do cloro e conseqüentemente formem maiores concentrações de CHCl_3 , conforme verificado em amostras tratadas pelo processo FZV/ H_2O_2 em pH 6,5 (lago do Regent's Park).

Já a menor concentração de CHCl_3 formada em amostras tratadas pelo processo FZV/ H_2O_2 em pH inicial 4,5 reitera o efeito oxidativo do processo, com a geração do radical $\cdot\text{OH}$, o qual apresenta a capacidade de reações subsequentes até a mineralização da MON e/ou ação sobre as ligações duplas por exemplo, reduzindo os sítios ativos disponíveis para reação com o cloro.

5.10 Caracterização do FZV e seus produtos de corrosão

A composição química quantitativa do FZV foi obtida anteriormente ao processo de limpeza/decapagem (condição comercial), através de análise por OES (Espectroscopia de Emissão Ótica). A morfologia da superfície do FZV, sua composição elementar qualitativa (elementos Fe e O) antes e após reação FZV/ H_2O_2 e seus produtos de corrosão após a reação FZV/ H_2O_2 foram caracterizadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). A identificação dos produtos de corrosão sobre a superfície do FZV foi realizada por DRX (Difração de raios-X) e XPS (Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X). Análise de FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier) também foi utilizada para identificação das espécies precipitadas no meio reacional após o processo FZV/ H_2O_2 .

Os resultados obtidos por OES apresentados na Tabela 5.4, referentes à composição química do FZV (concentração em massa - %) na condição comercial, indicam que o teor total de elementos-traço presentes no FZV soma 1%, além do Fe (o qual não é identificado por esta técnica).

Tabela 5.4 - Composição química do FZV na condição comercial obtida através de espectroscopia de emissão óptica (OES).

Elemento	Concentração (%)
C	0,13
Si	0,15
Mn	0,59
P	0,027
S	0,016
Cr	0,05
Ni	0,03
Mo	< 0,01

A imagem de MEV/SE na Figura 5.32 ilustra a superfície do FZV na condição comercial original. Nesta figura, são observadas irregularidades distribuídas por todo o material, porém uma região homogênea constituiu a maior área da superfície do FZV nesta condição. Características similares também foram observadas após o material ser submetido ao processo de limpeza/decapagem da superfície, como mostrado na Figura 5.33. Esta etapa de limpeza/decapagem química da superfície do FZV foi realizada previamente ao processo FZV/H₂O₂ para a remoção de impurezas na superfície do material (descrito no Capítulo 4 – Materiais e Métodos).

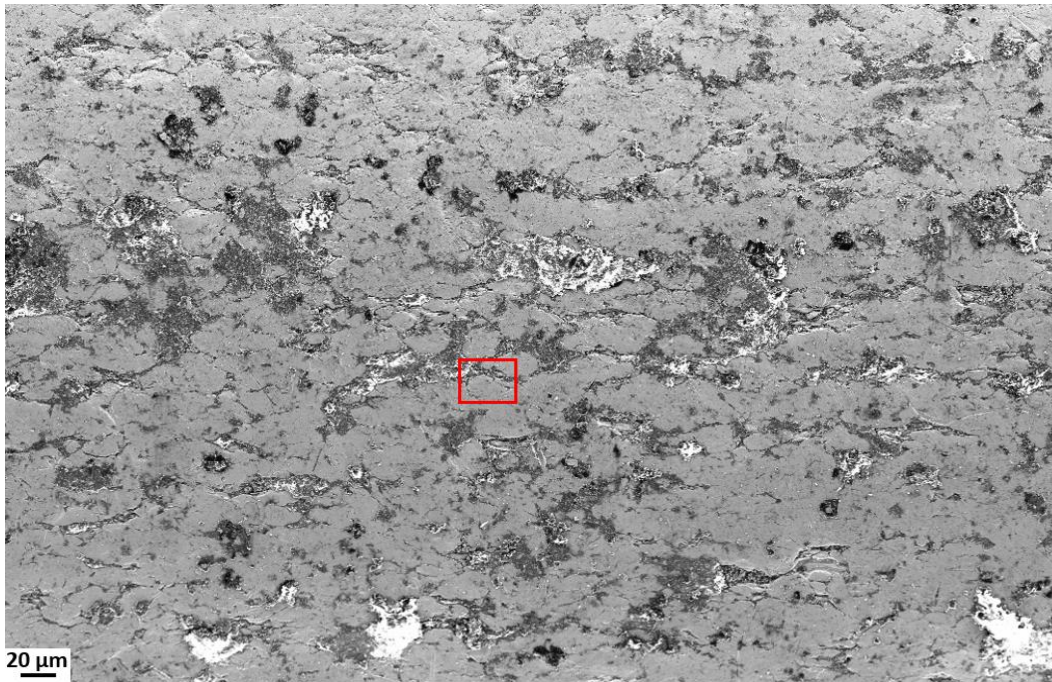


Figura 5.32 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV comercial.

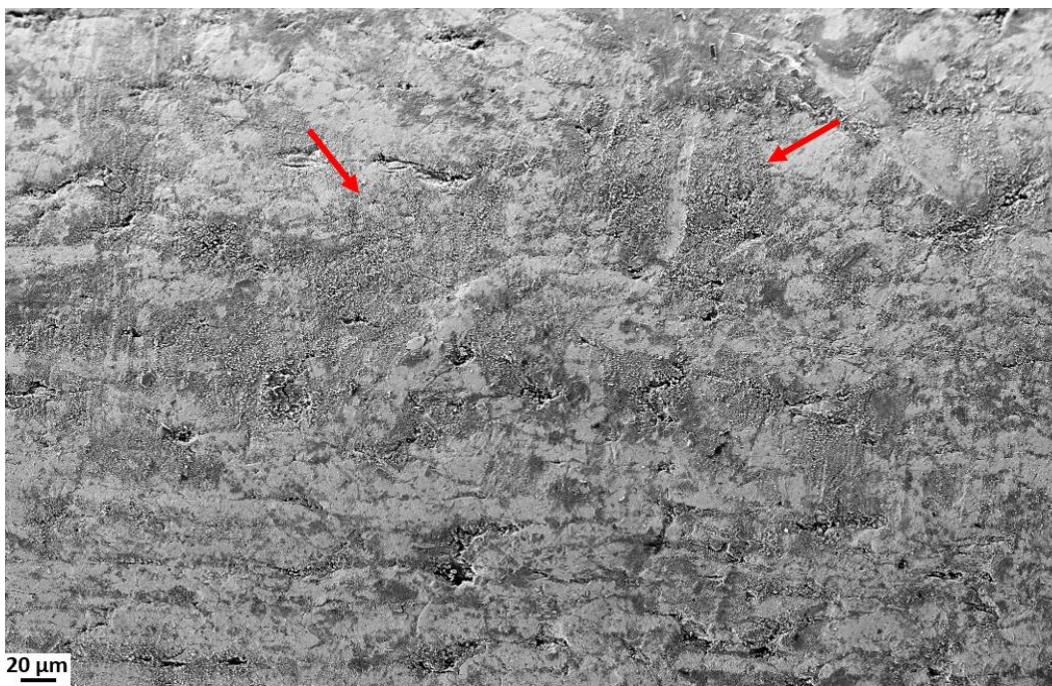


Figura 5.33 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV após limpeza/decapagem. As setas indicam a presença de rugosidade na superfície do FZV.

A Figura 5.34 ilustra a superfície do FZV nas condições comercial e pós limpeza/decapagem em maior magnificação quando comparado com as Figuras 5.32 e 5.33. Nas Figuras 5.34a e 5.34b obtidas da região indicada pelo quadrado

vermelho na Figura 5.32, é confirmado que a superfície do FZV na condição comercial contém duas regiões distintas, uma região lisa e homogênea e outra irregular. Já a Figura 5.34c, referente ao FZV após limpeza/decapagem, mostra regiões heterogêneas e com maior rugosidade na superfície do FZV em comparação ao FZV antes da etapa de limpeza/decapagem. A imagem de MEV/BSE (“backscattered electrons”) nas Figuras 5.34b e 5.34d mostram regiões da superfície do FZV com contraste mais claro. Tal contraste observado nestas imagens é referente à diferença composicional existente entre as regiões observadas, resultando em um contraste mais claro as regiões que possuem maior peso atômico (Fe) (Naftz et al., 2002) (Goldstein, 2003).

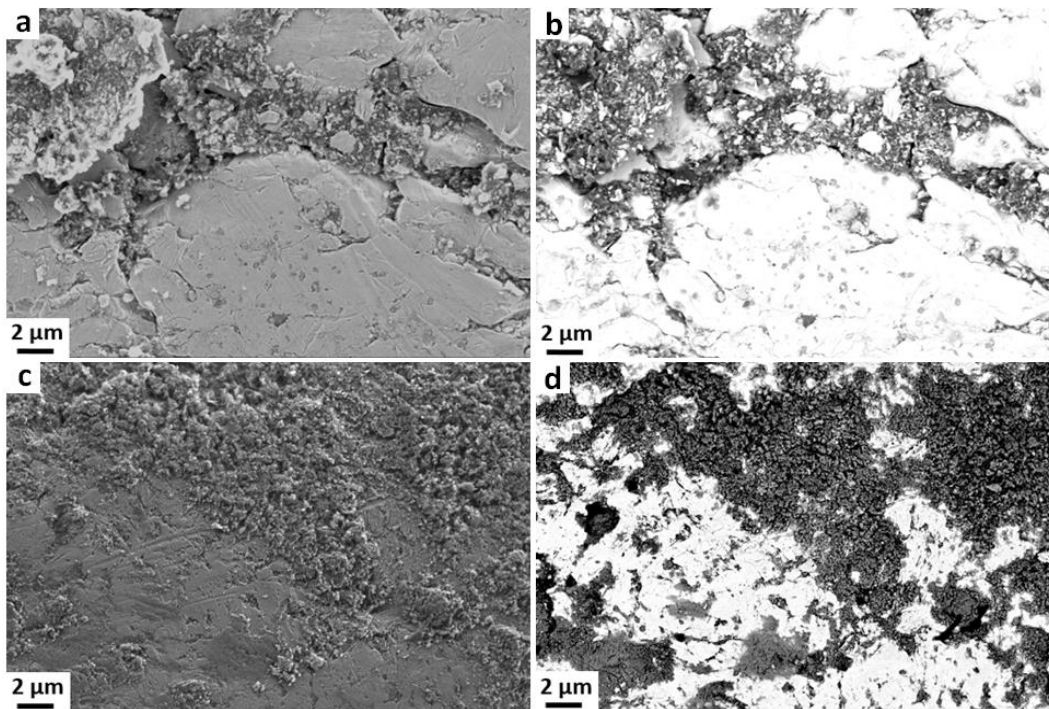


Figura 5.34 – Imagens de MEV obtidas por (a) SE e (b) BSE da superfície do FZV na condição comercial e (c) SE e (d) BSE obtidas da superfície do FZV após o processo de limpeza/ decapagem.

A diferença composicional verificada pela imagem de MEV/BSE na Figura 5.34d é confirmada pela microanálise por MEV/EDS, conforme mostrado na Figura 5.35. Baseado nos mapeamentos elementares do Fe e O mostrados nesta figura, é possível confirmar que a região mais homogênea da superfície do FZV com contraste mais claro nas imagens de MEV/BSE, tem maior concentração de Fe em comparação à região heterogênea e de maior rugosidade, com contraste

mais escuro, a qual é consequência da maior presença de oxigênio na superfície do FZV.

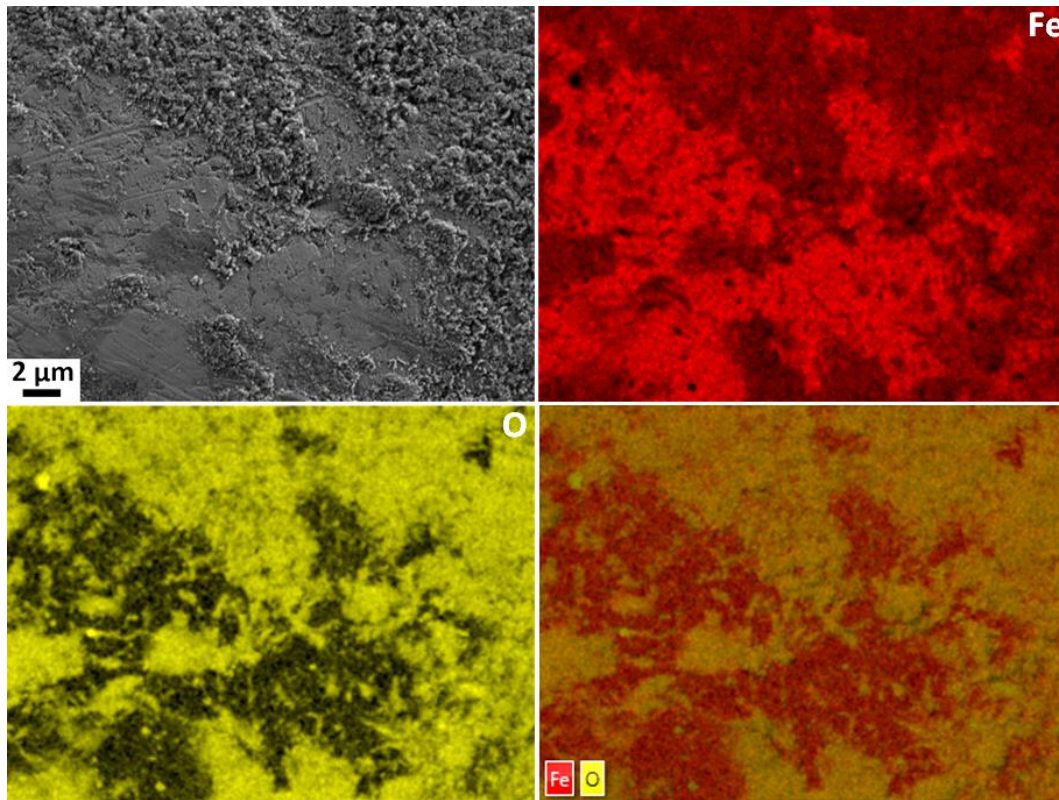


Figura 5.35 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV após o processo de limpeza/decapagem, os respectivos mapeamentos elementares do Fe, O e a sobreposição dos mapeamentos do Fe e O.

Os resultados ilustrados a seguir são referentes à aplicação do FZV no processo FZV/H₂O₂ (após etapa de limpeza/decapagem). O processo foi aplicado em amostras de água do lago do Regent's Park-UK sob as condições de pH₀= 4,5, [H₂O₂] = 100% de excesso da dosagem estequiométrica e FZV= 50 g/L. Os resultados obtidos por MEV das amostras de FZV, após o processo FZV/H₂O₂, confirmam a ocorrência da etapa de oxidação na superfície do material, conforme mostrado na Figura 5.36. Nesta imagem é observado que a superfície do FZV foi oxidada praticamente em sua totalidade, após o processo FZV/H₂O₂, o que é confirmado na imagem de MEV/SE e os respectivos mapas elementares do Fe e O mostrados na Figura 5.37. Observa-se menor presença de Fe e maior presença de O na superfície do FZV nesta condição quando comparado com o resultado obtido na Figura 5.35 (antes da reação). Segundo Zhou et al.

(2008), uma relevante formação de oxigênio sobre a superfície do FZV indica a formação de óxidos a partir de mecanismos complexos, com diferentes etapas reacionais a partir da reação FZV/H₂O₂. Vale ressaltar que a análise por MEV/EDS apresentada na Figura 5.37 foi realizada com voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 1,5 kV, o que possibilita a obtenção de resultados analíticos provenientes de uma região superficial da ordem de ~20-30 nm.

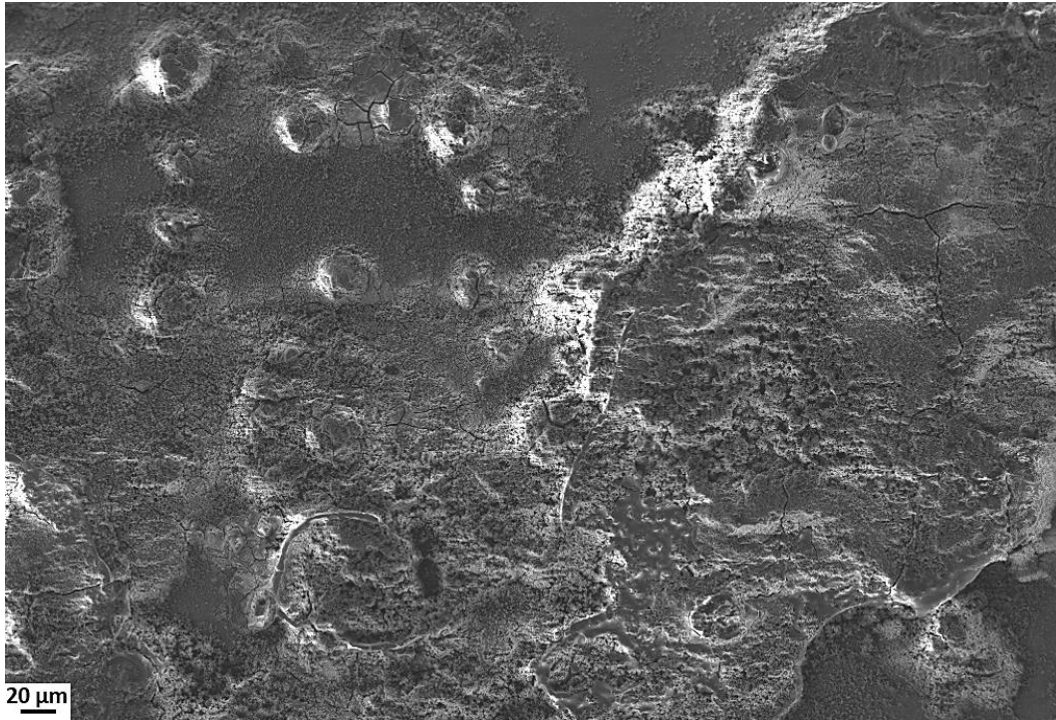


Figura 5.36 – Imagem de MEV/SE obtida após a reação FZV/H₂O₂ mostrando que a oxidação da superfície do FZV ocorreu praticamente em todo o material. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

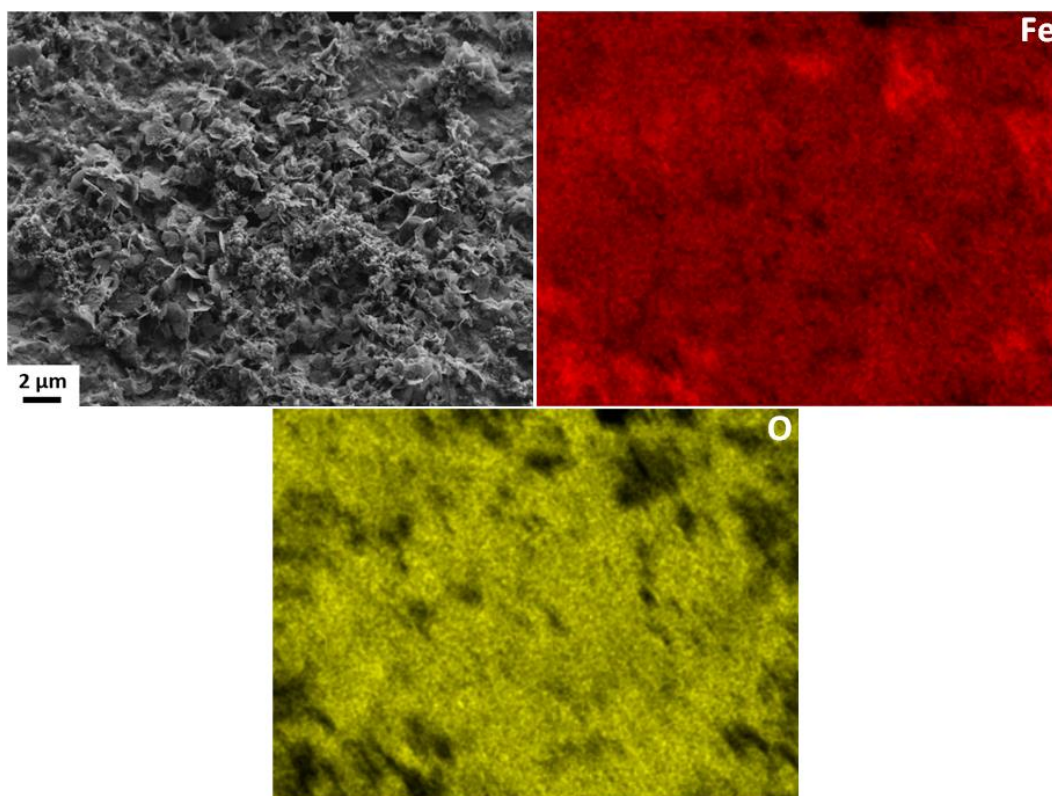
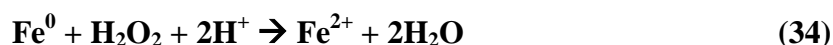


Figura 5.37 – Imagem de MEV/SE obtida da superfície do FZV após a reação FZV/H₂O₂ e os respectivos mapeamentos elementares do Fe e O. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

Assim, os resultados obtidos por MEV confirmam que a oxidação do FZV pelo H₂O₂ (e íons H⁺ devido à acidez do meio aquoso) ocorreu no POA estudado, como descrito pela Equação (34). Conforme reportado (Bremner et al., 2006) (Chu et al., 2012) (Fu et al., 2014b) (Nidheesh, 2015), após o FZV ser oxidado, a degradação da matéria orgânica pode ocorrer a partir da formação de íons ferrosos que reagem com o H₂O₂ para formar $\cdot\text{OH}$ e Fe³⁺ (Equações (35) e (36)). De fato, a oxidação do metal e a consequente formação do radical $\cdot\text{OH}$ justificam os resultados de remoção de UV₂₅₄ (74%) e COD (51%) obtidos a partir das condições experimentais aplicadas no processo FZV/H₂O₂.



A partir desta etapa de oxidação, foi verificado que a camada superficial de óxidos no FZV apresentou características heterogêneas, com diversos tipos de morfologias, conforme mostrado na Figura 5.38. Este fenômeno de oxidação na superfície do FZV também já foi observado em estudos anteriores (Xu & Wang, 2011) (Minella et al., 2016) (Xiang et al., 2016) (Santos et al., 2019). As diferentes morfologias de óxidos formadas na superfície do FZV são apresentadas na Figura 5.38 (b - d).

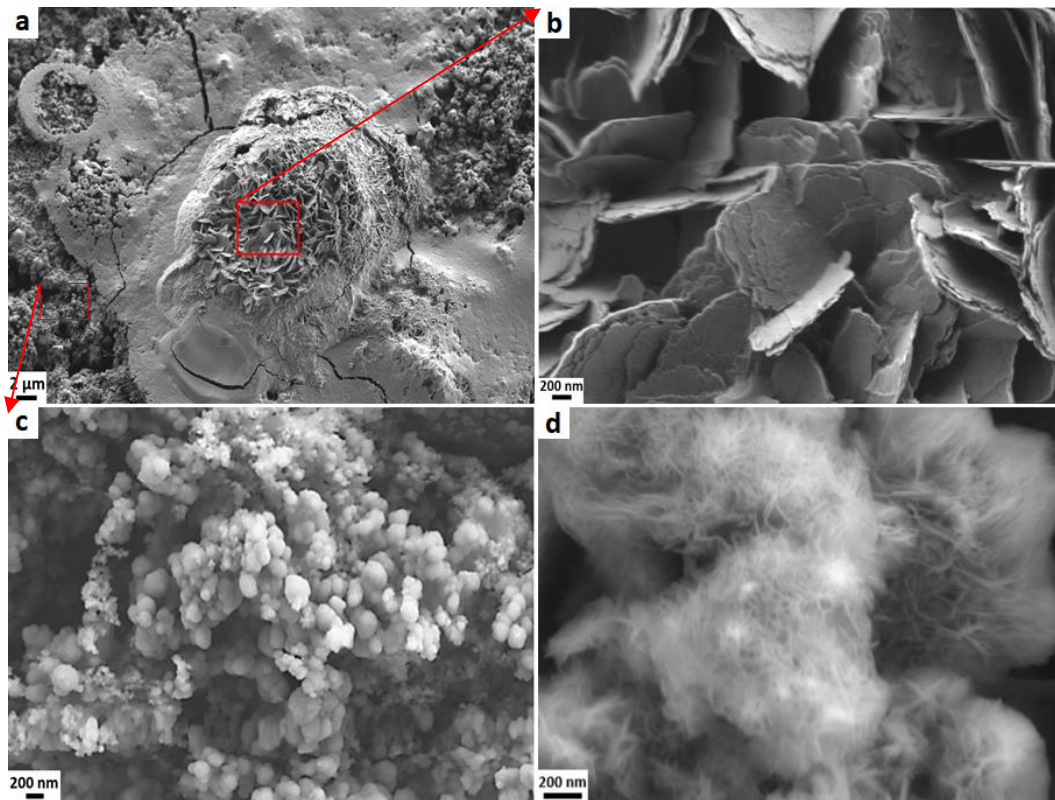


Figura 5.38 - Imagens de MEV/SE obtidas da superfície do FZV após a reação FZV/H₂O₂ mostrando diferentes morfologias dos produtos de oxidação. Condições experimentais: pH₀= 4,5; FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

Segundo Landolt (2007), os produtos resultantes da oxidação presentes na superfície do metal são uma mistura complexa de diferentes fases de óxidos e hidróxidos, como α -FeOOH (goethita), γ -FeOOH (lepidocrocita) e Fe₃O₄ (magnetita). Desta forma, após o processo oxidativo, amostras de FZV também foram caracterizadas por DRX a fim de confirmar a variação de espécies de óxidos formadas na superfície do metal. Os resultados são apresentados na Figura 5.39.

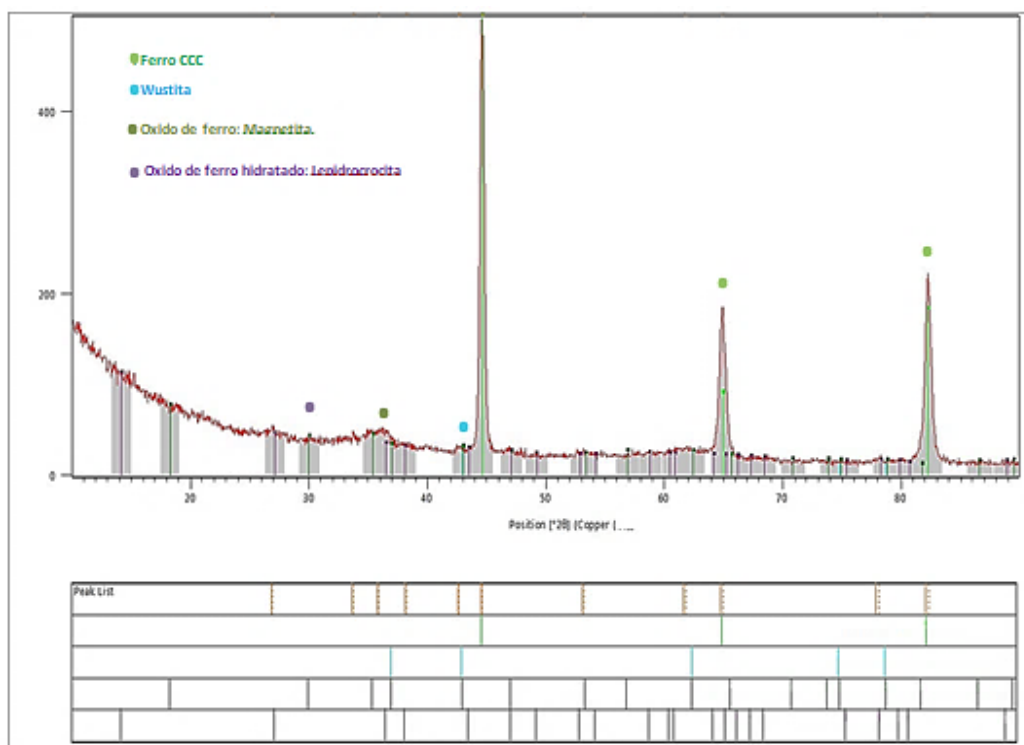


Figura 5.39 – Espectro de DRX de amostra do FZV após reação FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

As análises de DRX indicaram que, além da presença do Fe (44,6°, 65° e 82,3°), algumas espécies de óxidos foram formadas na superfície do FZV. Três diferentes óxidos foram confirmados ocorrer na superfície do FZV após a reação FZV/H₂O₂: (1) magnetita (Fe₃O₄) (30,05° 35,4° e 56,9°), (2) lepidocrocita (γ-FeOOH) (14,16°, 27,08°, 36,5° e 47,05°) e (3) wustita (FeO) (42,97° e 37°). Os maiores picos no padrão de difração de raios-X na Figura 5.39 foram encontrados para o Fe, sendo visualmente mais fáceis de identificar. Ao contrário de amostras constituídas de micro/nanopartículas, a forma da amostra de FZV utilizada no presente trabalho não possibilitou a obtenção de picos bem definidos dos diferentes óxidos e hidróxidos. Entretanto, estudos anteriores realizados por outros autores, baseados em remediação de águas/efluentes utilizando FZV, também reportaram a formação e deposição de espécies dos mesmos tipos de óxido/hidróxidos na superfície do FZV obtidos no presente trabalho (Sun et al., 2011) (Xu et al., 2011) (Zha et al., 2014) (Minella et al., 2016) (Xiang et al., 2016) (Ling et al., 2018).

Assim, pode ser afirmado no presente trabalho que os óxidos magnetita (Fe_2O_3) e wustita (FeO) e o óxido hidratado lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) foram os principais produtos de oxidação formados sobre a superfície do FZV durante a reação FZV/ H_2O_2 . De acordo com Landolt (2007), estes óxidos podem formar uma camada sobre o metal, a qual compreende uma região interna (adjacente ao metal) consistindo de magnetita (Fe_2O_3) e uma região externa consistindo principalmente de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). Segundo alguns estudos (Xu & Wang, 2011) (Simon et al., 2016), a lepidocrocita é um dos primeiros produtos de corrosão do FZV e um dos principais a ser formado na presença de oxigênio. De acordo com a literatura, a morfologia do hidróxido lepidocrocita é caracterizada por uma estrutura semelhante a “escamas” ou “flocos”, como observada na Figura 5.38 (b). Quanto à magnetita, sua morfologia pode ser designada como partículas esféricas com dimensão nanométrica podendo também ser verificada na Figura 5.38 (c) (Yoon et al., 2011) (Torrey et al., 2015) (Simon et al., 2016).

Com o objetivo de confirmar os resultados de DRX, análises de XPS foram realizadas em amostras do FZV antes e após reação FZV/ H_2O_2 (nas mesmas condições experimentais analisadas por DRX). A Figura 5.40 mostra que o espectro O 1s do FZV antes da reação indicado em (a) apresenta menos picos e maior simetria em comparação ao espectro do FZV após reação com H_2O_2 , indicado em (b). É observado na amostra de FZV reagida (b) um pico em 531,42 eV, o qual indica energia de ligação do O 1s típica de ligação de hidróxido – OH (Cai et al., 2017) (Sleiman et al., 2017). Já os valores de energia de ligação em 529,91 eV indicam ligação entre O e Fe (Sleiman et al., 2017).

A Figura 5.40 (c) dos espectros Fe mostra dois principais picos em 711 e 725 eV, o que sugere a formação de óxidos de ferro sobre a superfície do FZV (Sun et al., 2006). O pico em 725 eV é reportado como Fe (III) (Chan et al., 2015) e em 712 eV é considerada a presença de magnetita (Fe_2O_3) (Lv et al., 2015).

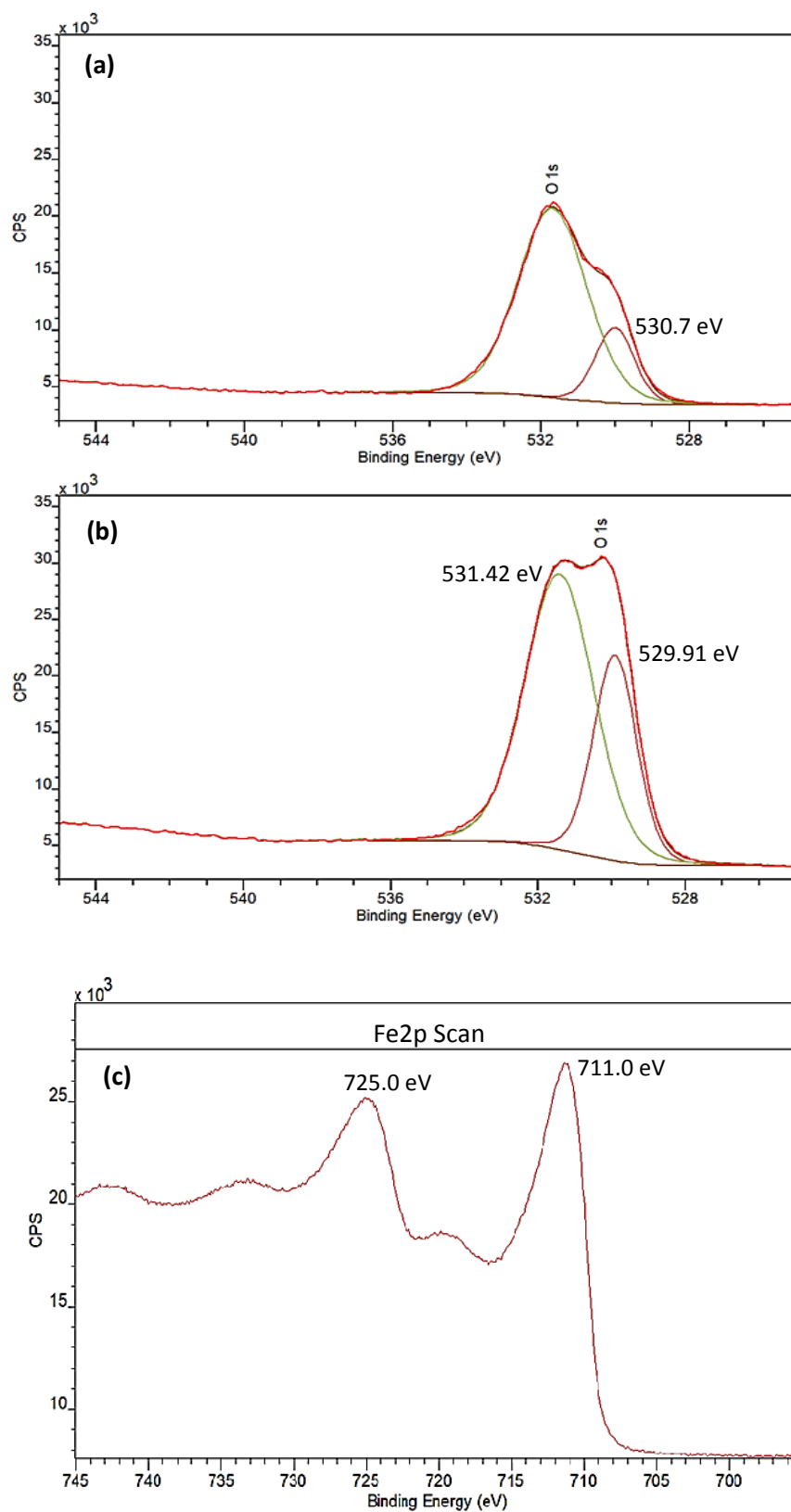


Figura 5.40 – Espectro de XPS em amostras de FZV (a) antes da reação FZV/H₂O₂, (b) e (c) após reação FZV/H₂O₂. Condições experimentais de (b) e (c): pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

A formação desta camada de óxidos/hidróxidos sobre o FZV pode afetar negativamente o processo FZV/H₂O₂, visto que o transporte de íons do FZV oxidado para o meio aquoso pode ser retardado, bem como, a ação catalítica sobre o H₂O₂ e a consequente formação de radicais com potencial de oxidação suficiente para reagir com a estrutura da MON.

Com o objetivo de confirmar a presença desta camada passiva de óxidos sobre o FZV aqui estudado, amostras do FZV em corte transversal após 75 minutos de reação FZV/H₂O₂ (pH₀= 4,5 e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica) foram submetidas à análise de MEV/ BSE, conforme mostrado na Figura 5.41. As imagens confirmam a presença de uma camada de óxidos, identificados em (a) e (b) em contraste cinza sobre a superfície do FZV (contraste mais claro).

Discussões a respeito do efeito desta camada passiva sobre o reuso do FZV no processo FZV/H₂O₂ serão discutidas na Seção 5.13.

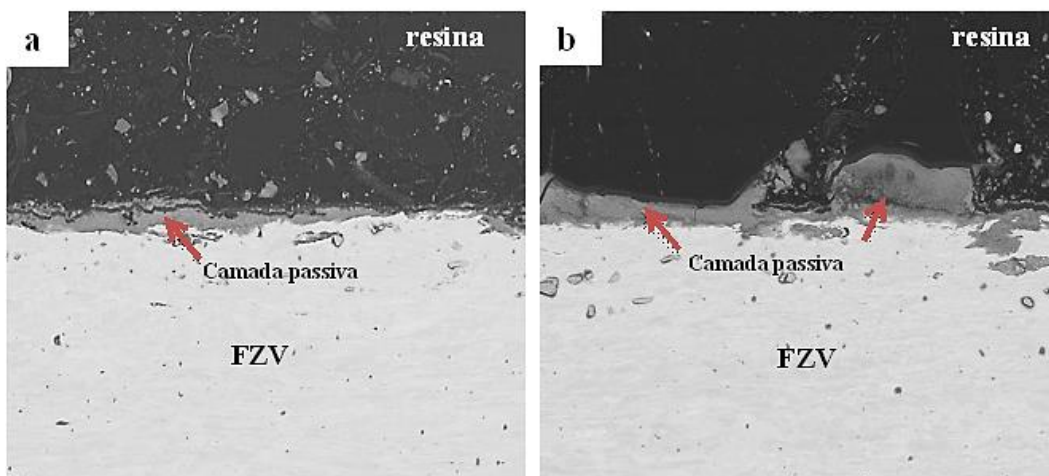


Figura 5.41 - Imagens de BSE e seção transversal do Fe oxidado após reação FZV/H₂O₂ mostrando uma camada passiva de espécies oxidadas de ferro sobre diferentes regiões da superfície do FZV, representadas por (a) e (b). Condições experimentais: pH₀= 4,5, [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

Além da superfície do FZV, espécies de ferro insolúveis podem ser formadas também na solução aquosa onde o metal está inserido, sendo produzidas a partir de reações de hidrólise/precipitação (Wang et al., 2016) (Huang et al.

2018), principalmente a medida que o pH do meio reacional é elevado. Assim, para confirmar a presença de tais espécies de ferro em meio aquoso, análises de FTIR foram realizadas na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, como mostrado na Figura 5.42. As amostras analisadas por FTIR são referentes ao precipitado recuperado por filtração após o término da reação (conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos).

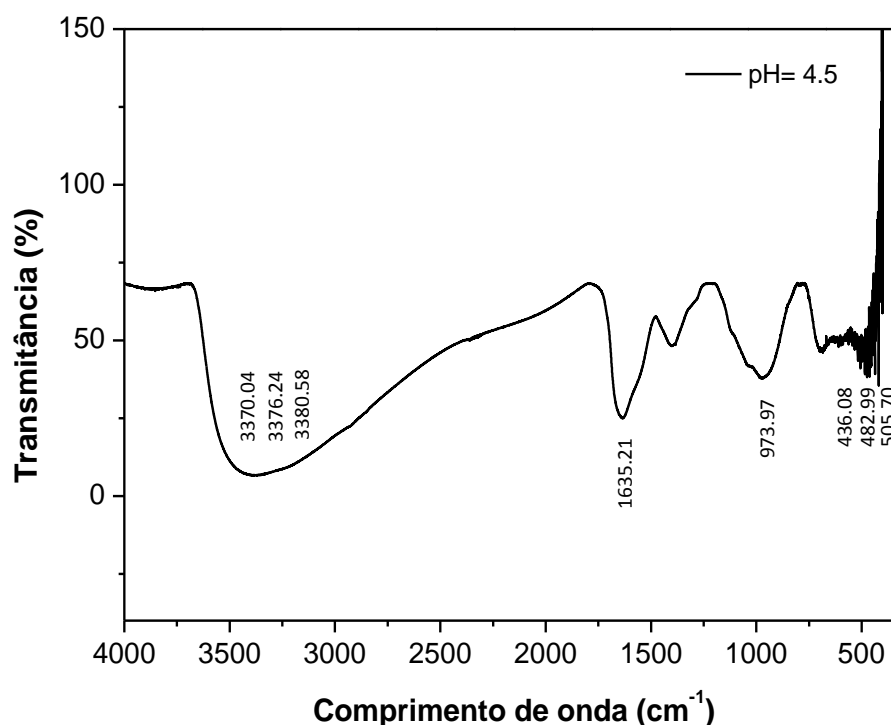


Figura 5.42 - Espectro de FT-IR de precipitados de ferro formados durante a reação FZV/ H_2O_2 . A amostra foi obtida ao término da reação (75 minutos). Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 4,5$, FZV= 50 g/L e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100\%$ de excesso da dosagem estequiométrica.

Os resultados de FTIR apresentaram picos em 3376, 1635, 973,9 e 482,99 cm^{-1} , entre outros. Os picos posicionados entre 1635 e 3380 cm^{-1} podem ser característicos da formação de hidróxidos de ferro. Estudos têm reportado que tal banda está relacionada ao movimento de alongamento do grupo OH entre suas moléculas e ao movimento de flexão do grupo OH em consequência à absorção de água (Ruales-Lonfat et al., 2015) (Ambika & Nambi, 2016) (Guo et al., 2018) (Mossmann et al., 2019). Além disso, os valores entre 400 – 500 cm^{-1} são

correspondentes à presença de óxidos, sendo atribuídos ao alongamento de Fe – O ((Ruales-Lonfat et al., 2015) (Liu et al., 2017) (Mossmann et al., 2019).

Em relação à formação de tais precipitados em solução aquosa após o processo FZV/H₂O₂, nota-se a importância de além de sua identificação, verificar sua concentração, visto que a formação de lodo é um dos impedimentos à implantação do processo Fenton em plantas de estações de tratamento de águas e efluentes (Chamarro, 2001) (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Estudos realizados nos últimos anos têm investigado a possibilidade de reciclagem deste lodo (Zhang et al., 2017). Além disso, processos Fenton modificados, como o Fenton Heterogêneo, têm sido desenvolvidos com o objetivo de superar tal produção excessiva de lodo (Nidheesh, 2015) (Guo et al., 2018) (Tolba et al., 2019).

O lodo produzido na reação FZV/H₂O₂ a partir das condições experimentais discutidas nesta seção (pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂] = 100% de excesso) e a partir de pH₀ 6,5 (FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso) foi quantificado. A Figura 5.43 apresenta os resultados obtidos.

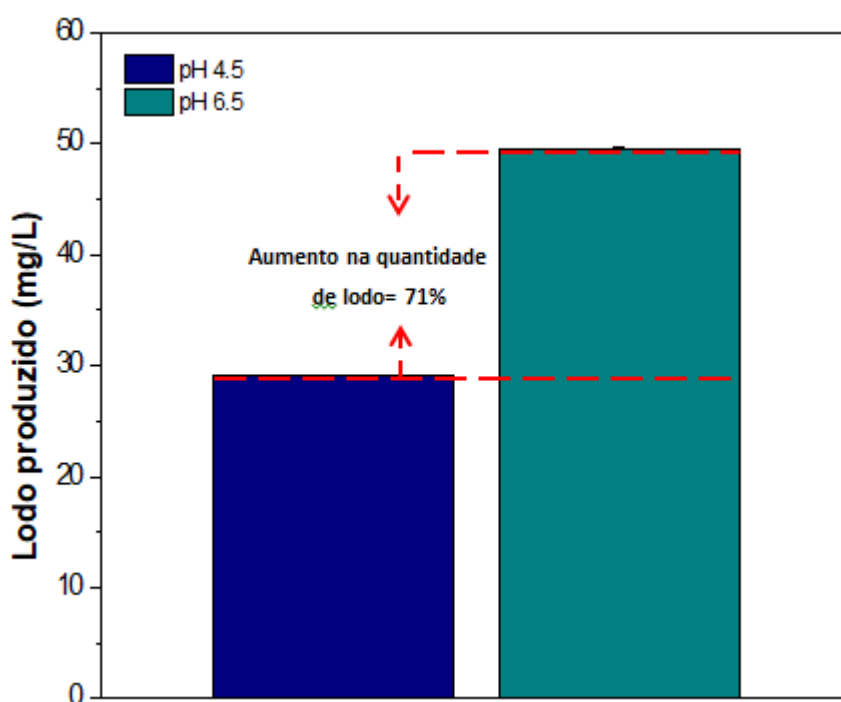


Figura 5.43 – Produção de lodo (mg/L) ao término da reação FZV/H₂O₂ em pH 4,5 e 6,5. Condições experimentais: FZV= 50 g/L e [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

Observa-se que a produção de lodo foi maior após a reação FZV/H₂O₂ ocorrer em pH inicial 6,5 (49,6 ±0,004 mg/L) em comparação à reação em pH 4,5 (29,0 ±0,0025 mg/L), resultando em um aumento de 71% de formação de lodo ao aumentar o pH da solução de 4,5 para 6,5. Além disso, há diferença na concentração final de íons ferrosos dissolvidos na solução aquosa. A baixa concentração de Fe²⁺ (0,05 ±0,007 mg/L) concomitante a elevada concentração de lodo em pH 6,5 são indicadores de maior presença de espécies de ferro insolúveis produzidas ao término do processo FZV/H₂O₂. Em pH inicial 4,5, o processo FZV/H₂O₂ apresentou ao término da reação 1,05 ±0,27 mg/L de Fe²⁺. Segundo Nidheesh (2015), a produção de uma quantidade relevante de lodo de ferro pelo processo Fenton é devido à lenta taxa de regeneração de íons ferrosos durante o processo, sobressaindo, assim, a formação de espécies de ferro insolúveis, as quais compõe o lodo final produzido.

A menor produção de íons ferrosos está relacionada ao aumento do pH do meio reacional, onde espécies solúveis (Fe²⁺ e Fe³⁺) passam a formar oxihidróxidos de ferro sólidos, os quais são indesejados para o processo FZV/H₂O₂ (Ling et al., 2018). Isto justifica as diferentes taxas de remoção de COD obtidas nestes experimentos, visto que em pH 4,5 a remoção foi de 51% ao passo que em pH 6,5 foi de apenas 8%. Importante ressaltar que além das espécies de ferro insolúveis identificadas (conforme resultados por FTIR), deve-se também considerar a presença de sólidos orgânicos e inorgânicos sobre esta parcela do lodo (Zhang et al., 2017).

Nesta seção, através de análises de MEV, foi possível confirmar a oxidação do FZV pelo processo oxidativo investigado. A partir da confirmação do processo de oxidação, análises de DRX confirmaram a presença de diferentes óxidos/hidróxidos formados sobre a superfície do FZV, como magnetita (Fe₂O₃), wustita (FeO) e lepdrocrocita (γ-FeOOH). Análises de XPS corroboraram os resultados citados acima. Análises de FTIR também confirmaram a presença de óxidos/hidróxidos precipitados no meio aquoso.

Foi verificado através do processo FZV/H₂O₂ em pH 6,5 que a formação de lodo foi maior (concomitante à uma baixa concentração de íons ferrosos em meio aquoso), em comparação ao processo aplicado em pH 4,5, o qual além de produzir menos lodo, apresentou maior porcentagem de remoção de COD ao término do processo.

5.11 Análise Estatística dos Resultados

Os experimentos discutidos no presente estudo foram realizados seguindo um planejamento estatístico completo de dois níveis (mínimo e máximo), três variáveis (pH, dosagens de H₂O₂ e FZV) e com três repetições no ponto central. Estes ensaios realizados de acordo com os valores do ponto central auxiliam na estimativa do erro experimental. Tabelas com os valores totais obtidos são apresentadas em Apêndices. O programa Statistica (Statsoft. v. 8.0) foi utilizado para analisar os resultados dos experimentos propostos. A variável dependente Remoção de COD (%) foi avaliada como resposta ao efeito da remoção da MON e sua estrutura húmica. Resultados referentes à velocidade de remoção de COD e remoção de UV₂₅₄ estão apresentados em Apêndice 3.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das variáveis e seus efeitos sobre a remoção do COD durante o tratamento da água do lago do Regent's Park pelo processo FZV/H₂O₂.

Tabela 5.5 – Efeitos calculados de acordo com os resultados de remoção de COD pelo processo FZV/H₂O₂.

Fator	Efeito	Erro padrão	Valor de <i>t</i>	Valor- <i>p</i>
pH	-32,9575	3,855517	-8,54814	0,000120
Excesso de H ₂ O ₂ (%)	12,2425	3,855517	3,17532	0,024877
FZV (g/L)	0,9325	3,855517	0,24186	0,834640
pH * H ₂ O ₂	0,4171	3,855517	0,10829	0,918983
pH * FZV	-7,6925	3,855517	-1,99519	0,116756
H ₂ O ₂ * FZV	-3,2925	3,855517	-0,85397	0,441247

Observa-se que as variáveis pH e excesso de H₂O₂ apresentaram valores-*p* inferiores a 0,05, o qual se refere ao nível de significância a 95%. Isto indica que tais

variáveis foram significativas e influenciaram na remoção do COD, de acordo com o modelo obtido pelo programa Statistica. Entretanto, a interação entre as variáveis não apresentou valores- p suficientes (valor- $p < 0,05$) para aceitar seus efeitos de interação sobre o processo.

Quanto aos efeitos mostrados na Tabela 5.5, a variável pH apresentou valor negativo, ao passo que a variável excesso de H_2O_2 um positivo, o que significa que ao aumentar o pH do processo, ou seja, uma variação do nível inferior para o superior (de pH 4,5 para 6,5) há uma redução na remoção do COD, e ao aumentar a dosagem de H_2O_2 (de 0% de excesso da dosagem estequiométrica para 100% de excesso) há um aumento na eficiência de remoção do COD. Assim, níveis diferentes são necessários às variáveis pH e H_2O_2 para um melhor resultado.

A Figura 5.44 mostra os resultados de remoção de COD de acordo com o gráfico de Pareto. Este tipo de gráfico é outra forma de verificar se as variáveis de estudo apresentaram um efeito significativo sobre o processo. Observa-se que as variáveis pH e excesso de H_2O_2 ultrapassam a linha p (pontilhado em vermelho), indicando que estas apresentam um efeito significativo sobre a variável resposta. O aumento ou a redução das quantidades de FZV adicionadas ao processo não apresentaram o mesmo efeito das variáveis pH e H_2O_2 a nível de significância a 95%.

Em relação à ordem que as variáveis afetam a remoção de COD, foi verificado que o efeito do pH sobre o processo (efeito negativo) foi mais significativo em comparação ao H_2O_2 (efeito positivo). Assim, a remoção de COD foi favorecida ao ajustar o pH do meio reacional para valores menores (pH 4,5) seguido de uma maior dosagem de H_2O_2 (100% de excesso). Novamente é reiterada a importância do ajuste do pH para uma faixa ácida a fim de otimização da reação de Fenton, conforme reportado pela literatura (Jung et al., 2013) (Santos-Juanes et al., 2019). Também conforme observado em trabalhos anteriores a respeito do POA Fenton, o efeito da concentração do H_2O_2 é relevante para a melhoria das taxas de remoção dos compostos húmicos (Wu et al., 2011) e/ou de outros compostos orgânicos (Cheng et al., 2018).

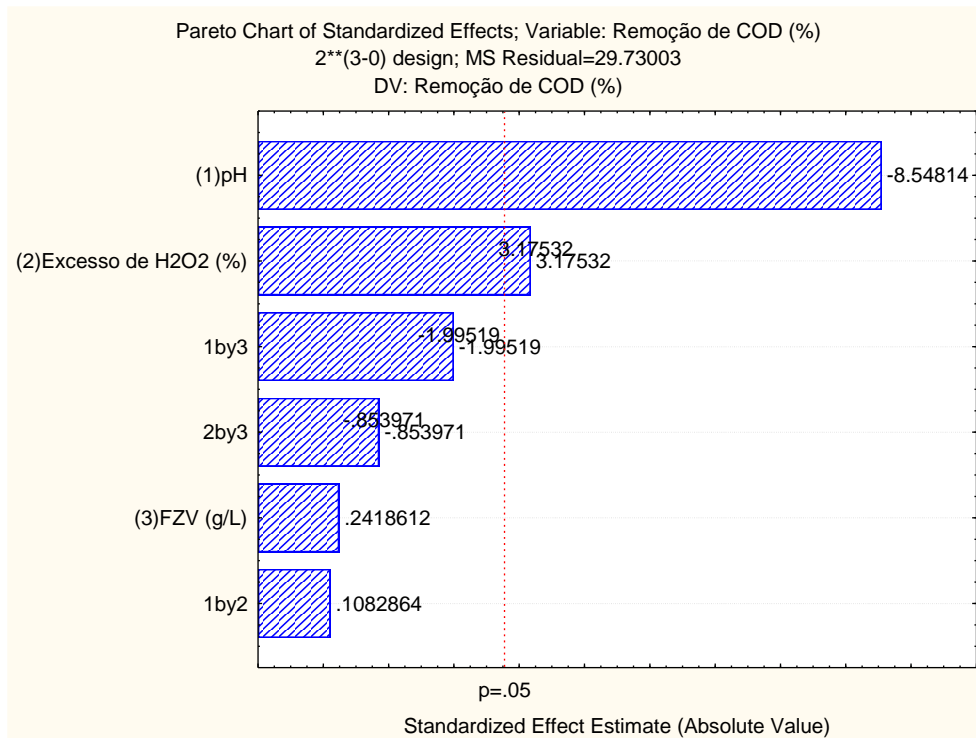


Figura 5.44 – Gráfico de Pareto para remoção de COD através do processo FZV/H₂O₂.

A respeito do FZV não apresentar efeito significativo ($p < 0,05$) para a remoção de COD, pode-se destacar que foi observado que em pH 4,5, a remoção de COD aumentou de 42% para 51% quando a quantidade de FZV foi aumentada de 25 para 50 g/L (dosagem de 100% de excesso de H₂O₂). Entretanto, para reações em pH 6,5, a mesma tendência de remoção não foi observada, visto que valores de remoção de COD decaíram de 21% para 8% a medida que se aumentou a quantidade de FZV de 25 para 50 g/L. A Figura 5.45 apresenta através do gráfico de superfície os resultados de tais variações.

Os gráficos de superfície de resposta possibilitam visualizar a interação das variáveis independentes sobre a variável resposta de estudo, indicando o ponto ótimo para o tratamento FZV/H₂O₂ em água natural. Os resultados de variação das dosagens de H₂O₂ versus a de FZV em pH 6,5 (Figura 5.45 (a)) confirmam que nesta condição de pH o FZV não apresentou influência positiva sobre a remoção de COD (cor verde). No experimento aplicado em pH 4,5 (Figura 5.45 (b)) houve um sutil favorecimento na degradação de COD ao aumentar a quantidade de FZV (cor amarelo/laranja). Possivelmente esta baixa efetividade em remover COD em pH 6,5 deve-se à interferência de óxidos/hidróxidos de ferro formados em solução (Jung et

al., 2013), apresentando maiores concentrações à medida que a quantidade de FZV aumentava, o que prejudica o processo Fenton, visto que a concentração de íons ferrosos é sobreposta a de outras espécies de ferro de não interesse do processo, diminuindo a produção de radicais com potencial de oxidação, como o $\cdot\text{OH}$ (Santos-Juanes et al., 2019). As reações referentes ao processo de formação de íons ferrosos e precipitados de ferro foram discutidas nas seções anteriores.

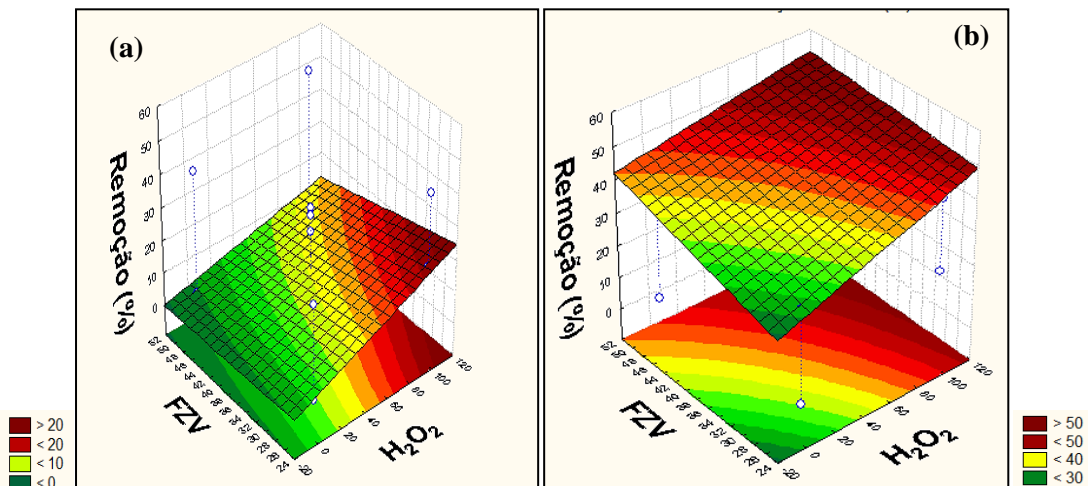


Figura 5.45 – Gráfico de superfície da interação entre quantidades de FZV e dosagem de H_2O_2 para remoção de COD pelo processo FZV/ H_2O_2 . (a) $\text{pH}_0=6,5$ e (b) $\text{pH}_0=4,5$.

A Figura 5.46 apresenta a interação entre as variáveis que responderam significativamente aos efeitos de remoção de COD do presente estudo, conforme discutido anteriormente. As variáveis pH e dosagem de H_2O_2 foram plotadas no gráfico de superfície. Observa-se que quando o pH se desloca do seu nível superior para o inferior (de 6,5 para 4,5), a dosagem de H_2O_2 se desloca do nível inferior para o superior (de 0% para 100% de excesso), ocorrendo um deslocamento para a esquerda, o qual resulta em um valor máximo da variável resposta (remoção de COD) próximo a 51%, representado pela superfície na cor vermelho/vinho.

Pode-se concluir que a reação FZV/ H_2O_2 apresenta um favorecimento na remoção do COD quando há um deslocamento da superfície de resposta para os valores mínimos de pH (4,5) e máximo de H_2O_2 (100% de excesso), sendo esta a melhor condição experimental, de acordo com os limites máximo e mínimo das variáveis

avaliadas neste estudo. O coeficiente de determinação $R^2= 0.9565$ demonstra que os valores obtidos apresentaram uma boa correlação.

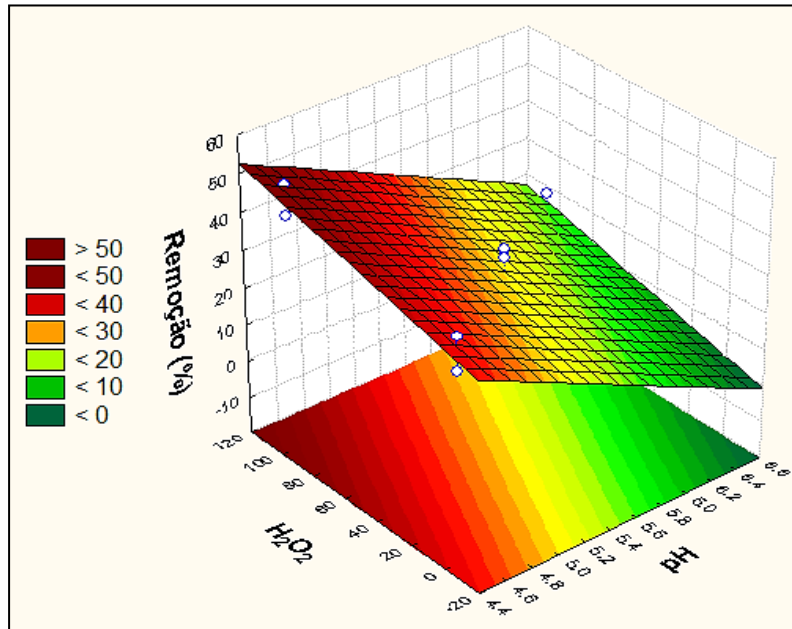


Figura 5.46 – Gráfico de superfície de interação entre pH e dosagem de H_2O_2 durante o processo FZV/ H_2O_2 . A quantidade de FZV foi mantida fixa (50 g/L).

A partir dos resultados discutidos acima, um modelo empírico das variáveis indicadas como relevantes foi feito a fim de descrever a remoção de COD após o término da reação FZV/ H_2O_2 . O modelo foi obtido pelo programa Statistica e apresentado abaixo (Equação (37)).

$$Z = 42.09 - 5.148 * x + 0.198 * y + 0.004 * x * y - 0.307 * K_1 * x - 0.0026 * K_1 * y + 69.8$$

(37)

Onde:

z= remoção de COD (%): variável resposta

x= pH inicial do processo

y= excesso de dosagem de H_2O_2 (%)

K_1 = valor constante (quantidade de FZV= 37,5 g/L)

O modelo foi elaborado considerando-se o parâmetro FZV como uma constante, com valor de 37,5 (g/L), valor este referente ao delimitado pelo ponto central do plano fatorial estatístico. Desta forma, o modelo propõe que a reação FZV/H₂O₂ seja governada (1) pelo pH inicial do meio e (2) pela dosagem de H₂O₂ para a remoção de COD da água de estudo.

Para avaliar o grau de ajuste dos valores obtidos experimentalmente ao modelo empírico, os dados foram plotados em um gráfico, obtendo-se uma regressão linear com correlação satisfatória: $R^2 = 0.7813$. O valor de Pearson foi $r = 0.884$, o qual indica uma relação linear positiva, onde os dois valores observados variam com o mesmo comportamento (quando um aumenta o outro também apresenta um aumento). Estudos têm reportado diferentes valores de correlação a respeito da concentração de COD (mg/L) em águas naturais a partir da disponibilidade da vegetação e localização do corpo hídrico, com R^2 na faixa de 0,5 – 0,86 (Chang, 2008) (Awad et al., 2018).

Os dados entre os valores observados e os calculados pela equação proposta são apresentados na Figura 5.47.

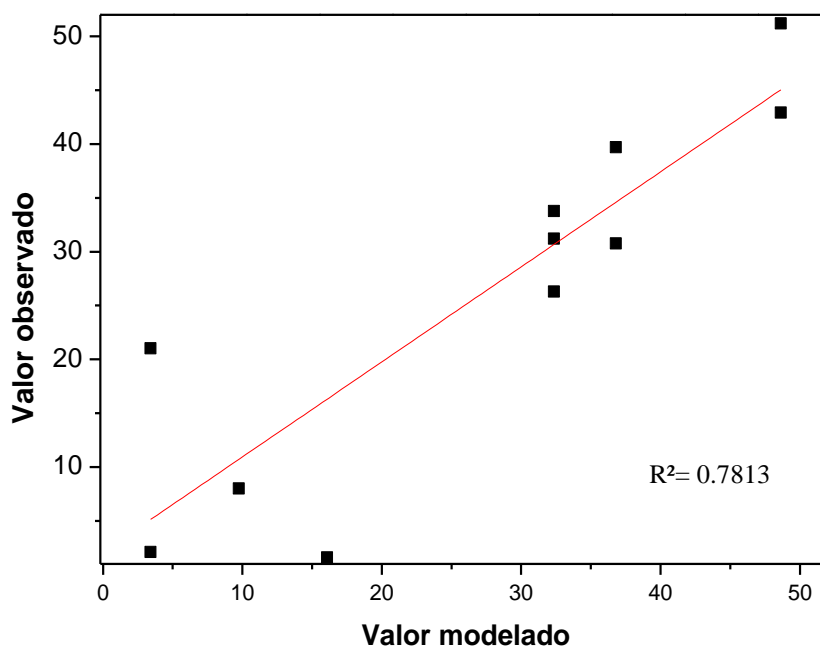


Figura 5.47 – Correlação entre os valores modelados e os observados experimentalmente a partir da remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) pelo processo FZV/H₂O₂.

A Figura 5.48 mostra os valores residuais resultantes dos valores esperados e observados da variável resposta remoção de COD (programa Statistica). Estes dados significam a diferença entre os valores esperados e os observados (Valores residuais = valor observado - valor esperado). Esta análise de resíduos auxilia na confirmação da adequabilidade do modelo de regressão proposto. Observa-se que a maioria dos pontos se concentra em torno de zero, com exceção de dois dados, denominados em estatística como outlier, “pontos fora-da-curva”, valor atípico decorrente de falha humana, instrumental ou de desvio populacional (Hodge & Austin, 2004). Estes valores são referentes aos experimentos em pH 6,5, o que pode ser presumida a necessidade de repetição destes para melhor entendimento do processo FZV/H₂O₂ e seu modelo de remoção de COD.

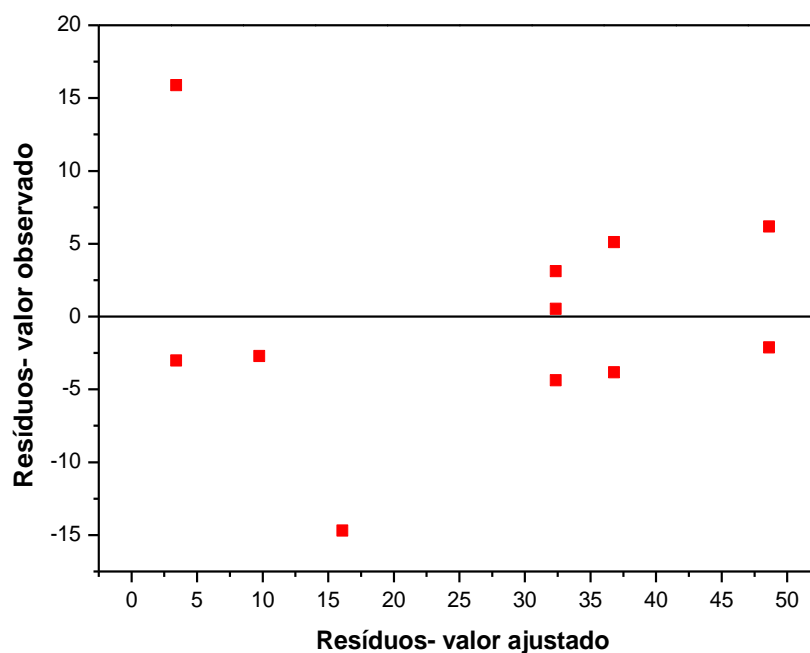


Figura 5.48 – Resíduos obtidos através dos valores modelados e dos observados experimentalmente a partir da remoção de COD pelo processo FZV/H₂O₂.

É importante ressaltar que diversos interferentes, como íons orgânico/inorgânicos presentes em corpos hídricos podem influenciar na cinética do processo oxidativo, conforme já discutido nas seções anteriores. Desta forma, o modelo empírico aqui proposto pode ser considerado como satisfatório para explicar teoricamente a eficiência de remoção de COD presente em água natural

através do processo FZV/H₂O₂ (de acordo com suas variáveis e níveis avaliados). Entretanto, este modelo foi testado para água natural com concentração de COD inicial na faixa de 2 – 8 mg/L, sendo necessário experimentos complementares a partir de corpos hídricos com diferentes características e faixas de COD para verificar o ajuste deste modelo aos dados experimentais de demais concentrações.

Foi verificado através do planejamento estatístico que a condição experimental ótima para a remoção de COD presente em água natural através do processo FZV/H₂O₂ foi (1) através do ajuste inicial do pH do processo para 4,5 e (2) através de dosagem de H₂O₂ com 100% de excesso.

O ajuste dos valores obtidos experimentalmente ao modelo empírico proposto neste trabalho apresentou uma regressão linear com correlação R²= 0.78. Entretanto, é proposta a aplicação do processo FZV/H₂O₂ em corpos hídricos com características diferentes à água do Regent's Park.

A partir de tais resultados, optou-se pela realização de experimentos complementares em faixa de pH menor à avaliada até aqui e em corpo hídrico com características físico-químicas diferentes à do lago do Regent's Park. A Seção 5.12 apresenta os resultados experimentais.

5.12 Otimização do processo FZV/H₂O₂ e aplicação em diferentes águas de superfície

Com o objetivo de verificar possíveis melhorias nas taxas de remoção da MON através do processo FZV/H₂O₂, o pH inicial do processo foi ajustado para um caráter mais ácido do que o já aplicado até aqui neste estudo (4,5 – 6,5).

Optou-se pelo pH₀= 3,5 (Wang et al., 2016) (Ertugay et al., 2017) (Fischbacher et al., 2017) (Rott et al., 2017), utilizando quantidades fixas de FZV e H₂O₂ (FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% da dosagem estequiométrica) para os

novos experimentos de oxidação avançada. As condições ácidas são mais propícias para o Fe^0 se transformar em Fe^{2+} , o que equivale a aumentar a concentração de íons ferrosos na reação de Fenton e assim, o efeito catalítico do processo (Nidheesh, 2015) (Huang et al., 2018). A Figura 5.49 comprova a maior taxa de formação de Fe^{2+} à medida que o pH inicial do processo é reduzido.

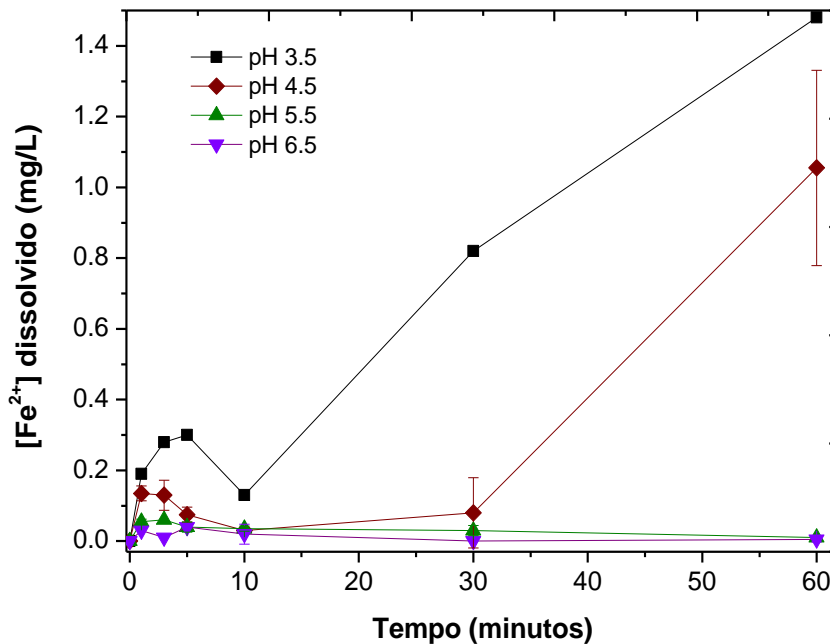


Figura 5.49 - Evolução da $[\text{Fe}^{2+}]$ em água natural (Regent's Park) durante o processo FZV/ H_2O_2 a partir de diferentes valores de pH inicial. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3,5, 4,5$ e $6,5$; $\text{FZV} = 50$ g/L e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\%$ de excesso da dosagem estequiométrica. $\text{pH}_0 = 5,5$: $\text{FZV} = 37,5$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\%$ de excesso da dosagem estequiométrica (condição do ponto central do planejamento estatístico).

Santos-Juanes et al. (2019) ao utilizar o processo FZV (em forma de lã de aço) em pH 3, 5 e 7 também observaram uma redução na concentração do ferro dissolvido ao aumentar o pH da solução reacional. Desta forma, a melhora na eficiência do processo de degradação apresenta ser proporcional ao aumento dos níveis de Fe^{2+} em solução (Jung et al., 2013).

A Figura 5.50 mostra que a variação nas percentagens de remoção de COD em amostras de água do lago do Regent's Park é produto dos diferentes valores iniciais de pH aplicados ao processo FZV/ H_2O_2 . A remoção de 59,6% ($\pm 4,73$) foi alcançada em 60 minutos de reação através de ajuste do pH para uma faixa mais

ácida, 3,5. Diferente dos experimentos em pH_0 4,5 e 5,5, discutidos anteriormente, não foi observada uma redução na velocidade de remoção de COD após os 15 minutos iniciais da reação. Isso pode ser devido ao menor aumento do pH no meio aquoso no decorrer da reação, alcançando em 60 minutos um caráter ainda ácido, como indicado na Figura 5.51. Devido ao pH mais ácido, a formação de íons ferrosos é favorecida, ao passo que quando a solução se aproxima a valores neutros de pH, a cinética oxidativa do processo é retardada pela formação de hidróxidos de ferro, os quais não favorecem a reação de Fenton (Santos-Juanes et al., 2019).

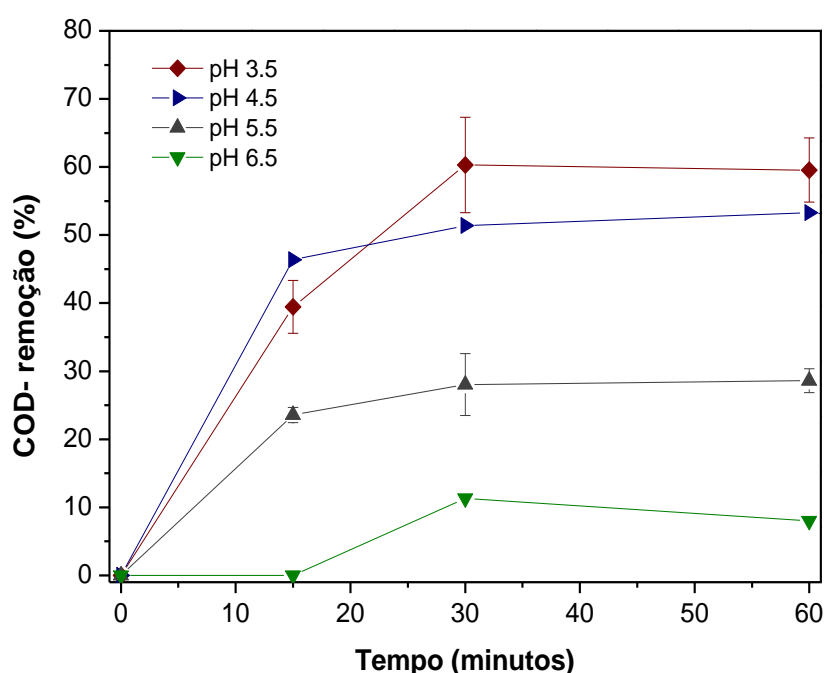


Figura 5.50 - Remoção de COD em água natural (Regent's Park) tratada pelo processo FZV/ H_2O_2 a partir de diferentes valores iniciais de pH. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3,5, 4,5$ e $6,5$; FZV = 50 g/L e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\%$ de excesso da dosagem estequiométrica. $\text{pH}_0 = 5,5$: FZV = 37,5 e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\%$ de excesso da dosagem estequiométrica (condição experimental do ponto central estatístico).

Observou-se um aumento de cerca de 10% na taxa de remoção de COD ao reduzir o pH inicial da solução de 4,5 para 3,5, porém, não foi observada diferença significativa entre ambos resultados a nível estatístico (Teste t, $p < 0,05$). Também, apesar do ajuste de pH, os resultados indicaram que a MON não foi totalmente mineralizada. Considerando que produtos intermediários de oxidação do AH foram formados, estes podem ter afetado a taxa de degradação,

principalmente se apresentarem características recalcitrantes (Wang et al., 2001) (Kim et al., 2016).

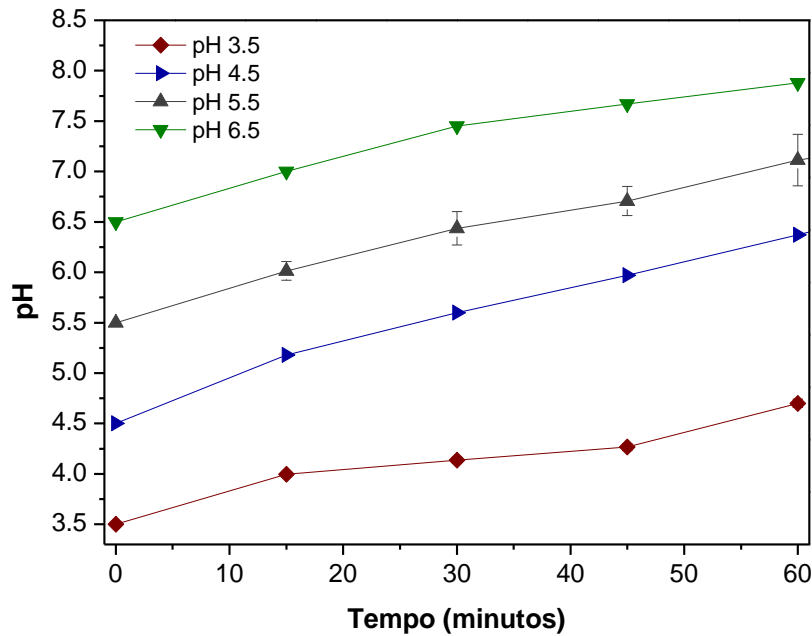


Figura 5.51 - Evolução do pH em água natural (Regent's Park) durante o processo FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 3,5, 4,5 e 6,5: FZV= 50g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; pH₀= 5,5: FZV= 37,5 e [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (condição experimental do ponto central estatístico).

A partir do novo ajuste de pH (pH= 3,5), o processo FZV/H₂O₂ foi aplicado em dois tipos de corpo hídrico, um lago e um rio, com o objetivo de verificar sua eficiência em águas de superfície com diferentes características. Para tal, amostras do lago do Regent's Park e do Rio Tâmsa (Londres, Inglaterra) foram coletadas durante a estação do Outono, em dias de 0,0 mm.dia⁻¹, 1,14 mm.dia⁻¹ e 3,1 mm.dia⁻¹ de precipitação pluviométrica (World Weather on line, 2019). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Os valores médios iniciais de COD foram $8,8 \pm 3,11$ mg /L e $7,17 \pm 1,59$ mg /L para amostras do Regent's Park e do Rio Tâmsa, respectivamente. A Tabela 5.6 apresenta os valores de caracterização de ambas as matrizes aquáticas e a Figura 5.521 a medição de seus espectros UV-Vis (200 – 400 nm) antes do tratamento FZV/H₂O₂.

Tabela 5.6 - Média e desvio padrão das características de composição da água natural obtida em amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmisia.

Parâmetros	Unidade	Regent's Park	Rio Tâmisia
UV ₂₅₄		0.175 ±0.01	0.138 ±0.03
* SUVA	L mg ⁻¹ m ⁻¹	2.3 ±0.704	2.01 ±0.872
pH		7,76 ±0,1	7,4 ±0,141
*COD	mg.L ⁻¹	8,12 ±2,5	7,17 ±1,591
Condutividade	µs.m ⁻¹	1002,67 ±41,1	235
Oxigênio Dissolvido	mg.L ⁻¹	3,43 (19 °C) ±0,43	5,15 (17,4°C)
Turbidez	NTU	1,22 ±0.255	13,1 ±0,001
Cloro (livre)	mg.L ⁻¹	0,03 ±0.011	0,09
Ferro (total)	mg.L ⁻¹	0,024 ±0,004	-
Cloreto	mg.L ⁻¹	76,95 ±1,294	539,8 ±0,007
Nitrato	mg.L ⁻¹	0,975 ±1,31	45,5 ±0,002
Brometo	mg.L ⁻¹	0,21 ±0,038	1,34 ±0.001
Fosfato	mg.L ⁻¹	2,4 ±1,98	1,84 ±0.06

*SUVA: specific ultraviolet absorbance ($SUVA_{\lambda} = UV_{\lambda} / COD * 100$, onde λ é o comprimento de onda específico). COD: Carbono Orgânico Dissolvido. Resultados de água natural obtidos a partir de coletas no outono (mês de outubro e novembro).

Os resultados do espectro indicados na Figura 5.52 mostram uma inclinação acentuada em comprimento de onda <300 nm principalmente para amostras do Regent's Park. Como já referenciado anteriormente (Wang et al., 2001) (Rodríguez et al., 2016), o espectro UV-Vis das substâncias húmicas apresenta um aumento na absorbância a medida que o comprimento de onda decresce, sendo esta medida mais aparente quando a concentração de MON é maior. A absorbância em maior comprimento de onda (>400 nm) é relativamente baixa em comparação com as observadas nas faixas de UV, por isso optou-se por realizar um monitoramento da absorbância na faixa de 200 a 400 nm.

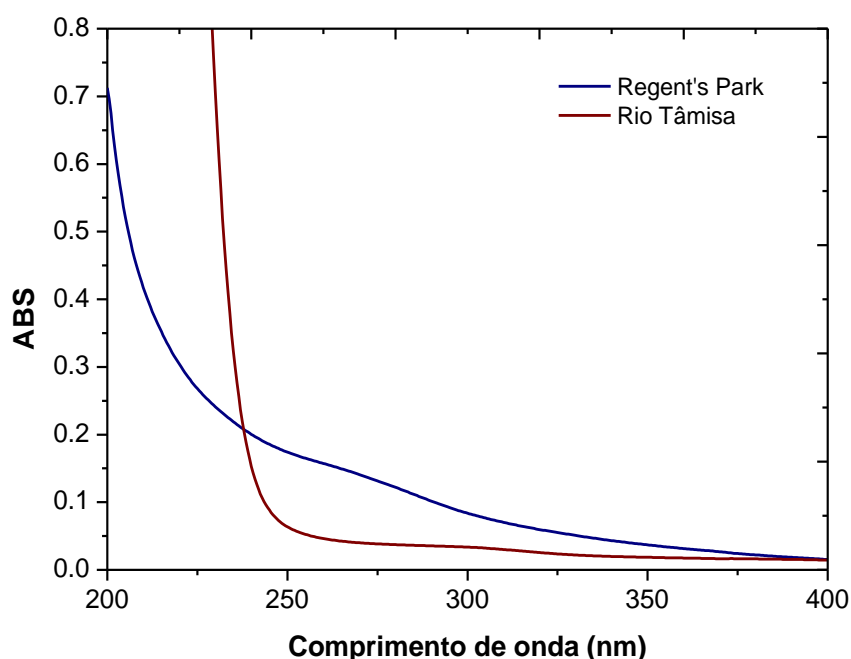


Figura 5.52 - Espectros de absorção UV-Vis de amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmis antes do tratamento FZV/H₂O₂. COD₀= 11,0 mg/L (Regent's Park) e 8,0 mg/L (Rio Tâmis). Os resultados do espectro são referentes à amostras coletas no mesmo dia.

Além da maior absorvidade UV₂₅₄ para amostras de água coletadas no lago do Regent's Park, a Tabela 5.6 também apresenta diferenças consideráveis nos valores de turbidez. O comportamento do comprimento de onda em 250 nm mostrou uma forte elevação na água do Rio Tâmis, como indicado na Figura 5.51. Um dos possíveis interferentes pode ser a turbidez, já que esta é um dos fatores de interferência no monitoramento da MON ao utilizar um espectrofotômetro (Wang et al., 2001). Enquanto amostras do Regent's Park continham 1.22 (NTU), amostras do Rio Tâmis apresentaram elevados valores, 13.1 (NTU). Esta variação de parâmetros como a turbidez é comum e dependente da região, clima, pluviosidade e atividades antrópicas locais. Corpos hídricos como os localizados no Estado de São Paulo (Brasil) apresentam valores de turbidez tão ou mais elevados do que os obtidos em medições no Rio Tâmis, com valores na faixa de 7 a 78.0 NTU (Cunha et al., 2016).

Outro fator a ponderar na interferência da absorvidade da MON é a possível presença de produtos químicos na água capazes de absorção na faixa de

200-400 nm, acarretando em interferência significativa nos espectros (Wang et al., 2001). De fato, o Rio Tâmsa, diferente das águas do Regent's Park (área mais exposta à vegetação de entorno), é um corpo hídrico potencialmente receptor de diversos compostos químicos (Bowes et al., 2018) (Hanamoto et al., 2018), com diversos cursos d'água tributários (Thames River Water Quality, 2016). Os valores apresentados na Tabela 5.6 para a presença de íons inorgânicos como cloreto e nitrato mostram elevadas concentrações no Rio Tâmsa em comparação ao lago do Regent's Park, corroborando a maior exposição deste rio a fatores externos e antrópicos.

A Figura 5.53 mostra diferenças visuais de turbidez nas águas do Regent's Park e Rio Tâmsa, coletadas no mesmo dia ($0,0 \text{ mm.dia}^{-1}$ de precipitação pluviométrica).

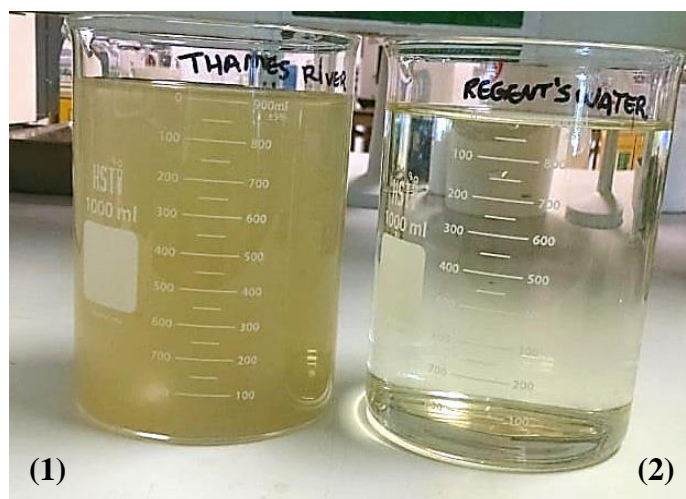


Figura 5.53 - Amostras de água (1) do Rio Tâmsa e (2) lago do Regent's Park coletadas no mesmo dia antes do tratamento FZV/H₂O₂ (ambas sem filtração prévia). Características da amostragem no Rio Tâmsa: UV₂₅₄= 0,116, COD= 8,3 mg/L, Turbidez= 13,0 (NTU). Características da amostragem no Regent's Park: UV₂₅₄= 0,164, COD= 11,0 mg/L, Turbidez= 1,04 (NTU).

Para esclarecer o processo de degradação (em pH inicial 3,5) em ambas as matrizes aquáticas, foi realizado um espectro UV-VIS antes e após o tratamento FZV/H₂O₂ (FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso) aplicado em amostras coletadas no mesmo dia, com $0,0 \text{ mm.dia}^{-1}$ de precipitação, como indicado na

Figura 5.54. A absorbância (400 - 200 nm) diminuiu durante o tempo de reação tanto para a água do Regent's Park quanto para o Rio Tâmis. Os resultados confirmam a eficiência de decomposição da matéria orgânica através dos dados de monitoramento do UV-VIS, inclusive em 254 nm, responsável pela absorvidade do AH.

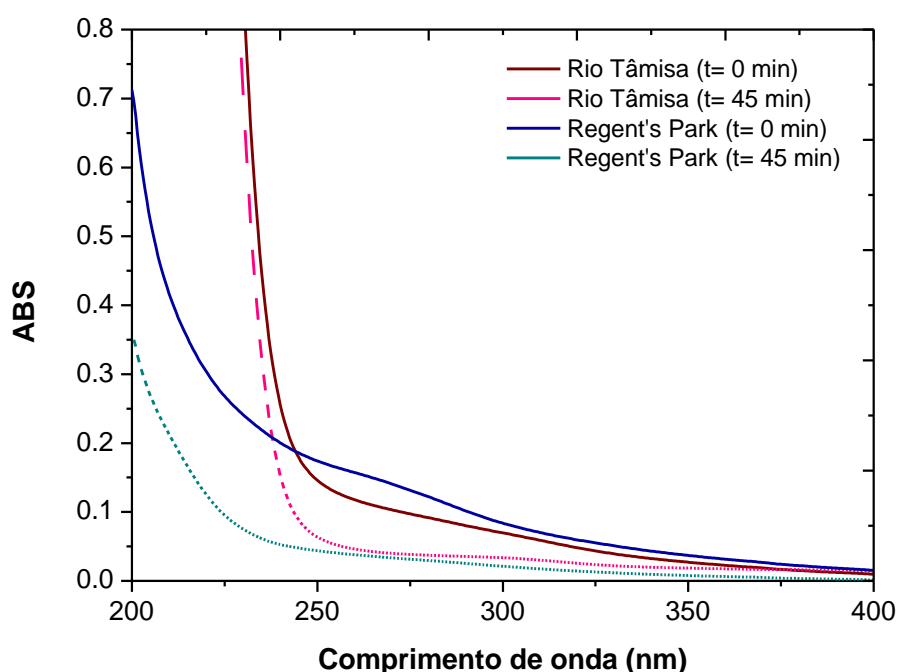


Figura 5.54 - Espectros de absorção UV-Vis de amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmis (coletadas no mesmo dia) antes e após o tratamento FZV/H₂O₂. Valores iniciais: COD = 8,0 mg/L e UV₂₅₄= 0,116 (Rio Tâmis) e COD= 11,0 mg/L e UV₂₅₄= 0,164 (Regent's Park). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5.

Amostras de água do Regent's Park e do Rio Tâmis coletadas em diferentes dias, porém com valores SUVA₂₅₄ próximos, também foram submetidas ao processo FZV/H₂O₂ (pH₀= 3,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso). Os valores SUVA₂₅₄ foram 2,48 ±0,133 e 2,47 ±0,295 (L mg⁻¹ m⁻¹) sob faixa pluviométrica de 1,14 mm.dia⁻¹ e 3,1 mm.dia⁻¹ para Regent's Park e Rio Tâmis, respectivamente. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados indicados na Figura 5.55.

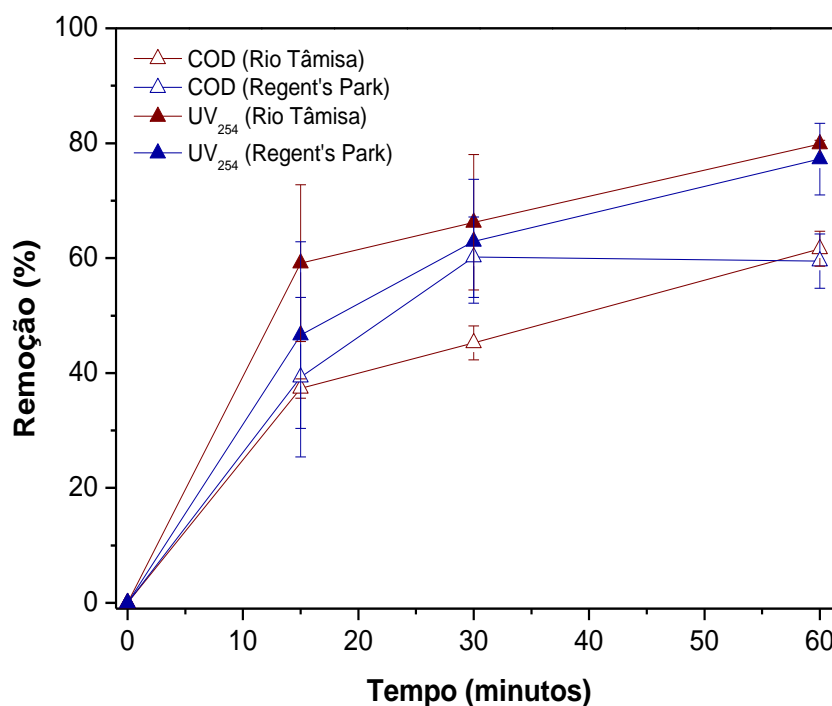


Figura 5.55 - Remoção de COD e UV₂₅₄ através do processo FZV/H₂O₂ em águas tratadas do Rio Tâmis e Regent's Park. Valores iniciais: COD= 6,43 ±0,166 mg/L e UV₂₅₄= 0,159 cm⁻¹ (Rio Tâmis) e COD= 6,75 ±0,184 mg/L e UV₂₅₄= 0,168 ±0,01 cm⁻¹ (Regent's Park). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5.

A partir dos resultados da Figura 5.55 pode-se verificar percentuais de remoção de COD e UV₂₅₄ semelhantes para ambas as matrizes aquáticas, apesar de apresentarem variações de turbidez, condutividade, entre outras. Aos 60 minutos de reação a mineralização da matéria orgânica foi de 61,6% (±3,03) para amostras do Rio Tâmis e 59,6% (±4,73) para amostras do Regent's Park. A remoção de UV₂₅₄ foi 79,87% (±0,63) para Rio Tâmis e 77,25 (±6,2) para Regent's Park. A variação das taxas de remoção entre os corpos hídricos não foi estatisticamente significativa, com valor-*p*= 0,85 (Teste t, *p*< 0,05), confirmando similar eficiência de remoção do COD e UV₂₅₄ pelo processo FZV/H₂O₂.

Assim como observado em resultados anteriores, as taxas de remoção de COD foram menores em comparação ao UV₂₅₄ independente do tipo de corpo hídrico tratado. Esta diferença reforça que as possíveis reações entre os radicais •OH e a MON, especialmente entre os AHs (como por exemplo, reações de adição

de radicais $\bullet\text{OH}$ aos sítios aromáticos), podem não ser suficientes para o alcance total da mineralização, mas favorece a redução da complexidade estrutural das frações aromáticas (Katsumata et al., 2008).

Experimentos complementares em amostras do Rio Tâmis foram realizados com o objetivo de verificar o efeito da aplicação de diferentes dosagens de H_2O_2 para o processo FZV/ H_2O_2 em um corpo hídrico com características diferentes do Regent's Park. Para tal, o H_2O_2 foi dosado a partir de quantidades estequiométricas e com 100% de excesso, mantendo as demais variáveis fixas (pH e FZV). Os experimentos foram realizados em triplicata.

A Figura 5.56 mostra que ao dobrar a dosagem de H_2O_2 , as taxas de remoção de COD e UV_{254} aumentaram de 44,8% ($\pm 7,2$) para 61,6% ($\pm 3,03$) e 76,4% ($\pm 4,7$) para 79,9% ($\pm 0,63$), respectivamente. Esta proporção de aumento na mineralização ao elevar a dosagem de H_2O_2 são similares às obtidas para pH 4,5. Os resultados indicam a importância de dosagens favoráveis de H_2O_2 para aperfeiçoar a degradação da matéria orgânica natural, como já relatado anteriormente.

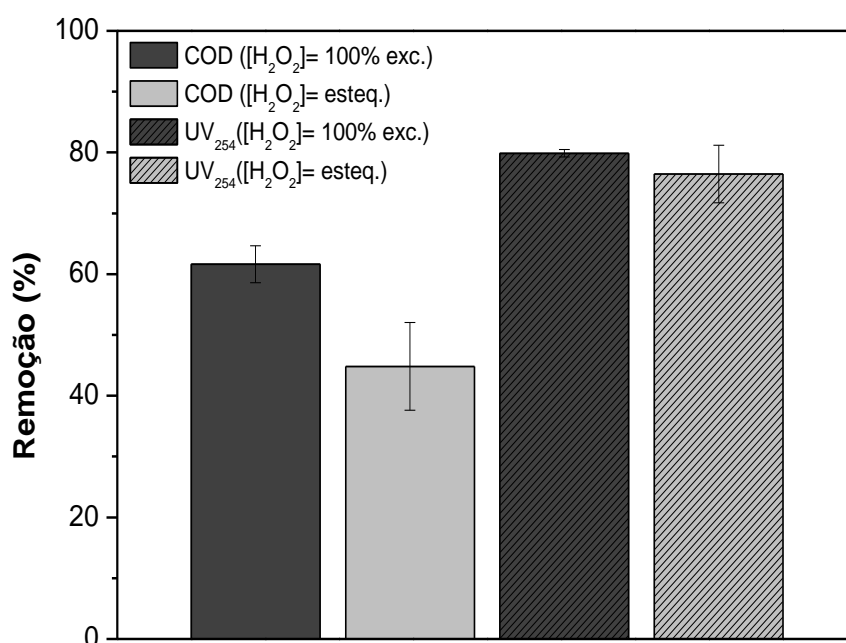


Figura 5.56 - Remoção de UV_{254} e COD através do processo FZV/ H_2O_2 aplicado em água do Rio Tâmis após variar as dosagens iniciais de H_2O_2 . Valores iniciais de COD $8,49 \pm 0,057$ mg/L e $\text{SUVA} = 1,36 \pm 0,009$ ($\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$) para dosagem estequiométrica de H_2O_2 e COD $6,43 \pm 0,664$ mg/L e $\text{SUVA} = 2,47 \pm 0,295$ ($\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$) para dosagem de H_2O_2 100% de excesso. Condições experimentais: $\text{pH}_0 = 3,5$; FZV = 50 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2] =$ Estequiométrico e 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

Desta forma, o aumento da dosagem de H_2O_2 possibilitou otimizar a mineralização da MON, conforme resultados já indicados em discussões anteriores, confirmando o que têm sido reportado pela literatura (Molnar et al., 2011) (Jung et al., 2013) (Santos-Juanes et al., 2019).

Com base nos resultados apresentados nesta seção, é possível afirmar que o tratamento FZV/ H_2O_2 aplicado sob as mesmas condições experimentais (pH inicial, dosagem de H_2O_2 e FZV) em corpos hídricos com diferentes características, como o lago do Regent's Park e o Rio Tâmisa (Londres, UK), apresenta a mesma faixa de eficiência de mineralização e redução da fração aromática presente na MON (ambos os corpos hídricos apresentaram valores iniciais de SUVA similares).

5.13 Reuso do FZV

Esta seção descreve os experimentos de reuso do FZV a partir do processo FZV/ H_2O_2 aplicado em água do lago do Regent's Park. A possibilidade de reuso do material é um dos parâmetros importantes para avaliar a viabilidade do processo em termos dos custos.

Após a primeira batelada da reação FZV/ H_2O_2 , o FZV foi reutilizado para consequentes bateladas sem a aplicação de tratamentos químicos de limpeza/decapagem prévia. Os experimentos do primeiro ciclo de uso do FZV foram realizados em triplicata e os demais em duplicata, em condições de $pH_0=3,5$, $[H_2O_2]=100\%$ de excesso e $FZV=50\text{ g/L}$. Os resultados de remoção foram primeiramente observados através de varredura em 200 – 400 nm, como indicado na Figura 5.57, avaliando-se a água natural (1) antes do início da reação FZV/ H_2O_2 , (2) após o primeiro ciclo de uso do FZV na reação e (3) após seu quarto e último ciclo de uso.

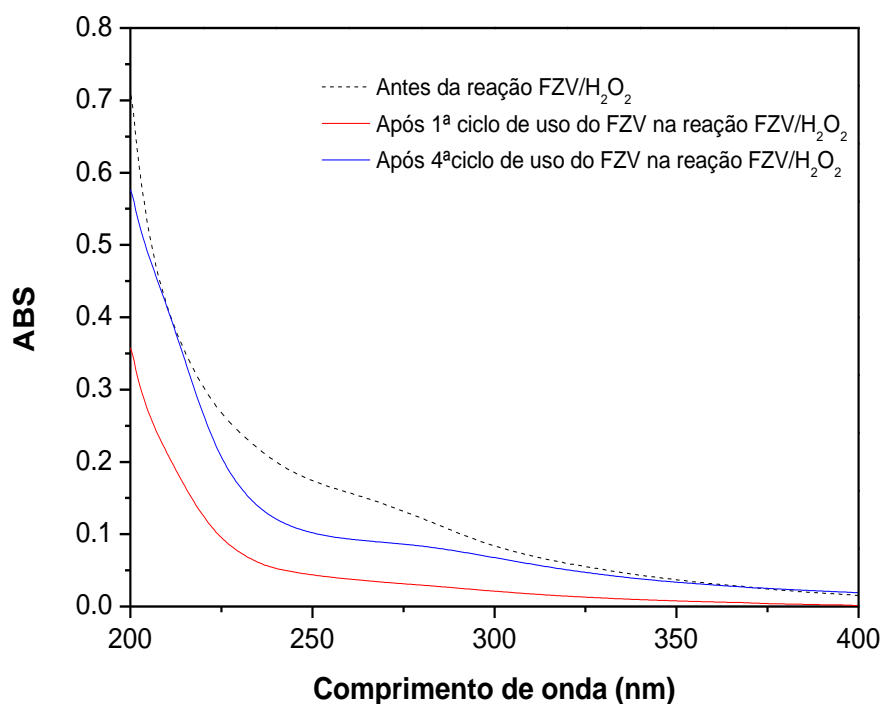


Figura 5.57 – Espectros de absorção UV-Vis de amostras de água do Regent's Park antes e após o tratamento FZV/H₂O₂ (após 1º e 4º ciclo de uso do FZV). Condições experimentais: [H₂O₂]₀= excesso de 100% da dose estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5.

A Figura 5.58 apresenta os resultados de remoção de COD e UV₂₅₄ a partir dos testes de uso e reuso do FZV no decorrer de 4 ciclos. Observa-se um decaimento na eficiência de remoção, o qual indica um limite de reutilização do FZV. Em relação à remoção de COD, o 1º ciclo de aplicação do FZV apresentou uma eficiência de 59,6% ($\pm 4,73$), o 3º ciclo 41,5% ($\pm 4,93$) e o 4º ciclo 38% ($\pm 5,66$). Os resultados referentes ao 2º ciclo não foram contabilizados devido a problemas no equipamento medidor de COT (carbono orgânico total). As medições de UV₂₅₄ também mostraram um comportamento de decaimento, com remoções de 77,2% ($\pm 6,2$) no 1º ciclo, 66,3% ($\pm 2,43$) no 2º ciclo, 60% ($\pm 3,5$) no 3º ciclo e 60,57% ($\pm 4,85$) no 4º e último ciclo avaliado. Observa-se uma maior estabilidade na redução de UV₂₅₄ a partir do 2º ciclo.

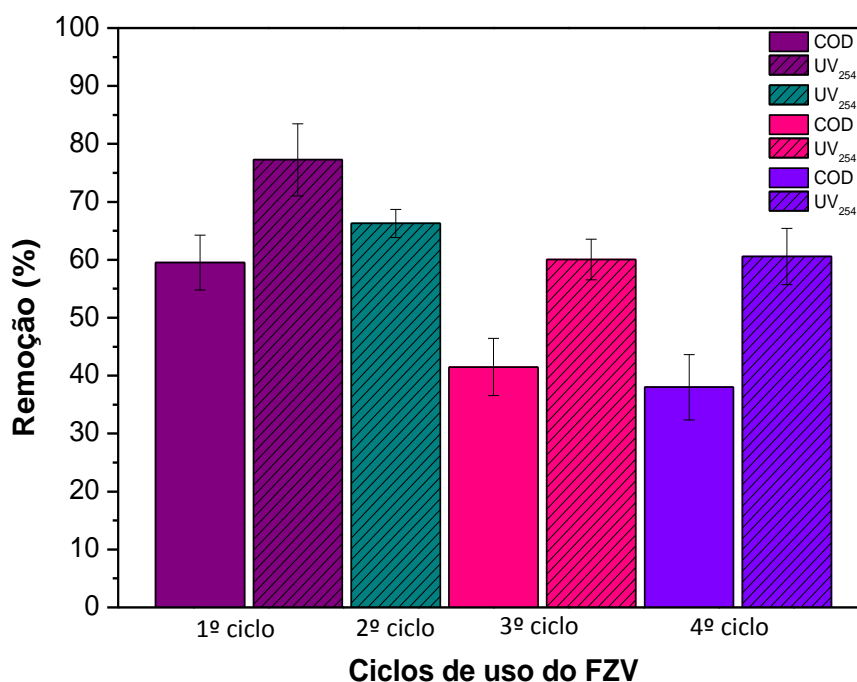


Figura 5.58 – Efeito do reuso do FZV no processo FZV/H₂O₂ para a remoção de COD e UV₂₅₄. Condições experimentais: [H₂O₂]₀= 100% de excesso da dosagem estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH₀= 3,5.

A Figura 5.59 apresenta o decaimento da concentração de H₂O₂ a cada ciclo de uso do FZV. Observa-se que a taxa de consumo do oxidante é reduzida ao longo dos ciclos, o que auxilia no entendimento da redução da eficiência do processo no decorrer do reuso do ferro. Pode-se propor que à medida que o FZV foi reutilizado, uma nova camada de óxidos/hidróxidos foi formada na sua superfície (já que não houve limpeza/decapagem do material entre os ciclos de reuso), reduzindo a área disponível para reação e transferência do Fe²⁺ ao meio aquoso para reagir com o H₂O₂ (Martins et al., 2012), o qual conseqüentemente, passa a apresentar uma menor velocidade de consumo.

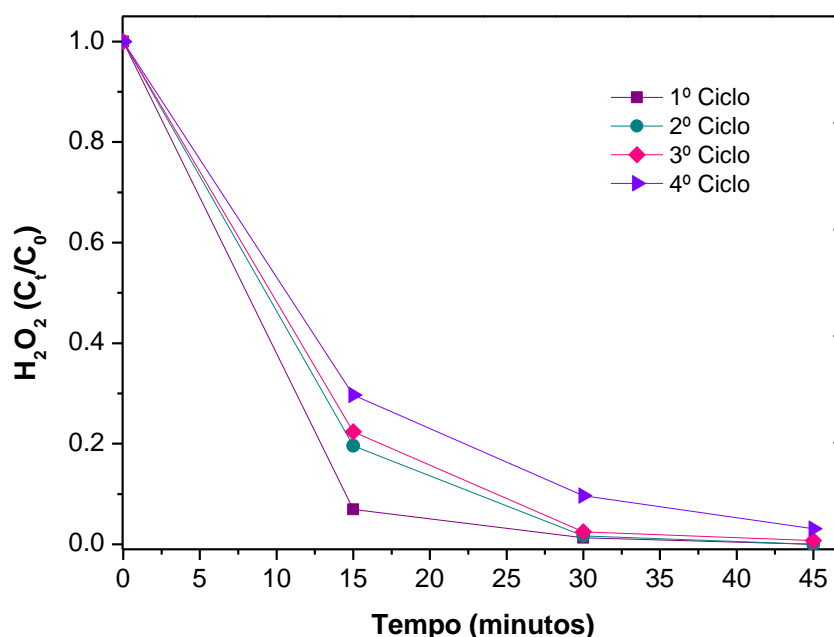


Figura 5.59 – Concentração do H_2O_2 no decorrer de 45 minutos de reação FZV/ H_2O_2 durante os 4 ciclos de uso do FZV. Condições experimentais: $[H_2O_2]_0$ = excesso de 100% da dose estequiométrica; FZV= 50 g/L; pH_0 = 3,5.

A formação desta camada passiva de óxidos durante o processo oxidativo investigado foi confirmada através de resultados de MEV/EDS em corte transversal do FZV conforme mostrado na Figura 5.60, onde (a) é antes do processo FZV/ H_2O_2 e (b) após o 1º ciclo de uso do FZV no processo FZV/ H_2O_2 . As imagens mostram maior espessura de uma camada de óxido após o FZV reagir com o H_2O_2 , confirmada por EDS (em amarelo) na figura (b), a qual indica predominante presença de oxigênio nesta camada.

Observa-se assim que a produção de óxidos na superfície do FZV (Xiang et al., 2016) favorece a formação de uma camada passiva sobre o FZV, limitando o transporte de massa dos íons ferrosos do metal para a solução aquosa, reduzindo sua reatividade (Rhen et al., 2005) (Dong et al., 2010). Devido à presença desta camada superficial, a taxa de dissolução e reação do metal se torna reduzida (Landolt, 2007) (Martins et al., 2012), retardando a velocidade de degradação de COD à medida que o FZV é reutilizado.

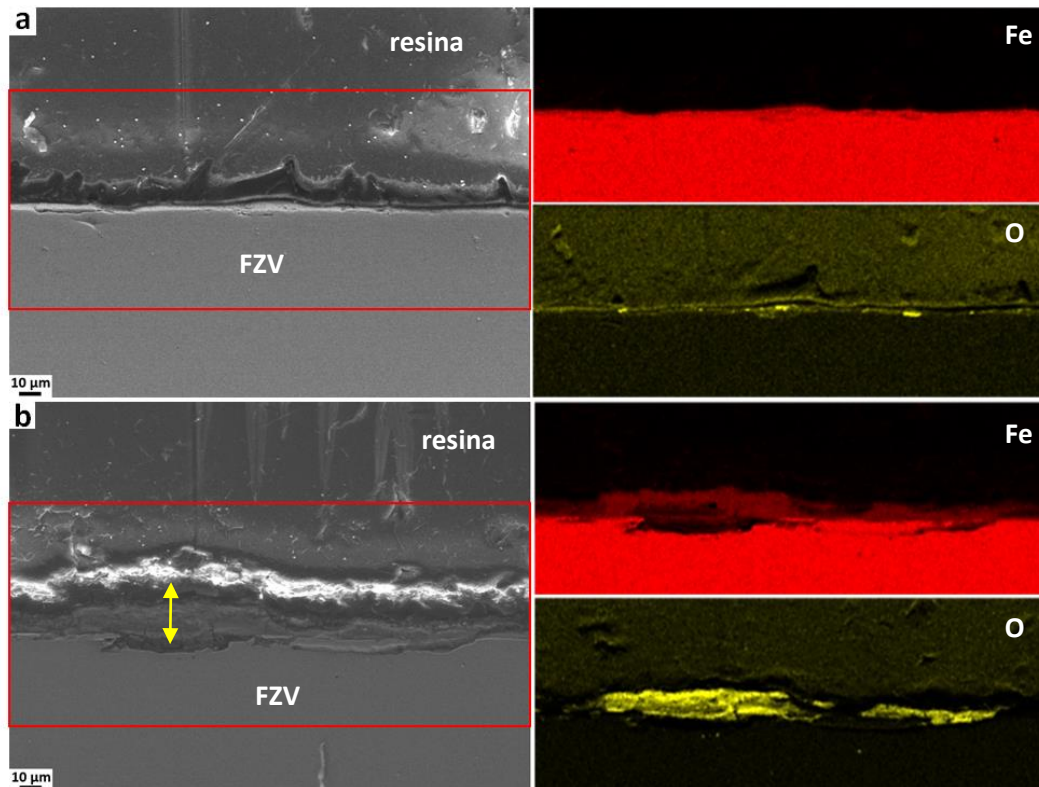


Figura 5.60 - Imagens de seção transversal do FZV (a) antes da reação FZV/H₂O₂ e (b) após 1º ciclo de uso do FZV na reação FZV/H₂O₂. Imagem de EDS em (a) mostra a predominância do elemento Fe. Em (b) observa-se uma camada passiva de óxidos de ferro sobre a superfície do FZV reagido, indicado em amarelo. A seta indica a espessura da camada de óxido. Condições experimentais: pH₀= 3,5, FZV= 50 g/L, [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

Huang et al. (2018) investigaram a remoção de DQO (demanda química de oxigênio) em efluente de ácido cítrico através do reuso de partículas de FZV no sistema FZV/H₂O₂ (pH₀= 3). Ao contrário dos resultados obtidos no presente estudo, os autores relataram um aumento na taxa de remoção após o 1º ciclo de uso do ferro metálico (remoção de 30% de DQO no 1º ciclo e 45% no 2º ciclo), entretanto, a partir do 2º ciclo foi observado um contínuo declínio (38% de remoção de DQO no 4º ciclo e 7% no 7º ciclo).

Martins et al. (2012) também reportaram um decaimento na eficiência do processo FZV/H₂O₂ ao reutilizar o ferro metálico. Os autores utilizaram cortes de FZV (resíduos da indústria de processamento de ferro) para o tratamento de lixiviados de aterro urbano (após a etapa de tratamento biológico). Ao reutilizar o FZV os mesmos verificaram um decréscimo na eficiência de remoção de DQO de

60% para 42% após o 4º ciclo de uso do metal. Assim como no presente trabalho, o FZV não foi submetido a tratamentos prévios de limpeza a cada ciclo, mas os autores sugerem que uma limpeza na superfície do catalisador possa minimizar o acúmulo de óxidos em sua superfície, favorecendo o processo oxidativo. Wang et al. (2016) reiteram que em processos tipo Fenton heterogêneo, o desempenho do catalisador reciclado pode ser afetado pela permanência do lixiviado do metal na sua superfície, resultando na desativação do material.

Li et al. (2017) relataram que a reatividade do FZV (particulado) utilizado em seus experimentos para remoção de p-nitrofenol através de FZV/H₂O₂/persulfato não foi inibida pelo seu reuso. Os autores observaram pouca camada passiva na superfície do FZV, justificada pela contínua ação dos oxidantes H₂O₂ e persulfato no meio aquoso, os quais possivelmente contribuíram para a dissolução de óxidos na superfície do FZV. De acordo com Namkung et al. (2005) e Xiang et al. (2016), uma vez que a camada revestida sobre a superfície do FZV (camada passiva) é removida por algum processo físico-químico, a corrosão do ferro metálico ocorre de forma contínua, favorecendo o processo Fenton.

Alguns estudos também já reportaram possíveis interações de compostos orgânicos durante o processo de corrosão do FZV, como por exemplo, os ácidos húmicos, atuando como passivadores contra a corrosão da superfície do metal (podendo alguma fração ser depositada sobre a superfície do ferro) ou como aceptores de elétrons, contribuindo para a inibição de corrosão da superfície (Namkung et al.,2005) (Tsang et al. 2009).

Foi verificado um declínio de remoção UV₂₅₄ e principalmente de COD durante os ciclos de reuso do FZV. Provavelmente, tais resultados se devem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do FZV durante seu reuso. A formação desta camada foi identificada através de análises de MEV.

Apesar do declínio na remoção de UV₂₅₄ e COD durante o reuso do FZV, com valores de remoção de COD e UV₂₅₄ após o 4º ciclo de 30% (± 5.66) e 60% (± 4.85) respectivamente, é importante considerar a maior facilidade de recuperação deste material, devido às suas dimensões (área de superfície total de 2.56 cm²) e a viabilidade de reaproveitamento.

5.14 Mecanismo da Reação FZV/H₂O₂

A eficiência do processo FZV/H₂O₂ conforme discutido anteriormente, é dependente principalmente do pH do meio reacional e da quantidade de H₂O₂ dosada ao sistema, favorecendo a produção do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). A Figura 5.61 apresenta o decaimento do H₂O₂ durante o processo FZV/H₂O₂ aplicado em amostras do lago do Regent's Park a partir da melhor condição experimental de acordo com o planejamento fatorial: pH₀= 4.5 e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. É de conhecimento que a cinética de consumo/decaimento do H₂O₂ pode seguir um modelo de primeira ordem (Reina et al., 2012) (Ling et al., 2018), onde k (constante cinética) é dependente da atividade de catalisadores como o ferro, ou da presença de substâncias sólidas em suspensão. Assim, a velocidade de decaimento do H₂O₂ no processo FZV/H₂O₂ foi descrita de acordo com a Equação (38).

$$\ln ([\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2]_0) = -k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot t \quad (38)$$

onde: $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ é a constante de velocidade para a reação de decaimento do H₂O₂ durante o processo FZV/H₂O₂ em determinado tempo.

Conforme mostrado na Figura 5.61, uma maior taxa de decomposição linear do H₂O₂ é observada nos primeiros 15 minutos do processo oxidativo, com um consumo de cerca de 66% de H₂O₂ ($k = 0,0725 \text{ min}^{-1}$). Segundo Zhou et al. (2008), o H₂O₂ tem um importante papel no processo FZV/H₂O₂, sendo que nestes primeiros minutos de reação, seu rápido decaimento pode ser justificado em função da reação com a superfície do FZV, liberando simultaneamente íons ferrosos para a solução para o consequente efeito catalítico destes íons ferrosos sobre o H₂O₂, produzindo os radicais $\cdot\text{OH}$. Já em 30 e 45 minutos de reação, a velocidade de decaimento do H₂O₂ foi reduzida ($k_{\text{obs}} = 0,064$ e $0,058 \text{ min}^{-1}$ em 30 e 45 minutos, respectivamente), o que corrobora a nula degradação de COD observada após 30 minutos do processo FZV/H₂O₂.

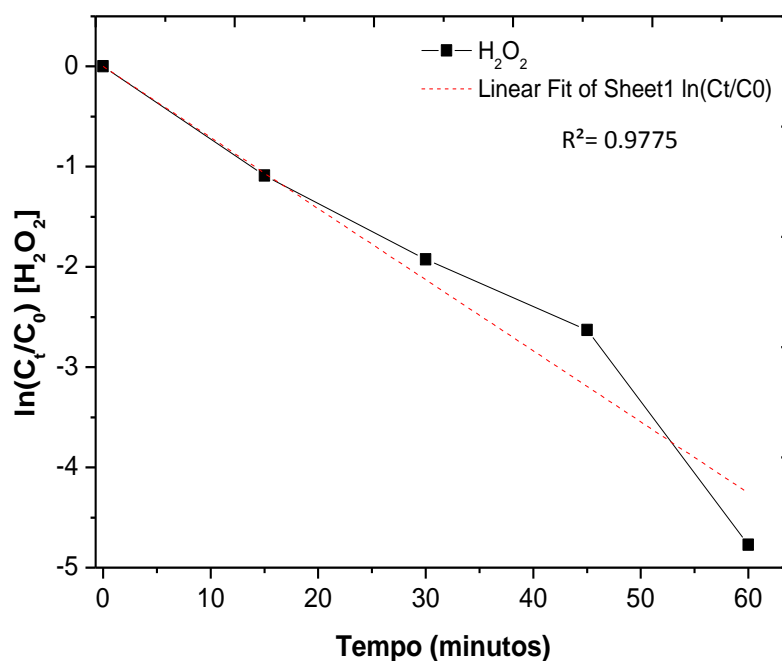


Figura 5.61 – Decaimento da concentração de H₂O₂ no decorrer do tempo reacional do sistema FZV/H₂O₂. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica.

A Figura 5.62 mostra resultados de decaimento de COD a partir da condição experimental de pH₀ 4,5 e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. Além disso, também é ilustrado o resultado de decaimento de COD a partir de experimentos realizados em triplicata (condições do ponto central do planejamento estatístico). Os resultados indicam que a degradação do carbono orgânico dissolvido (variável resposta de acordo com o planejamento fatorial) ocorreu em duas etapas: (i) através de uma maior taxa de degradação de COD, denominada estágio I e (ii) através da redução da taxa de degradação, denominada estágio II (Malik & Saha, 2003) (Ifelebuegu et al., 2016). É observado que estes estágios estão presentes tanto em soluções a pH inicial 4,5 quanto em pH inicial 5,5. Os experimentos em triplicata (em pH 5,5) auxiliam na confirmação dos resultados obtidos.

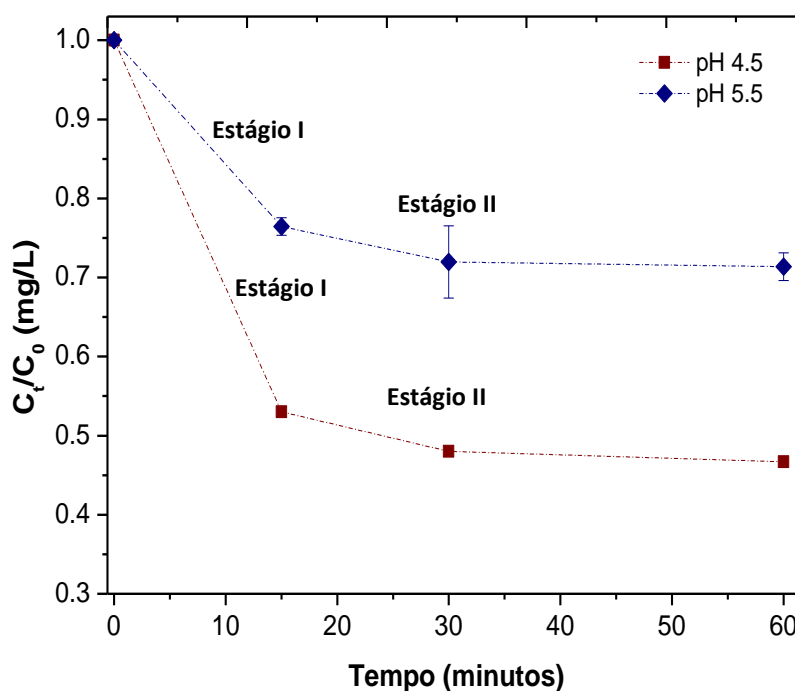
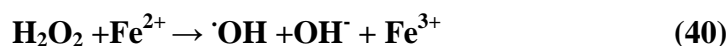
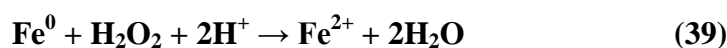


Figura 5.62 – Decaimento de COD durante o processo FZV/H₂O₂ aplicado em amostras do lago do Regent's Park. Condições experimentais: pH₀= 4,5, FZV= 50 g/L e [H₂O₂]= 100% de excesso da dosagem estequiométrica. pH₀ 5,5, FZV= 37,5 g/L, [H₂O₂]= 50% de excesso da dosagem estequiométrica (ponto central do planejamento fatorial).

A partir do experimento FZV/H₂O₂ em pH inicial 4,5 foi verificado que em 15 minutos de reação a mineralização do COD foi de 46,3% (e consumo de 66% de H₂O₂). Em 30 minutos, a remoção de COD foi de 51%, mantendo-se esta taxa constante até o término do tempo reacional. Assim, após 15 minutos reacionais pode ter ocorrido a redução de produção de radicais ·OH e, após este tempo, a produção de ·OH pode ter sido até mesmo nula, visto que não ocorreu posterior mineralização do COD. Entretanto, foi observada a redução da estrutura aromática da MON (UV₂₅₄) após 30 minutos, conforme apresentado na Figura 5.26 na Seção 5.3 deste capítulo. É verificado então neste intervalo de tempo, uma possível predominância de outros radicais de menor potencial oxidativo, dando início a outro estágio do processo FZV/H₂O₂.

O principal fator da ocorrência de dois estágios durante o processo é que a rápida remoção inicial de COD pode ser resultado da oxidação do H₂O₂ sobre a superfície do FZV, iniciando a liberação de Fe²⁺ (aq). A partir desta etapa de

corrosão do metal, o Fe^{2+} é transferido para a camada superficial do FZV, o qual reage rapidamente com o H_2O_2 para produzir uma grande quantidade de $\cdot\text{OH}$, os quais iniciam a degradação do COD, principalmente se os seus sítios estiverem próximos aos radicais $\cdot\text{OH}$ (Eqs. (39) e (40)). Logo, no decorrer do primeiro estágio, a MON foi decomposta rapidamente, podendo ser designado como o estágio $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Os íons férricos produzidos a partir deste primeiro estágio podem então reagir com o peróxido de hidrogênio (reação denominada como Fenton-like) para produzir radicais como o hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), os quais têm menor potencial oxidativo que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), além da produção mais lenta de íons ferrosos (Eqs. (41) e (42)). Consequentemente, a cinética de oxidação deste segundo estágio será menor em relação ao primeiro, podendo ser referido como estágio $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Malik & Saha, 2003) (Ling et al., 2018).



Pode-se então supor que o Estágio II seja a etapa controladora da reação global deste processo. É considerado que em determinado tempo de reação, há a predominância de uma das reações descritas anteriormente. Ling et al. (2018) descreveram a remoção do COD no processo FZV/ H_2O_2 de acordo com seus estágios, conforme a Equação (43).

$$\frac{d[\text{COD}]}{dt} = k_{\text{heterog.}}[\text{Fe}^0][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{homog.}}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{homog.}}[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (43)$$

Onde: $k_{\text{heterog.}}$ e $k_{\text{homog.}}$ representam as constantes de taxa para os três processos.

Além da formação do radical $\text{HO}_2\cdot$ No Estágio II (Ifelebuegu et al., 2016), outros radicais de menor potencial oxidativo podem estar presentes no sistema, principalmente quando o pH do meio aquoso está acima de 5,0 (Xu & Wang, 2011). Apesar da concentração de íons férricos não ter sido medida neste trabalho, a formação destes foi considerada baseando-se em referências citadas nas seções anteriores e na presente seção.

Com base nestes resultados, o possível mecanismo de degradação da MON através do processo FZV/ H_2O_2 é ilustrado na Figura 5.63.

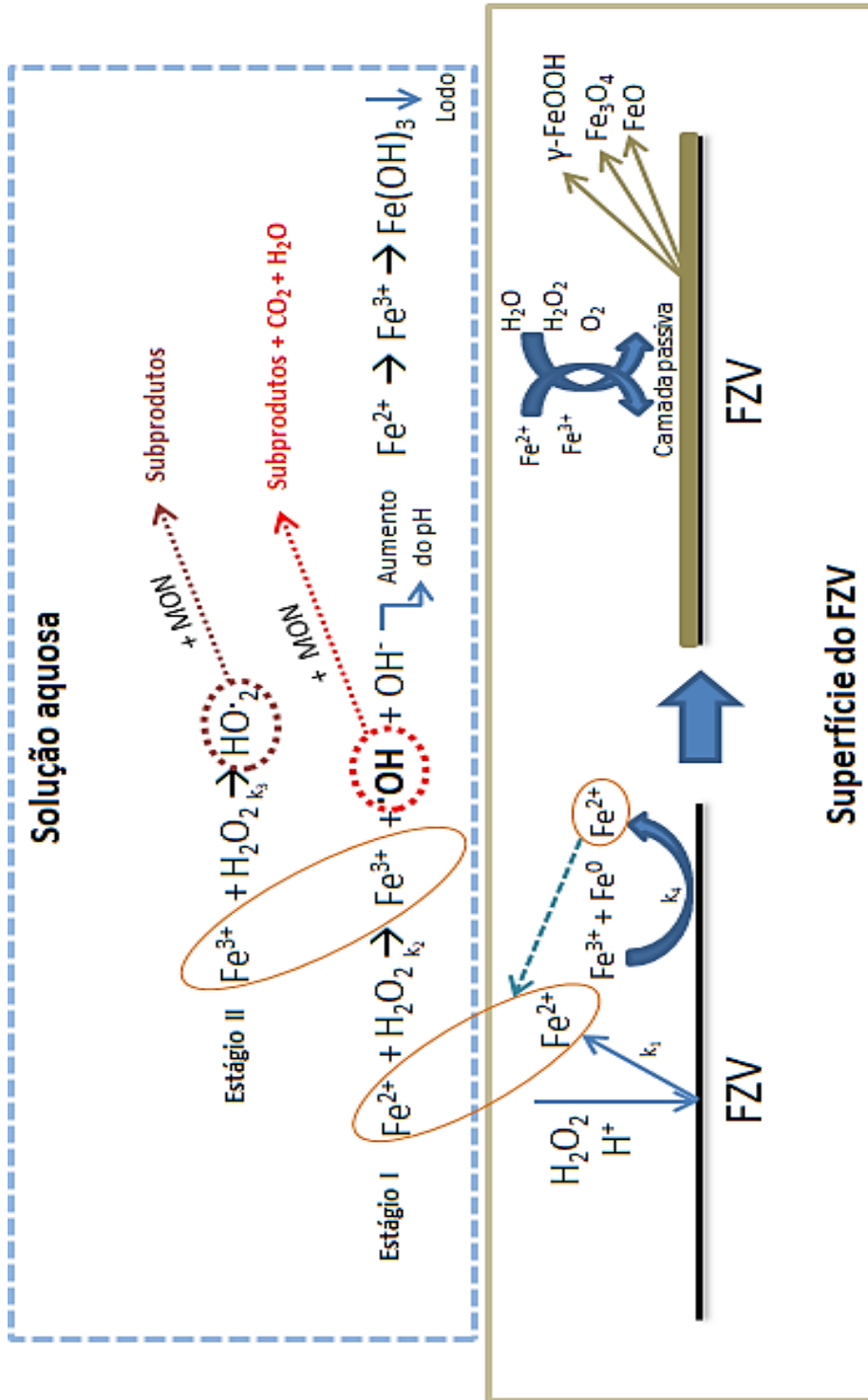


Figura 5.63 – Mecanismo para a reação FZV/H₂O₂.

De acordo com a Figura 5.63, as seguintes considerações podem ser feitas sobre o processo FZV/H₂O₂ investigado:

(1) A etapa heterogênea (FZV+H₂O₂) e homogênea (Fe²⁺ + H₂O₂) atuam no processo oxidativo para mineralização parcial do COD e redução da sua estrutura aromática através principalmente da atuação do radical [•]OH produzido pela reação homogênea. Neste estudo, esta etapa é denominada como Estágio I. Os íons ferrosos disponíveis para reação com o H₂O₂ são provenientes de reações de oxidação na superfície do FZV. Estes íons ferrosos podem também ser regenerados, dando continuidade ao processo oxidativo à medida que haja H₂O₂ disponível. Entretanto, conforme reportado em seções anteriores, esta reação de regeneração do Fe²⁺ apresenta cinética lenta e dependente do pH do meio reacional. Foi verificado que neste estágio ocorre o consumo de uma significativa quantidade de H₂O₂ (acima de 65%). Durante este primeiro estágio, também é observada a elevação do pH no decorrer do tempo reacional devido à produção de OH⁻, possibilitando a formação de espécies de hidróxido de ferro, as quais não são interessantes ao processo Fenton. Este resultado foi apresentado na Seção 5.5. Apesar do COD não ser mineralizado em sua totalidade (o que corrobora estudos anteriores), a redução da aromaticidade da matéria orgânica avaliada neste estudo pelos parâmetros UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄, proporciona a formação de subprodutos com menos sítios ativos para reação com o cloro (quando o processo FZV/H₂O₂ é aplicado em pH 4,5). Tal característica estrutural favorece a redução de formação de THMs como o clorofórmio, conforme discutido na Seção 5.9.

(2) A etapa homogênea (Fe³⁺ + H₂O₂) com conseqüente formação de radicais de menor potencial oxidativo como o HO₂[•] pode ser predominante a partir dos 15/30 minutos de reação, possibilitando ainda a redução da aromaticidade da matéria orgânica, mas sem necessariamente a mineralização desta (determinado pelo parâmetro COD). Importante destacar que quando o processo FZV/H₂O₂ é aplicado a pH inicial 6,5, o Estágio II pode ser predominante, favorecendo a redução parcial da estrutura aromática (verificada pelos parâmetros UV₂₅₄ e SUVA₂₅₄), potencializando assim a produção de THMs como o clorofórmio, caso a água tratada passe pelo estágio de cloração. Deve-se considerar que tais intermediários podem apresentar maior resistência à mineralização e/ou não existir espécies radiculares com suficiente potencial de oxidação para tal mineralização.

Outras reações que precisam ser consideradas durante o processo FZV/H₂O₂ são a formação de camadas de óxidos/hidróxidos de ferro sobre a superfície do FZV (conforme representado na Figura 5.63), o qual pode retardar a cinética de transferência de massa do processo. Resultados a respeito da formação desta camada passiva, a identificação de suas espécies constituintes e o efeito sobre o FZV ao ser reutilizado foram discutidos em seções anteriores. Também, deve-se considerar que reações paralelas entre o H₂O₂ e/ou radicais como o hidroxila ou hidroperóxil podem ocorrer com compostos inorgânicos e orgânicos presentes em águas naturais, caso seus sítios ativos estejam próximos a estes radicais.

A partir do processo oxidativo FZV/H₂O₂ investigado neste trabalho para aplicação em águas naturais de superfície, pode-se concluir que a reação FZV/H₂O₂ pode ser caracterizada como uma reação complexa, a qual produz possíveis intermediários e reações paralelas, não sendo possível inferir sua cinética em um único estágio. A ocorrência de diferentes etapas apresenta possivelmente diferentes velocidades reacionais e eficiência de mineralização e redução da estrutura aromática/húmica da matéria orgânica.

Observa-se assim, a complexidade do processo FZV/H₂O₂, principalmente quando aplicado em águas naturais.

A respeito dos resultados discutidos neste capítulo, pode-se citar que as principais contribuições deste trabalho foram: (i) aplicação do POA FZV/H₂O₂ em águas naturais de superfície, sem tratamentos preliminares nas amostras, confirmando a similar eficiência do processo FZV/H₂O₂ em diferentes matrizes aquáticas. Estes resultados reiteram a possibilidade do processo como etapa de oxidação prévia da MON. (ii) O tipo de FZV investigado neste trabalho apresentou um importante efeito sobre o H₂O₂ para a remoção da matéria orgânica principalmente nos primeiros 30 minutos reacionais. (iii) O processo FZV/H₂O₂ quando aplicado como etapa de oxidação prévia pode também apresentar a vantagem de menor demanda de dosagens de reagentes químicos para correção do pH para as seguintes etapas de tratamento convencional.

6. Conclusão

No presente estudo, o processo Fenton Heterogêneo FZV/H₂O₂ foi investigado para remoção da matéria orgânica natural presente em águas de superfície como uma etapa de tratamento preliminar às etapas convencionais de tratamento de água em ETAs. As conclusões são apresentadas a seguir.

(1) Foi verificado que a solução de AH comercial apresentou maior taxa de redução UV₂₅₄ em comparação à água de superfície do lago do Regent's Park. Assim, as diferentes características entre as matrizes de estudo (como COD, SUVA₂₅₄) podem influenciar nos resultados obtidos.

(2) O processo FZV/H₂O₂ mostrou possibilidade de aplicação nas diferentes águas de superfície avaliadas: lago do Regent's Park e Rio Tâmisa (Londres-UK). Foi verificada semelhante eficiência de mineralização e redução da fração húmica/aromática da MON em ambos os corpos hídricos.

(3) Os reagentes FZV e H₂O₂ apresentam uma importante sinergia para a remoção da MON. Assim, a eficiência na remoção de COD e UV₂₅₄ pelo processo FZV/H₂O₂ apresentou melhores resultados em comparação à aplicação do H₂O₂ ou do FZV individualmente.

(4) O processo FZV/H₂O₂ aplicado em pH inicial 6,5 apresentou elevados valores na formação do THM clorofórmio (em amostras coletadas no Outono, as quais apresentaram maior aromaticidade). É inferido que a baixa eficiência de redução de UV₂₅₄ do processo oxidativo neste pH possibilitou reações dos sítios ativos da estrutura aromática e dos produtos intermediários com o cloro dosado, resultando em maior formação de THM. Resultados em águas tratadas em pH 4,5 mostraram uma tendência de menor formação de clorofórmio, corroborando a maior eficiência de remoção UV₂₅₄ observada.

(5) A melhor condição experimental para aplicação do processo FZV/H₂O₂ (de acordo com o planejamento fatorial) em água do Regent's Park foi (i) através do ajuste inicial do pH para 4,5 e (ii) através de dosagem de H₂O₂ com 100% de

excesso da dosagem estequiométrica. Tal condição experimental resultou em parcial mineralização da MON (51%) e redução da estrutura húmica/aromática de 74% pelo parâmetro UV_{254} , além de redução no valor de SUVA para < 1 ($L\ mg^{-1}\ m^{-1}$). O reagente H_2O_2 e o pH ácido apresentaram assim, importante efeito sobre a formação dos íons ferrosos em solução e formação dos radicais $\cdot OH$, os quais favoreceram uma rápida redução da concentração da matéria orgânica em 30 minutos de reação.

(6) O FZV em forma de cortes de ferro empregado neste estudo mostrou eficiência catalítica e a possibilidade de aplicação de um reagente de baixo custo de capital ao POA. A oxidação do FZV pelo processo FZV/ H_2O_2 foi confirmada pelos resultados de MEV-EDS, XPS e DRX. Entretanto, foi observada uma limitação no reuso do FZV em função da formação de uma camada de óxidos, ocasionando uma contínua redução nas taxas de degradação da matéria orgânica.

(7) Muitos fatores podem interferir no processo oxidativo FZV/ H_2O_2 investigado neste trabalho, o qual caracteriza uma reação de cinética complexa, com diferentes estágios, produzindo possíveis intermediários e diferentes reações paralelas. Entretanto, apesar da complexidade mecanística do POA FZV/ H_2O_2 , este apresentou satisfatória remoção de compostos orgânicos como um tratamento de oxidação preliminar, indicando possibilidade de aplicação em águas naturais de superfície.

(8) A elevação do pH no meio reacional além de confirmar a produção de radicais com potencial oxidativo para remoção da MON, é também verificado a possibilidade de menor demanda de dosagens de reagentes químicos para ajuste do pH para a etapa conseguinte do tratamento de água, como a coagulação. Também, a partir da significativa redução da estrutura húmica e da parcial mineralização da matéria orgânica pelo POA FZV/ H_2O_2 , observa-se que pode ainda ocorrer a possibilidade de conseguinte remoção da fração remanescente no decorrer das etapas convencionais de tratamento posteriores ao FV/ H_2O_2 .

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Em função dos resultados apresentados no presente estudo e estudos anteriores reportados para remoção de precursores de THMs (Han et al., 2015) (Metcalf et al., 2015) (Mohd Zainundin et al., 2018), é sugerido para pesquisas futuras:

- (1) Aplicar o processo FZV/H₂O₂ em amostras de água natural com valores de SUVA > 2,5 (L mg⁻¹ m⁻¹) para verificar a influência da MON de maior conteúdo aromático (ao estudado neste trabalho) e verificar a possibilidade de decaimento de vírus/bactérias pelo processo FZV/H₂O₂. Também, é proposto aplicar o processo oxidativo em águas de superfície do Brasil, como o Rio Guandú (RJ).
- (2) É sugerido a medição de UV₂₅₄ e COD em tempos inferiores a 15 minutos reacionais, para melhor entendimento da cinética deste estágio inicial da reação FZV/H₂O₂.
- (3) Avaliar especificamente a remoção de AHs através de separação (por resina) das substâncias húmicas presentes na MON para investigar o efeito do processo FZV/H₂O₂ apenas sobre a estrutura hidrofóbica ou hidrofílica da MON.
- (4) Propor como otimização do processo FZV/H₂O₂, aplicar ao reagente FZV tratamento de decapagem anteriormente aos processos de reuso para remoção da camada de óxidos/hidróxidos a fim de verificar se ocorre melhoramento ou constância nas taxas de remoção de COD/UV₂₅₄. É também proposto um estudo/metodologia de recuperação do FZV ao término dos ciclos, de forma que tal recuperação não apresente estratégias de alto custo de capital.
- (5) Aplicar as etapas de tratamento convencional de ETA (coagulação, floculação, filtração e desinfecção) sobre as amostras tratadas previamente pelo processo FZV/H₂O₂, com o objetivo de avaliar as posteriores taxas de remoção de COD e UV₂₅₄ e a formação de THMs.
- (6) Estudar a viabilidade econômica do processo FZV/H₂O₂ para aplicação em escala industrial em países/regiões em desenvolvimento.

8. Referências Bibliográficas

Aftab, B., Shin, H.-S., & Hur, J. Exploring the fate and oxidation behaviors of different organic constituents in landfill leachate upon Fenton oxidation processes using EEM-PARAFAC and 2D-COS-FTIR. *Journal of Hazardous Materials*, 354, 33–41. 2018.

Ambika, S., Devasena, M., & Nambi, I. M. Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction. *Journal of Environmental Management*, v. 181, p. 847–855. 2016.

Arai, H., Arai, M., Sakumoto, A. Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone. *Water Research*, v. 20, p.885–891. 1986.

Araújo, Fabiana V. da Fonseca. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. *Tese de Doutorado. UFRJ*. 2008.

Araújo, F. V. F., Yokoyama, L., Teixeira, L. A. C., & Campos, J. C. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28(4), p. 605-616. 2011.

Artifon, Vanda; Zanardi-Lamardo, Eliete; Fillmann, Gilberto. Review: Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of The Total Environment*, v. 649, p. 1620-1635. 2019.

Ates, N., Kitis, M., & Yetis, U. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA - correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research*, v. 41(18), p. 4139–4148. 2007.

Awad, J., Fisk, C. A., Cox, J. W., Anderson, S. J., & van Leeuwen, J. Modelling of THM formation potential and DOM removal based on drinking water catchment characteristics. *Science of The Total Environment*, v. 635, p. 761–768. 2018.

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2(1), p. 557–572. 2014.

Barreto-Rodrigues, M., Silva, F.T., Paiva, T.C.B. Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combined zero-valent iron and fenton processes. *Journal Hazardous Materials*, v. 168, p. 1065–1069. 2009.

Boggs, S. JR.; Livermore, D., Seltz, M. G. Humic Substances in Natural Water and their Complexation with Trace Metals and Radionuclides: A Review. *Argone National Laboratory*, 1985.

Bowes, Michael J.; Armstrong, Linda K.; Harman, Sarah A.; Wickham, Heather D.; Nicholls, David J.; Scarlett, E. Peter M.; Colin Roberts, Helen P. Jarvie, Gareth H. Old, Gozzard, Emma Bachiller-Jareno, Nuria and Read, Daniel S. Weekly water quality

monitoring data for the River Thames (UK) and its major tributaries (2009–2013): the Thames Initiative research platform. *Earth System Science Data*, v. 10, p. 1637–1653. 2018.

Bremner, D.H., Burgess, A.E., Houllémare, D., Namkung, K.-C. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Appl. Catal. B Environmental*, v. 63, p. 15–19. 2006.

Brinkman, B. M., & Hozalski, R. M. Temporal variation of NOM and its effects on membrane treatment. *Journal - American Water Works Association*, v. 103(2), p. 98–106. 2011.

Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N. Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: Comparison between UV and VUV irradiation. *Chemosphere*, v. 63, p. 1130–1141. 2006.

Budziak, Dilma & Carasek, Eduardo. Determination of trihalomethanes in drinking water from three different water sources in Florianopolis-Brazil using purge and trap and gas chromatography. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 4, p. 741-747, 2007.

Cai, M.-Q., Zhu, Y.-Z., Wei, Z.-S., Hu, J.-Q., Pan, S.-D., Xiao, R.-Y., Jin, M.-C. Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO_2 . *Science of The Total Environment*, v.580, p. 966–973. 2017.

Campos, S. X.; Azevedo, E. R.; Tito, B.; Vieira, E. M.; Bernardo, L. D. Color Removal By coagulation, flocculation and sedimentation from water containing humic substances with different apparent molecular sizes. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, v. 56, p. 327-333. 2007.

Chakinala, A.G., Bremner, D.H., Burgess, A.E., Namkung, K.C. A modified advanced Fenton process for industrial wastewater treatment. *Water Science Technology*, v. 55, p. 59–65. 2007.

Chaukura, N., Moyo, W., Mamba, B. B., & Nkambule, T. I. Removal of dissolved organic matter from raw water using zero valent iron -carbonaceous conjugated microporous polymer nanocomposites. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2018.

Chamarro, E. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, v. 35(4), p. 1047–1051.2001.

Chan, J. Y. T., Ang, S. Y., Ye, E. Y., Sullivan, M., Zhang, J., & Lin, M. Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) $\{104\}$, $\{113\}$ and $\{001\}$ surface facets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17(38), p. 25333–25341. 2015.

Chang, H. Spatial analysis of water quality trends in the Han River basin, South Korea. *Water Research*, v. 42(13), p. 3285–3304. 2008.

Chen, Y.; Lin, J.; Chen, Z. Remediation of water contaminated with diesel oil using a couple process: biological degradation followed by heterogeneous Fenton-like oxidation. *Chemosphere*, v. 183, p. 286 – 293. 2017.

Chen, Weiming ; Zhang , Aiping ; Gu, Zhepei ; Li, Qibin . Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ coupled with microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 353, p. 680-691. 2018.

Cheng, Yunqin; Chen, Yunlu; Lu, Juncheng; Nie, Jianxin; Liu, Yan. Fenton treatment of bio-treated fermentation-based pharmaceutical wastewater: removal and conversion of organic pollutants as well as estimation of operational costs. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1–13. 2018.

Crini, G., & Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, p. 145-155. 2018.

Cui, Yanyan; Yu, Jianwei; Su, Ming; Liu, Tingting; Oinuma, Gaku; Yamauchi, Tokiko. Humic acid removal by gas–liquid interface discharge plasma: performance, mechanism and comparison to ozonation. *Environmental Science: Water Research Technnology*. v. 5, p. 152-160. 2019.

Cunha, D. G. F., Sabogal-Paz, L. P., & Dodds, W. K. Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in São Paulo State (Brazil). *Ecological Engineering*, v. 94, p. 516–524. 2016.

De Mattos, I.L., Shiraishi, K.A., Braz, A.D., Fernandes, J.R. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, v. 26, p. 373–380. 2003.

De Salvo, M.T. Redução de precursores de trihalometanos por coagulação otimizada. *Universidade Estadual de Campinas*. 2003.

De Souza, C., Peralta-Zamora, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/Peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 28, p. 226–228. 2005.

Dong, J.; Zhao, Y.; Zhao, R.; & Zhou, R. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22(11), p. 1741–1747. 2010.

Dos Santos, N. de O., & Teixeira, L.. Accelerated reoxygenation of water bodies using hydrogen peroxide. *International Journal of Environmental Studies*, p. 1–13. 2018.

Du, Y., Lv, X.-T., Wu, Q.-Y., Zhang, D.-Y., Zhou, Y.-T., Peng, L., Hu, H.-Y. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review. *Journal of Environmental Sciences*, p. 1–13. 2017.

Dubowski, Y., Greenberg-Eitan, R., & Rebhun, M. Removal of Trihalomethane Precursors by Nanofiltration in Low-SUVA Drinking Water. *Water*, v. 10(10), p. 1370. 2018.

Eggins, Brian R.; Palmer, Fiona L.; Byrne, J. Anthony. Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water. *Water Research*, v. 31, p. 1223-1226. 1997.

EPA - Drinking Water Advice Note - Advice Note No 4. Version 2: Disinfection By-Products in Drinking Water. 2012.

Ertugay, N., Kocakaplan, N., & Malkoç, E. Investigation of pH effect by Fenton-like oxidation with ZVI in treatment of the landfill leachate. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, v. 31(6), p. 404–411. 2017.

Fischbacher, A., von Sonntag, C., & Schmidt, T. C. Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe(II) ratios. *Chemosphere*, v. 182, p. 738–744. 2017.

Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Hazardous Materials*, v. 267, p. 194 –205. 2014b.

Fukushima, M., Tatsumi, K., & Nagao, S. Degradation Characteristics of Humic Acid during Photo-Fenton Processes. *Environmental Science & Technology*, v. 35(18), p. 3683–3690. 2001.

Gaffney, J.S., Nancy, M., Clark, S.B. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment. *Humic and Fulvic Acids*, v. 651, p. 2–16. 1996.

Gallard, H., & von Gunten, U. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research*, v. 36(1), p. 65–74. 2002.

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. **Dissertação. PUC-Rio**. 2016.

Ghabbour, E.A., Davies, G. Humic Substances: Structures, Models and Functions. *Royal Society of Chemistry*, Boston, USA. 2001.

George, P. Reaction Between Catalase and Hydrogen Peroxide. *Nature*, v. 160, p. 41-43. 1947.

Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *Springer US*. Third Edition, pages XIX, 689. 2003.

Golea, D. M., Upton, A., Jarvis, P., Moore, G., Sutherland, S., Parsons, S. A., & Judd, S. J. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research*, v. 112, p. 226–235. 2017.

Grassi, Marco Tadeu. Cadernos Temáticos de Química Nova. Edição Especial. **UNICAMP**, Maio, 2001. São Paulo, SP.

Guilherme, S., & Rodriguez, M. J. Short-term spatial and temporal variability of disinfection by-product occurrence in small drinking water systems. *Science of The Total Environment*, v. 518-519, p. 280–289. 2015.

Gümüş, D. and Akbal, F. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. *Chemosphere*, v. 174, p. 218 – 231. 2017.

Guo, S., Yang, Z., Wen, Z., Fida, H., Zhang, G., & Chen, J. Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 532, p. 441–448. 2018.

Gwenzi, W., Chaukura, N., Noubactep, C., & Mukome, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*, 197, 732–749. 2017.

Hamid, N.A.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Zularisam, A.W., Lau, W.J., Yuliwati, E., Abdullah, M.S. Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. *Desalination*, v.273, p.85–92. 2011.

Han, Q., Yan, H., Zhang, F., Xue, N., Wang, Y., Chu, Y., & Gao, B. Trihalomethanes (THMs) precursor fractions removal by coagulation and adsorption for bio-treated municipal wastewater: Molecular weight, hydrophobicity/hydrophilicity and fluorescence. *Journal of Hazardous Materials*, v. 297, p. 119–126. 2015.

Hanamoto, Seiva & Nakada Norihide & Jürgens Monika D. & Johnson Andrew C. & Yamashita Naoyuki & Tanaka Hiroaki. The different fate of antibiotics in the Thames River, UK, and the Katsura River, Japan. *Environ Science Pollution Research*, v. 25, p. 1903–1913. 2018.

Hodge, V.J. & Austin, J. A Survey of Outlier Detection Methodologies. *Artificial Intelligence Review*, v. 22, p. 85-126. 2004.

Hua, G.; Reckhow, David A.; Abusallout, Ibrahim. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. *Chemosphere*, v. 130, p. 82-89. 2015.

Huang, Ting; Zhang, Guangming; Zhang, Nan; Ye, Jie; Lu, Pei. Fe⁰-H₂O₂ for advanced treatment of citric acid wastewater: Detailed study of catalyst after several times use. *Chemical Engineering Journal*, v. 336, p. 233–240. 2018.

Ifelebuegu, A. O., Ukpebor, J., & Nzeribe-Nwedo, B. Mechanistic evaluation and reaction pathway of UV photo-assisted Fenton-like degradation of progesterone in water and wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13(12), p. 2757–2766. 2016.

Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M., Randtke, S.J. Selected processes for removing NOM: An overview. *Journal American Water Work. Association*, v.87, p.64–77. 1995.

Jarvis, P., Sharp, E., Pidou, M., Molinder, R., Parsons, S.A., Jefferson, B. Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water Research*, v. 46, p. 4179–4187. 2012.

Jiang, B.C., Lu, Z.Y., Liu, F.Q., Li, A.M., Dai, J.J., Xu, L., Chu, L.M.. Inhibiting 1,3-dinitrobenzene formation in Fenton oxidation of nitrobenzene through a controllable reductive pretreatment with zero-valent iron. *Chemical Eng. Journal*, v.174, p.258–265. 2011.

Jung, H.-J., Hong, J.-S., & Suh, J.-K. A comparison of fenton oxidation and photocatalyst reaction efficiency for humic acid degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19(4), p. 1325–1330. 2013.

Kallel, M.; Belaid, C.; Boussahel, R.; Ksibi, M.; Montiel, A.; Elleuch, B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163(2–3), p.550–554. 2009.

Karanfil, T., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Xie, Y.. Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects, and Control. *American Chemical Society*, Washington, DC. 2008.

Katsumata H, Sada M, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K, Yobiko Y. Humic Acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Chemical Engineering*, v. 137, p. 225-230. 2008.

Kavanaugh, M., Chowdhury, Z., Kommineni, S., S. Liang, J.M., Croue, J.-P., Corin, N., Amy, G., Simon, E., Cooper, W., Tornatore, P., Nickelsen, M. Removal of MTBE with advanced oxidation processes, *IWA Publis*. ed. London. 2004.

Kim, J.K., Alajmy, J., Borges, A.C., Joo, J.C., Ahn, H., Campos, L.C. Degradation of humic acid by photocatalytic reaction using nano-sized ZnO/laponite composite (NZLC). *Water. Air. Soil Pollution*. V. 224. 2013.

Kim, J.K., Jang, D.G., Campos, L.C., Jung, Y.W., Kim, J.H., Joo, J.C. Synergistic Removal of Humic Acid in Water by Coupling Adsorption and Photocatalytic Degradation Using TiO₂/Coconut Shell Powder Composite. *Journal of Nanomaterials*. 2016.

Kleiser, G., Frimmel, F.H. Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) - Differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *Science Total Environmental*, v. 256, p.1–9. 2000.

Kusakabe, K., Aso, S., Hayashi, J., Isomura, K., Morooka, S. Decomposition of Humic Acid And Reduction of Trihalomethane Formation Potential In Water By Ozone With U.V. Irradiation. *Water Research*, v.24, p.781–785. 1990.

Lamsal, Rupa; Walsh, Margaret E.; Gagnon, Graham A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*, v. 45 p. 3263 – 3269. 2011.

Landolt, Dieter. Corrosion and Surface Chemistry of Metals. EPFL Press, *Science*, 622 pages. 2007.

Li, Jun; Ji, Qingqing, Lai; Bo, Yuan; Donghai, Ji; Qingqing, La, Bo, Yuan, Donghai. Degradation of *p* -nitrophenol by Fe^0 / H_2O_2 /persulfate system: Optimization, performance and mechanisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, p. 1–9. 2017.

Li, C.-W., Korshin, G.V., Benjamin, M.M. Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy. *J. Am. Water Works Assoc.* v. 90 (8), p. 88–100. 1998.

Liang, L., & Singer, P. C. Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, v. 37(13), p. 2920–2928. 2003.

Libânio, Marcelo; Libânio Cunha, Paulo A.; Costa, Bruno M. Pyramo. Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento. Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da UFMG. *RRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 5, n.4. 2000.

Ling, R., Chen, J. P., Shao, J., & Reinhard, M. Degradation of organic compounds during the corrosion of ZVI by hydrogen peroxide at neutral pH: Kinetics, mechanisms and effect of corrosion promoting and inhibiting ions. *Water Research*, v. 134, p. 44–53. 2018.

Litter, M.I., Slodowicz, M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. *Journal Advanced Oxid. Technology*, v. 20. 2017.

Liu, P., Keller, J., & Gernjak, W. Enhancing zero valent iron based natural organic matter removal by mixing with dispersed carbon cathodes. *Science of The Total Environment*, v. 550, p. 95–102. 2016.

Liu, X., Yin, H., Lin, A., & Guo, Z. Effective removal of phenol by using activated carbon supported iron prepared under microwave irradiation as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5(1), p. 870–876. 2017

Liu, W., Andrews, S. A., Stefan, M. I., & Bolton, J. R. Optimal methods for quenching H_2O_2 residuals prior to UFC testing. *Water Research*, v. 37(15), p. 3697–3703. 2003.

Lowe, J., Hossain, M.M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination*, v.218, p.343–354. 2008.

Luciani, X., Mounier, S., Paraquetti, H. H. M., Redon, R., Lucas, Y., Bois, A., Ripert, M. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Marine Environmental Research*, v. 65(2), p. 148–157. 2008.

Lv, H., Zhao, H., Cao, T., Qian, L., Wang, Y., & Zhao, G. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 400, p. 81–89. 2015.

Malik, P. & Saha, S. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology*, v. 31(3), p. 241–250. 2003.

Marcelino, R.B.P., Frade, P.R., De Amorim, C.C., Leão, M.M.D. Tendências E Desafios Efluentes Industriais Não Biodegradáveis : *Rev. UFMG, Belo Horiz.* 20, 358–383. 2013.

Martins, R. C., Lopes, D. V., Quina, M. J., & Quinta-Ferreira, R. M. (2012). Treatment improvement of urban landfill leachates by Fenton-like process using ZVI. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p. 219–225. 2012.

Matheson, L.J., Tratnyek, P.G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science Technol.* v.28, p.2045–2053. 1994.

Mesquita, I., Matos, L. C., Duarte, F., Maldonado-Hódar, F. J., Mendes, A., & Madeira, L. M. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237-238, p. 30–37. 2012.

Metcalfe, D., Rockey, C., Jefferson, B., Judd, S., & Jarvis, P. Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process. *Water Research*, v. 87, p. 20–28. 2015.

Michael, I., Michael, C., Duan, X., He, X., Dionysiou, D.D., Mills, M.A., Fatta-Kassinos, D. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research*, v.77, p.213–248. 2015.

Minella, Marco; Sappa, Elisabetta; Hanna, Khalil; Barsotti, Francesco; Maurino, Valter; Mineroa, Claudio and Vione, Davide. Considerable Fenton and photo-Fenton reactivity of passivated zero-valent iron. *RSC Advanced*, v. 6, p. 86752. 2106.

Mohd Zainudin, F., Abu Hasan, H., & Sheikh Abdullah, S. R. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 57, p. 1–14. 2018.

Molnar, Jelena J.; Agbaba, Jasmina R.; Dalmacija, Božo D.; Rončević, Srđan D.; Maletić, Snežana P. and Kragulj, Marijana M. A Study on the Removal of Natural Organic Matter and Disinfection Byproducts Formation Potential from Groundwater Using Fenton's Process. *Journal Advanced Oxid. Technology*, v. 14, No. 1, 2011.

Moncayo-Lasso, A., Rincon, A.-G., Pulgarin, C., & Benitez, N.. Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 229(1), p. 46–52. 2012.

Montagner, C., Vidal, C., Acayaba, R. Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. *Química Nova*, v. 40, No. 9, p. 1094-1110. 2017.

Mossmann, Anelise; Dotto, Luiz Guilherme; Hotza, Dachamir; Jahn, L. Sergio; Foletto, Edson Luiz. Preparation of polyethylene-supported zero-valent iron buoyant catalyst and its performance for Ponceau 4R decolorization by photo-Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, Issue 2. 2019.

Murray, C.A., Parsons, S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, v.54, p.1017–1023. 2004.

Naftz, David Stan; Morrison, Fuller; Christopher, J. C.; Davis, James A. Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients. *Academic Press*, 2002 - 544 pages.

Namkung, K. C., Burgess, A. E., & Bremner, D. H. A Fenton-like Oxidation Process Using Corrosion of Iron Metal Sheet Surfaces in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Batch Process Study Using Model Pollutants. *Environmental Technology*, v. 26(3), p. 341–352. 2005.

Nidheesh, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances*, v. 5(51), p. 40552–40577. 2015.

Ødegaard, H., Østerhus, S., Melin, E., Eikebrokk, B. NOM removal technologies – Norwegian experiences. *Drink. Water Eng. Science*, v. 3, p.1–9. 2010.

Oliveira, L.C. De. Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg (II) em função do tamanho molecular. *Tese de doutorado. UNESP, SP*. 2007.

Park, S., Yoon, T. i. The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. *Desalination*, v.208, p.181–191. 2007.

Parron, Lucilia M.; Muniz, Daphne H. de F.; Pereira, Claudia M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa Florestas. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. 2011.

Parsons, Simon A., Jefferson, Bruce, Goslan, Emma H., Jarvis, Peter R. and Fearing, David A. Natural organic matter – the relationship between character and treatability. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 4 No 5–6, p 43–48. 2004.

Parsons, Simon. Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment. *IWA Publishing*, pages 368. 2004.

Parsons, Simon; Dixon, David Jarvis Peter and Sharp, Emma. Treatment of Waters with Elevated Organic Content. Ed. **American Water Works Association**, 288 pages. 2007.

Peacock, Mike; Freeman, Chris; Gauci, Vincent; Lebronc, Inma and Evansc, Chris D. Investigations of freezing and cold storage for the analysis of peatland dissolved organic carbon (DOC) and absorbance properties. **Environ. Sci.: Processes Impacts**, v. 17 (7), p. 1290-301. 2015.

Peróxidos do Brasil – Grupo Solvay. Metodologia LD0-MA-2061 A – Determinação Residual de H₂O₂ em Águas e Efluentes – Método Colorimétrico de Leitura Fotométrica por Titânio ALLPER. 2011.

Peróxidos do Brasil – Grupo Solvay. Metodologia LD0-MA-0571 – V. 2.0 – Efluentes e Águas Diversas – Residual de H₂O₂. 2015.

PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. Ministério da Saúde, 2017.

Paschoalato, C., Trimailovas, M., Bernardo, L. Di. Formação De Subprodutos Orgânicos Halogenados Nas Operações De Pré-Oxidação Com Cloro, Ozônio E Peroxônio E Pós-Cloração Em Água Contendo Substância Húmica. **Engenharia sanit. Ambiental**, v. 13, p.313–322. 2008.

Rasheed, S., Hashmi, I., Kim, J.K., Zhou, Q., Campos, L.C. Species-specific interaction of trihalomethane (THM) precursors in a scaled-up distribution network using response surface methodology (RSM). **Environmental Technol.**, v. 3330, p. 1–10. 2017.

Raymond Sierka, A., Gary Amy, L. Catalytic Effects of Ultraviolet Light and/or Ultrasound On The Ozone Oxidation of Humic Acid and Trihalomethane Precursors. **Ozone Sci. Eng.**, v.7, p.47–62. 1985.

Reina, A. Cabrera; L. Jordá, Santos-Juanes; Sánchez, J.L. García; López, J.L. Casas; Pérez, J.A. Sánchez. Modelling photo-Fenton process for organic matter mineralization, hydrogen peroxide consumption and dissolved oxygen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p.132–138. 2012.

Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Rev. Mutat. Res.**, v. 636, p.178–242. 2007.

Richter, C. A. Água: métodos e tecnologia de tratamento. São Paulo: **Blucher**, 2009.

Rodrigues, Alexandrina, Brito, Antonio, Janknecht, Peter, Proenc, Maria Fernanda and Nogueira, Regina. Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008.

Rodriguez et al. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances. *Science of The Total Environment*, v. 476–477, p. 718–730. 2014.

Rott, E., Minke, R., Bali, U., & Steinmetz, H. Removal of phosphonates from industrial wastewater with UV/Fe II, Fenton and UV/Fenton treatment. *Water Research*, v. 122, p. 345–354. 2017.

Ruales-Lonfat, C., Barona, J. F., Sienkiewicz, A., Bensimon, M., Vélez-Colmenares, J., Benítez, N., & Pulgarín, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166–167, p. 497–508. 2015.

Santos-Juanes, L.; García-Ballesteros, S.; Vercher, R.F.; Amat, A.M.; Arques, A. Commercial steel wool used for Zero Valent Iron and as a source of dissolved iron in a combined red-ox process for pentachlorophenol degradation in tap water. *Catalysis Today*, v. 328, p. 252–258. 2019.

Santos-Juanes, L., García Einschlag, F.S., Amat, A.M., Arques, A. Combining ZVI reduction with photo-Fenton process for the removal of persistent pollutants. *Chemical Engineering Journal*, v.310, p.484–490. 2017.

Santos, N.O., Spadotto, J.C., Solórzano, I.G., Campos, L.C., Teixeira, L.A.C. Effective Degradation of Humic Acids in Water by Zero Fenton Process. *Proceedings of Microscopy and Microanalysis*, v. 24, p. 696–697. 2018.

Santos, N., Spadotto, J., Burke, M., Solórzano, I., Campos, L., & Teixeira, L. Removal of Humic Acid from Natural Water by ZVI/H₂O₂ Process. *Proceedings of Microscopy and Microanalysis*, v. 25(S2), p. 798–799. 2019.

Sant'Anna Jr, Geraldo Lippel. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 16(2), IV. 2011.

Sarmento, Antover Panazzolo. Uso do Processo Fenton Modificado para Degradação de Compostos Orgânicos. *Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa*. 2013.

Shi, C., Wei, J., Jin, Y., Kniel, K. E., & Chiu, P. C. Removal of viruses and bacteriophages from drinking water using zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 72–78. 2012.

Sleiman, N., Deluchat, V., Wazne, M., Mallet, M., Courtin-Nomade, A., Kazpard, V., & Baudu, M. Phosphate removal from aqueous solutions using zero valent iron (ZVI):

Influence of solution composition and ZVI aging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.514, p.1–10. 2017.

Spectro Instrumentos Analíticos, 2018. <http://representatives.spectro.com/spectro-brazil/products/sma/principle>. Acesso em março/2019.

Saranthy, S & Mohseni, M. Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter. *Water Research*, v. 44, p. 4087-96. 2010.

Schulten, H., Schnitzer, M. Three-Dimensional Models for Humic Acids and Sil Organic Matter. *Naturwissenschaften*, v. 2, p.497–498. 1995.

Schulten, H., Schnitzer, M.. A State of the Art Structural Concept for Humic Substances Identification of the Sex Pheromone of an Ant ,. *Naturwissenschaften*, v.30, p.29–30. 1993.

Segura, Y., Martínez, F., & Melero, J. A. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 136-137, p. 64–69. 2013.

Shen, J.; Ou C.; Zhou, Z.; Chen, J.; Fang, K.; Sun, X.; Li, J.; Zhou, L.; Wang, L.. Pretreatment of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 993–1000. 2013.

Sheng, G., Yang, Q., Peng, F., Li, H., Gao, X., Huang, Y. Determination of colloidal pyrolusite, Eu(III) and humic substance interaction: A combined batch and EXAFS approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 245, p.10–16. 2014.

Sillanpää, M. Natural Organic Matter- Characterization and Treatment Methods, First Edit. ed. Finland. 2015.

Sillanpää, Mika; Bhatnaga, Amit. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere*, v. 166, p. 497-510. 2017.

Sloboda, Eliane; Vieira, Eny Maria; Dantas, Ângela Di Bernardo e Di Bernardo, Luiz. Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com o cloreto férrico. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 976-982. 2009.

Simon, A. Courtin-Nomade, A. Vasiliu, N. Sleiman and V. Deluchat. Long-term influence of aeration on arsenic trapping in a ZVI/sand bed reactor. *RSC Ad.*, v. 6, p. 54479. 2016.

Song, S., Huang, S., Zhang, R., Chen, Z., Wen, T., Wang, S., Hayat, T., Alsaedi, A., Wang, X. Simultaneous removal of U(VI) and humic acid on defective TiO_{2-x} investigated by batch and spectroscopy techniques. *Chemical Engineering Journal*, v. 325, p. 576–587. 2017.

Souza, B. S., Dantas, R. F., Cruz, A., Sans, C., Esplugas, S., & Dezotti, M. Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: Study of hydroxyl radical scavenging and process performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 268–276. 2014.

Standard Methods 5910B: 5910 UV- Absorbing Organic Constituents* 5910 B. 20ª edição. 1999.

Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczyk-Stanisławiak, U., Nawrocki, J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, v. 38, p. 547–58. 2004.

Symons, J.M., Stevens, A., Clarck, M., Geldreich, E., DeMarco, J. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. *US EPA*, p.1–13. 1981.

Sun, F., Osseo-Asare, K. A., Chen, Y., & Dempsey, B. A. Reduction of As(V) to As(III) by commercial ZVI or As(0) with acid-treated ZVI. *Journal of Hazardous Materials*, v. 196, p. 311–317. 2011.

Tan, G., Mao, Y., Wang, H., Junaid, M., & Xu, N. Comparison of biochar- and activated carbon-supported zerovalent iron for the removal of Se(IV) and Se(VI): influence of pH, ionic strength, and natural organic matter. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 21609-21618. 2019.

Tangerino, E., Bernardo, L. Di. Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e FiME. *Engenharia Saniária Ambiental*, v. 10, p. 290–298. 2005.

Thames River Water Quality 2016. Purpose: To present information on the water quality of the Thames River for 2016. *City of London Environment and Engineering Services*, 2017.

Teixeira, C.P.D.A.B., Jardim, W.D.F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v. 3, p. 83. 2004.

Teixeira, L., Abreu, N. De, Yokoyama, L., Valéria, F. Degradation of phenol in mine waters using hydrogen peroxide and commercial steel wool. *International Journal of Mineral Processing*, v. 138, p.15–19. 2015.

Tolba, A., Alalm, M. G., Elsamadony, M., Mostafa, A., Afify, H., & Dionysiou, D. D.. Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable Fe₃O₄-MWCNTs. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019.

Tominaga, M.Y., Midio, A.F. Exposicao humana a trihalometanos presentes em agua tratada. *Rev. Saude Publica*, v.33, p.413–421. 1999.

Trellu, C., Péchaud, Y., Oturan, N., Mousset, E., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A. Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization

efficiency and modelling. *Applied Catalysis B Environmental.*, v. 194, p. 32–41. 2016.

Tsang, D.C.W., Graham, N.J.D. & LO, I.M.C. Humic acid aggregation in zero-valent iron systems and its effects on trichloroethylene removal. *Chemosphere*, v. 75(10), p. 1338–1343. 2009.

Torrey, J. D., Killgore, J. P., Bedford, N. M., & Greenlee, L. F. Oxidation behavior of zero-valent iron nanoparticles in mixed matrix water purification membranes. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 1(2), p. 146–152. 2015.

Tugulea, A.-M., Aranda-Rodriguez, R., Bérubé, D., Giddings, M., Lemieux, F., Hnatiw, J., Breton, F. The influence of precursors and treatment process on the formation of Iodo-THMs in Canadian drinking water. *Water Research*, v. 130, p. 215–223. 2018.

Tunay, Olcay; Kabdasli, Isik; Alaton, Idil Arslan; Hanci, Olmez. Chemical Oxidation-Applications for Industrial Wastewaters. IWA Publishing. Aliance House. London, UK. 2010.

Tungsudjawong, K., Leungprasert, S., & Peansawang, P. Investigation of humic acids concentration in different seasons in a raw water canal, Bangkok, Thailand. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 18 (5), p. 1727-1738. 2017.

USEPA- U.S. Environmental Protection Agency. Steel Pickling: A Profile. Report. RTI Project Number 35U-5681-58 DR. 1993.

USEPA - US Environmental Protection Agency. Water Treatment Manual: Disinfection. 2011.

USEPA - US Environmental Protection Agency. Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. Ohio, 1995

Uyguner, C. S., & Bekbolet, M. Contribution of Metal Species to the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Natural Organic Matter. *International Journal of Photoenergy*, v. 2007, p. 1–8. 2007.

Uyguner, Ceyda Senem; Bekbolet, Miray. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*, v. 101, p. 267–274. 2005.

Valdivia-Garcia, Maria; Weir, Paul; Frogbrook, Zoe; Graham, David W. & Werner, David. Climatic, Geografic and Operational Determinants of Trihalomethanes (THMs) in Drinking Water Systems. *Scientific Reports*, v. 6. 2016.

Viana, R. B., Cavalcante, R. M., Braga, F. M. G., Viana, A. B., de Araujo, J. C., Nascimento, R. F., & Pimentel, A. S. Risk assessment of trihalomethanes from tap water in Fortaleza, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 151(1-4), p. 317–325. 2008.

Vorontsov, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*. 2018.

Wagner, M., Schmidt, W., Imhof, L., Grübel, A., Jähn, C., Georgi, D., Petzoldt, H. Characterization and quantification of humic substances 2D-Fluorescence by usage of extended size exclusion chromatography. *Water Research*, v. 93, p. 98–109. 2016.

Wang, G.-S., & Hsieh, S.-T. Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. *Environment International*, v. 26(4), p. 205–212. 2001.

Wang, G., Hsieh, S., Hong, C. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 34, p. 3882–3887. 2000.

Wang, T., Qu, G., Ren, J., Yan, Q., Sun, Q., Liang, D., & Hu, S. Evaluation of the potentials of humic acid removal in water by gas phase surface discharge plasma. *Water Research*, v. 89, p. 28–38. 2016.

Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4(1), p. 762–787. 2016.

World Weather on line. <https://www.worldweatheronline.com/regents-park-weather-history/westminster-greater-london/gb.aspx>). Acesso em 05 de Fevereiro de 2019.

Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., Ye, X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton 's process on the degradation of humic acid. *Journal Hazard. Material*, v. 179, p. 533–539. 2010.

Wu, Y., Zhou, S., Ye, X., Zhao, R., Chen, D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng.*, v. 379, p. 151–156. 2011.

WHO - World Health Organization. Trihalomethanes in Drinking-water. *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 2005

Wu, Yanyu, Zhou, Shaoqi, Ye, Xiuya, Zhao, Rong, Chen, Dongyu. Colloids and Surfaces A: Physicochem. *Eng. Aspects*, v. 379, p. 151–156. 2011.

Wu, Y., Fan, L., Hu, S., Wang, S., Yao, H., & Wang, K. Role of dissolved iron ions in nanoparticulate zero-valent iron/H₂O₂ Fenton-like system. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2018.

Wu, Yanyu; Zhou, Shaoqi; Qion, Fanghui; Zheng, Ke; Ye, Xiuya. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 533-539. 2010.

Xiang, W.; Zhang, B.; Zhou, Tao; Wu, X.; Mao, J. An insight in magnetic field enhanced zero-valent iron/H₂O₂ Fenton-like systems: Critical role and evolution of the pristine iron oxides layer. *Scientific Reports*, v. 6, 24094. 2016.

Xie, Yuefeng. Disinfection byproducts in drinking water: formation, analysis, and control. *Lewis Publishers*. 2005.

Xu, L., & Wang, J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186(1), p. 256 – 264. 2011.

Yang, Z.L., Gao, B.Y., Yue, Q.Y., Wang, Y. Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid-kaolin synthetic water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 596 – 603. 2010.

Yen, H.Y. Assessing the relative merits of mineralization and coagulation by Fenton process using humic acid of different molecular weights. *Desalination Water Treatment*, v. 56, p. 485 – 491. 2015.

Yen, H.Y., Yen, L.S. Reducing THMFP by H₂O₂ /UV oxidation for humic acid of small molecular weight. *Environmental Technology*, v. 36, p. 417 – 423. 2015.

Yoon, I.-H., Kim, K.-W., Bang, S., & Kim, M. G. Reduction and adsorption mechanisms of selenate by zero-valent iron and related iron corrosion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104(1-2), p. 185 – 192. 2011.

Yoshino, H., Tokumura, M., Kawase, Y. Simultaneous removal of nitrate, hydrogen peroxide and phosphate in semiconductor acidic wastewater by zero-valent iron. *Journal Environmental Sci. Heal. Part A*, v. 49, p. 998 – 1006. 2014.

Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, v. 255, p. 141–148. 2014.

Zhai, H., He, X., Zhang, Y., Du, T., Adeleye, A. S., & Li, Y. Disinfection byproduct formation in drinking water sources: A case study of Yuqiao reservoir. *Chemosphere*, v. 181, p. 224–231. 2017.

Zahoor, M.. Removal of humic acid from water through adsorption ultrafiltration hybrid processes. *Desalin. Water Treat.*, v.52, p.7983–7992. 2014.

Zhang, F., Yue, Q., Gao, Y., Gao, B., Xu, X., Ren, Z., & Jin, Y. Application for oxytetracycline wastewater pretreatment by Fenton iron mud based cathodic-anodic-electrolysis ceramic granular fillers. *Chemosphere*, v. 182, p. 483–490. 2017.

Zhang, P., Wu, Z., Zhang, G., Zeng, G., Zhang, H., Li, J., Song, X., Dong, J. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water. *Separation Purif. Technology*, v. 63, p.642–647. 2008.

Zhao, Ying & Song, Kaishan & Lv, Lili & Zhidan & Wen, Du, Jia & Shang, Yingxin. Relationship changes between CDOM and DOC in the Songhua River affected by highly polluted tributary, Northeast China. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 25371–25382. 2018.

Zhong, Xin; Cui, Chongwei and Yu, Shuili. Identification of Oxidation Intermediates in Humic Acid Oxidation. *Ozone: Science & Engineering*, v. 40, p. 93-104. 2018.

Zhou, T., Li, Y., Ji, J., Wong, F.-S., & Lu, X. Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors. *Separation and Purification Technology*, v. 62(3), p. 551–558. 2008.

9. Apêndice

Apêndice 1

Publicações feitas a partir da presente tese de doutorado:

Santos, N.O., Spadotto, J.C., Solórzano, I.G., Campos, L.C., Teixeira, L.A.C. Effective Degradation of Humic Acids in Water by Zero Fenton Process. *Proceedings of Microscopy and Microanalysis*, v. 24, p. 696-697. 2018.

Santos, N., Spadotto, J., Burke, M., Solórzano, I., Campos, L., & Teixeira, L. Removal of Humic Acid from Natural Water by ZVI/H₂O₂ Process. *Proceedings of Microscopy and Microanalysis*, v. 25(S2), p. 798-799. 2019.

Apêndice 2

Apresentação dos resultados das curvas de calibração obtidas para amostras de água natural do Regent's Park coletadas em diferentes meses.

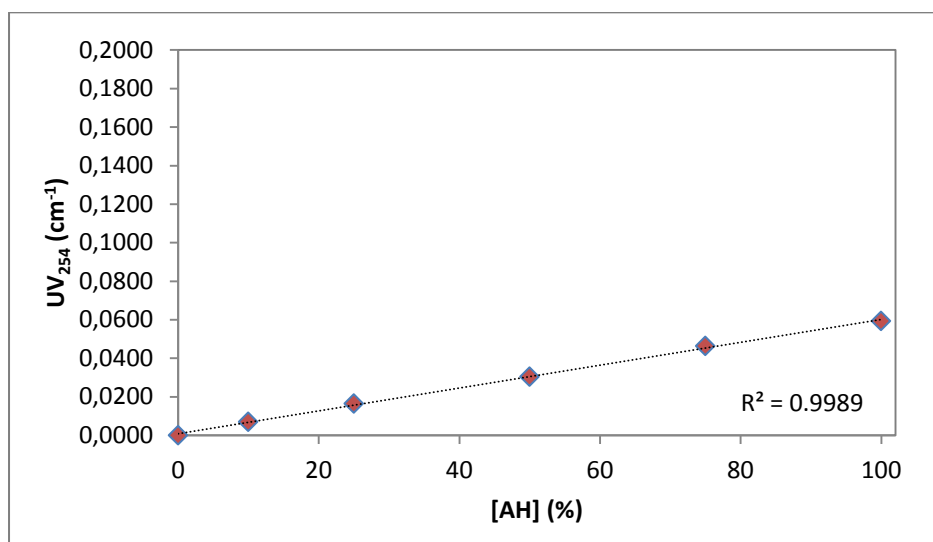


Figura A2 - 1 – Curva de calibração de ácido húmico em água natural (Regent's Park) em diferentes diluições a partir da amostra coletada (considerada com conteúdo inicial de 100% de AH) no mês de Julho.

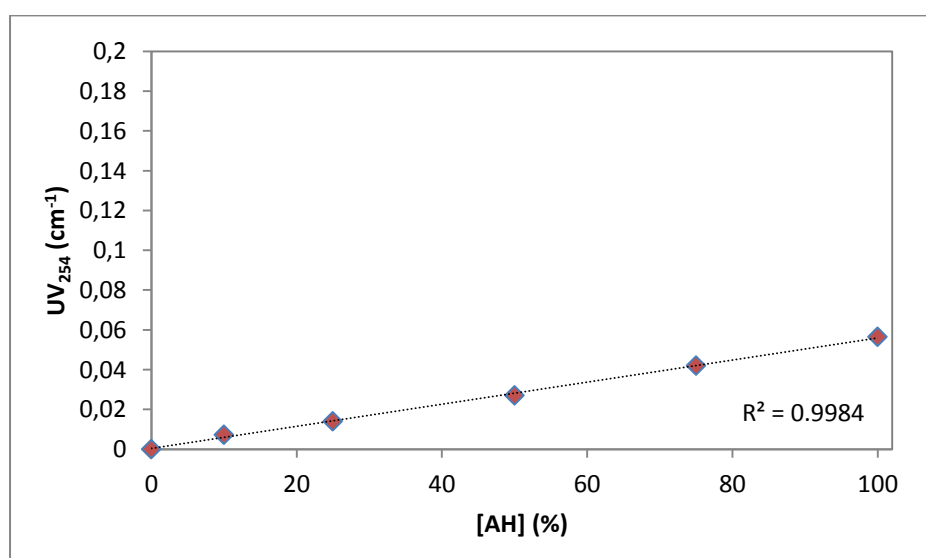


Figura A2 - 2 – Curva de calibração de ácido húmico em água natural (Regent's Park) em diferentes diluições a partir da amostra coletada (considerada com conteúdo inicial de 100% de AH) no mês de Agosto.

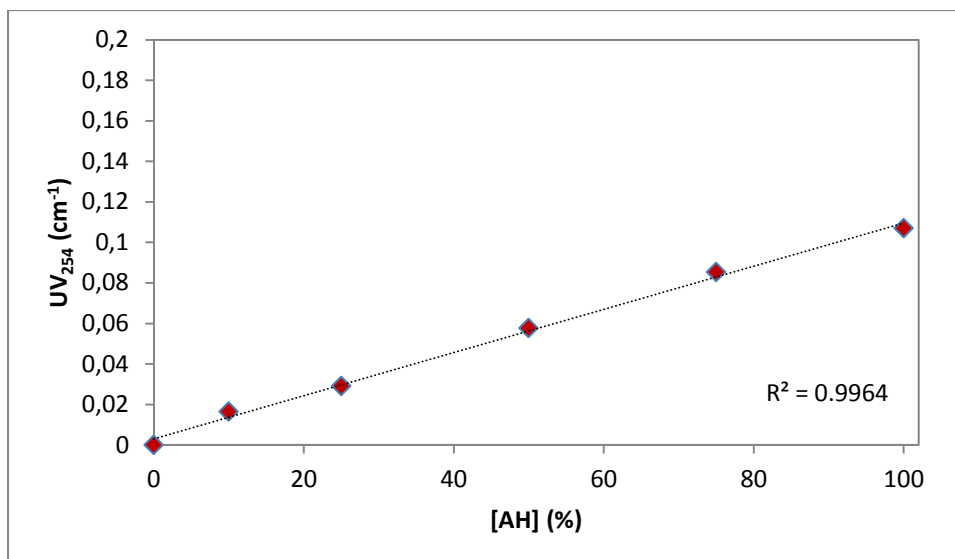


Figura A1 - 3 – Curva de calibração de ácido húmico em água natural (Regent's Park) em diferentes diluições a partir da amostra coletada (considerada com conteúdo inicial de 100% de AH) no mês de Setembro.

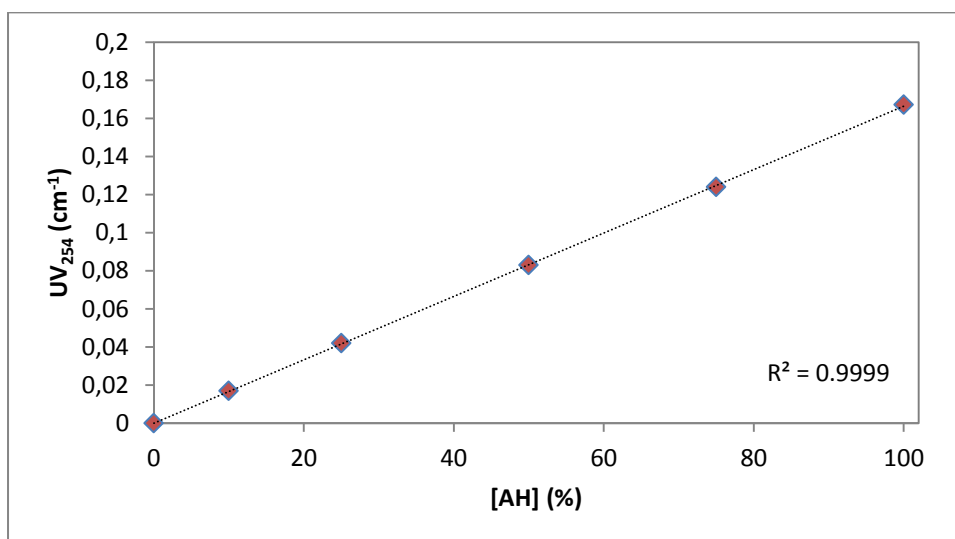


Figura A2 - 4 – Curva de calibração de ácido húmico em água natural (Regent's Park) em diferentes diluições a partir da amostra coletada (considerada com conteúdo inicial de 100% de AH) no mês de Outubro.

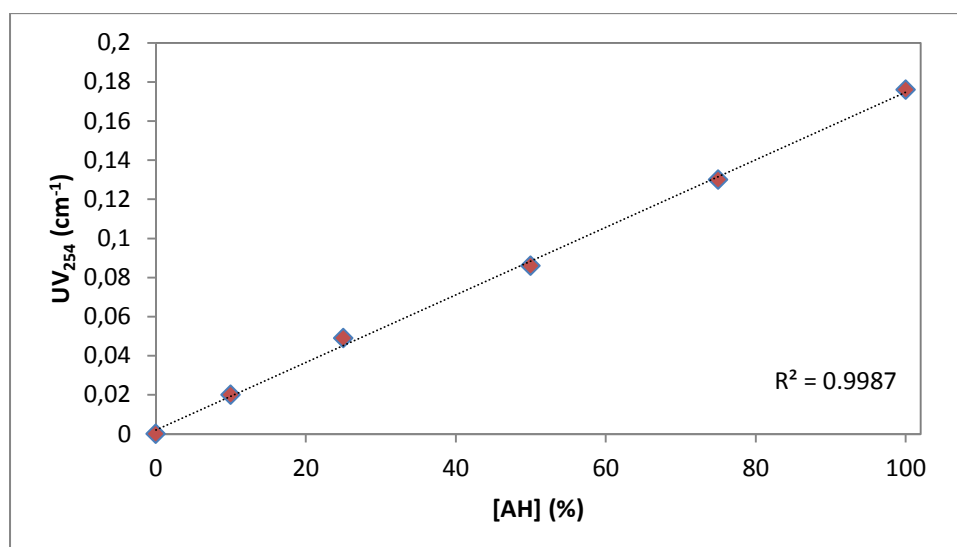


Figura A2 - 5 – Curva de calibração de ácido húmico em água natural (Regent's Park) em diferentes diluições a partir da amostra coletada (considerada com conteúdo inicial de 100% de AH) no mês de Novembro.

Apêndice 3

Resultados experimentais de FZV/H₂O₂ obtidos a partir de água do lago Regent's Park, de acordo com o planejamento estatístico empregado neste estudo.

Tabela A3 - 1 – Parâmetros experimentais do planejamento fatorial aplicado para amostras de água do lago Regent's Park.

Experimento	pH	Dosagem inicial de H ₂ O ₂	FZV (g/L)	*Remoção de COD (%)	Velocidade	
					inicial de remoção COD (min. ⁻¹)	*Remoção de UV ₂₅₄ (%)
1	4,5	Estequiométrica	25	30,75	0,075	79,3
2	6,5	Estequiométrica	25	2,1	0,015	50
3	4,5	100% excesso	25	42,9	0,122	83,9
4	6,5	100% excesso	25	21,02	0,054	64,7
5	4,5	Estequiométrica	50	39,7	0,112	69,34
6	6,5	Estequiométrica	50	2	0,0081	46,26
7	4,5	100% excesso	50	51,2	0,1528	73,77
8	6,5	100% excesso	50	8	0,016	49,21
* ¹ PC1	5,5	50% excesso	37,5	33,7	0,0901	72
PC2	5,5	50% excesso	37,5	26,3	0,094	67,84
PC3	5,5	50% excesso	37,5	31,2	0,0898	63,22

*Cálculo utilizado para remoção (%): $[\text{COD}]_0 - [\text{COD}]_t / [\text{COD}]_0 * 100$

*¹ PC= Ponto Central

Apêndice 4

Cálculo utilizado para velocidade inicial de remoção de COD e para o decaimento do peróxido de hidrogênio

A velocidade inicial foi calculada a partir das concentrações de COD ou H₂O₂ nos respectivos tempos.

$$\text{Velocidade inicial} = [C]_0 - [C]_t / (t_t - t_0) \quad (\text{A4-1})$$

Onde:

$t_0 = 0$ minuto

$t_t =$ tempo escolhido

$[C]_0 =$ concentração inicial

$[C]_t =$ concentração no tempo t .