



REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO POR PROCESSO DE FENTON HOMOGÊNEO

**Angela Cristina de Souza
Cordeiro**

angela.scordeiro@gmail.com
Escola Nacional de Saúde Pública,
Fundação Oswaldo Cruz - ENSP/
FIOCRUZ, Rio de Janeiro, Rio de
Janeiro, Brasil.

Dalton Marcondes Silva

dalton@ensp.fiocruz.br
Escola Nacional de Saúde Pública,
Fundação Oswaldo Cruz - ENSP/
FIOCRUZ, Rio de Janeiro, Rio de
Janeiro, Brasil.

RESUMO

A presença de matéria orgânica natural (MON) nas águas naturais prejudica o desempenho das estações de tratamento de água, a eficácia do processo de desinfecção e a estabilidade biológica. Consequentemente, pode ocorrer perda da qualidade da água potável em decorrência da formação de subprodutos de desinfecção; do aumento de cor, odor e sabor; e do crescimento biológico nos sistemas de reservação e distribuição. Assim, há necessidade de estudar alternativas tecnológicas que permitam obter água potável para o abastecimento público, atendendo os padrões de potabilidade. Entre as alternativas tecnológicas promissoras estão os processos oxidativos avançados, que envolvem a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos, que degradam as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas. O objetivo desta pesquisa foi estudar a aplicação do processo de Fenton homogêneo na remoção de ácido húmico. Foram realizados diversos ensaios adicionando-se quantidades pré-determinadas de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio em uma solução de 30 mg/L de ácido húmico. As concentrações de ácido húmico obtidas após os experimentos foram determinadas medindo-se a absorvância em 254 nm. Nos experimentos realizados, utilizando-se a metade das concentrações estequiométricas de Fe^{2+} e H_2O_2 , houve uma remoção significativa da matéria orgânica nos quatro minutos iniciais, em torno de 88%.

Palavras-chave: Matéria Orgânica Natural; Processos Oxidativos Avançados; Processo de Fenton homogêneo; Tratamento de Água Potável; Ácido Húmico.



1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, a quantidade de matéria orgânica natural (MON) vem sendo monitorada nos corpos d'água, que são utilizados como mananciais para abastecimento público, em diversas partes do mundo. O termo MON é empregado para descrever uma matriz complexa de matéria orgânica presente em águas naturais. A quantidade e as características da MON nas águas superficiais dependem do clima, geologia e topografia, bem como de vários outros fatores ambientais. As mudanças na quantidade e na qualidade da MON têm uma influência significativa na seleção, no projeto e na operação dos processos de tratamento de água (Fabris *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2008; Matilainen et Siljanpää, 2010).

A MON consiste tanto de substâncias hidrofílicas quanto hidrofóbicas, sendo que estas constituem a maior fração, respondendo por mais da metade do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) na água. A MON hidrofóbica pode ser descrita como *substâncias húmicas*, constituídas principalmente de ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina. Os AH são compostos de substâncias orgânicas de elevada massa molecular, que são solúveis em meios alcalinos e insolúveis em meios ácidos ($\text{pH} < 2$); os AF compreendem substâncias orgânicas, de composição não específica e de moderada massa molecular, que são solúveis em todos os valores de pH, enquanto a humina normalmente refere-se à fração orgânica, insolúvel tanto em álcali quanto em ácido, remanescente após a extração dos ácidos húmicos e fúlvicos. As frações hidrofóbicas da MON são ricas em carbonos aromáticos, estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas, enquanto as frações hidrofílicas da MON contêm, principalmente, carbonos alifáticos e compostos nitrogenados, tais como ácidos carboxílicos, carboidratos, proteínas, açúcares e aminoácidos (Thurman, 1985; Świetlik *et al.*, 2004; Uyguner et Bekbolet, 2005; Matilainen *et al.*, 2011).

A MON presente nos mananciais causa sérios problemas nos processos de tratamento de água potável, incluindo os efeitos negativos na qualidade da água devidos à cor, odor e sabor; necessidade de maiores dosagens de coagulante e desinfetante, resultando em maiores gerações de lodo e potencial formação de subprodutos de desinfecção prejudiciais à saúde humana; serve como substrato para o crescimento biológico no sistema de distribuição; e aumento dos níveis de metais pesados complexados e de poluentes orgânicos adsorvidos (Jacangelo *et al.*, 1995). Portanto, para se conseguir uma água potável de qualidade, há a necessidade da remoção da matéria orgânica.

Geralmente, entre as várias tecnologias disponíveis, os processos e operações mais comuns e economicamente viáveis para a remoção de MON são a coagulação e floculação seguidas por sedimentação/flotação e filtração em areia.

As etapas de coagulação/floculação removem a MON por adsorção em flocos e podem geralmente alcançar remoção de 50 a 80% de COD. O aumento da dose de coagulante irá aumentar a remoção, mas o processo é limitado quando se tenta alcançar níveis de carbono orgânico total (COT) inferiores a 1 mg.L^{-1} . A coagulação remove, especialmente, a fração hidrofóbica da MON. A matéria orgânica residual, que permanece após a coagulação, é, em grande parte, da fração hidrofílica da MON. Assim, o tratamento posterior será centrado na remoção desta parte da MON (Jacangelo *et al.*, 1995; Murray et Parsons, 2004; Matilainen *et al.*, 2010).

A partir do início do século XX, o cloro passou a ser empregado mundialmente na desinfecção de águas, em função do baixo custo e de sua eficiência, além de manter um residual desinfetante na água tratada. Além disso, o cloro passou também a ser usado na etapa conhecida como pré-cloração, antes da adição do coagulante, de modo a facilitar a remoção de impurezas suspensas e dissolvidas e diminuir a carga de cloro aplicado no tratamento. A dosagem de cloro, mesmo em menor quantidade na etapa de pré-cloração, reage com a MON, ocasionando a formação de subprodutos de desinfecção (SPD). Entre os mais de 600 SPD já identificados, estão os trihalometanos (THM) e os ácidos haloacéticos (AHAs), que são os dois grupos encontrados em concentrações mais altas e comumente em águas potáveis em todo o mundo. Vários estudos têm relatado que estes compostos têm sido relacionados com efeitos adversos à saúde, como a ocorrência de câncer, retardo do crescimento, aborto espontâneo e defeitos cardíacos congênitos (Rossin, 1987; Krasner *et al.*, 2006; Singer, 2006; Badawy *et al.*, 2012).

De acordo com De Julio *et al.* (2006), a vantagem de se utilizar o processo de Fenton se relaciona com possibilidade de se realizar a pré-oxidação das substâncias húmicas, bem como a coagulação das mesmas. A pré-oxidação resulta da geração de radicais hidroxila (OH^{\cdot}) altamente reativos, enquanto a coagulação ocorre em função dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Verifica-se, também, que com o uso do processo de Fenton não há a possibilidade de formação de compostos halogenados indesejáveis durante o processo de pré-oxidação, que geralmente se encontram presentes ao se utilizar cloro como agente oxidante.

As regulamentações, cada vez mais exigentes, para a qualidade da água têm sido impostas em diferentes países, visando assegurar a segurança da água potável através da eliminação ou da redução a uma concentração mínima das substâncias contaminantes na água. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - US EPA, 2006) limita em $0,080 \text{ mg.L}^{-1}$ a concentração de quatro espécies de THM (clorofórmio, bromodichlorometano, dibromochlorometano e bromofórmio) e em $0,060 \text{ mg.L}^{-1}$ a concentração de cinco espécies de AHA



(ácidos monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético) na água tratada.

Já o padrão de potabilidade de água para consumo humano no Brasil – Portaria nº 2914 (Brasil, 2011) – limita em 0,1 mg/L a concentração de THM total (triclorometano ou clorofórmio, bromodichlorometano, dibromoclorometano e tribromometano ou bromofórmio) e em 0,080 mg/L a concentração de AHA total (ácido monocloroacético, ácido monobromoacético, ácido dicloroacético, ácido 2,2 dicloropropiônico, ácido tricloroacético, ácido bromocloroacético, 1,2,3 tricloropropano, ácido dibromoacético e ácido bromodichloroacético).

Destaca-se a grande variação do valor máximo permitido ou recomendado de THM em diferentes países, como, por exemplo, 0,35 mg.L⁻¹ no Canadá; 0,2 mg.L⁻¹ no México; 0,08 mg.L⁻¹ nos Estados Unidos; 0,025 mg.L⁻¹ na Alemanha; 0,1 mg.L⁻¹ no Brasil; 0,075 mg.L⁻¹ na Holanda; e 0,010 mg.L⁻¹ na França. Essas diferenças, de certo modo, indica o desconhecimento do potencial tóxico real destes compostos, reforçando a necessidade de pesquisas, tanto para se estabelecer, com segurança, os valores máximos permitidos destes subprodutos, quanto para serem desenvolvidas ou aperfeiçoadas técnicas destinadas à atenuação da formação deles durante o tratamento de água, ou mesmo, para a degradação deles (Brasil, 2007).

Segundo Latifoglu (2003), existem três métodos para o controle de SPD na água: 1) controle de substâncias húmicas, que são precursoras; 2) remoção de subprodutos gerados na água; 3) uso de desinfetantes alternativos ao cloro para reduzir ou prevenir a formação de subprodutos. O primeiro e o terceiro métodos podem ser usados para controlar a formação de subprodutos, ao passo que o segundo inclui métodos de tratamento que removem estas substâncias após a geração. Assim, do ponto de vista prático, a melhor alternativa para controlar a formação de subprodutos seria a remoção de compostos orgânicos precursores antes de fazer a oxidação/desinfecção da água.

De acordo com Heller et Pádua (2010), grande destaque tem sido dado à remoção de MON por coagulação química, uma vez que ela pode funcionar como precursora da formação de subprodutos indesejáveis da desinfecção. Deste modo, ampliam-se os objetivos tradicionais da coagulação realizada nas estações de tratamento de água (ETA), que são a remoção de cor e turbidez, conciliando-os com a remoção de MON, o que geralmente exige o emprego de maiores dosagens de coagulante e valores baixos de pH de coagulação, caracterizando o que se denomina coagulação melhorada (*enhanced coagulation*).

Os processos oxidativos avançados (POA) são definidos como processos geradores de radical hidroxila (*OH), um

agente altamente oxidante e não seletivo, que pode atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias orgânicas. Os POA são considerados as alternativas mais promissoras às limitações dos processos convencionais de oxidação química devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que no tratamento de compostos não biodegradáveis, em águas, atmosferas e solos contaminados, são capazes de oxidar a matéria orgânica em dióxido de carbono e água ou, no caso de pré-tratamentos, tornando-os de menores massas molares e mais biodegradáveis do que os seus precursores. Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e/ou ozônio (O₃), podendo sua eficiência ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e/ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores) (Aguiar *et al.*, 2007).

A aplicação de POA para a remoção de compostos orgânicos da água tem adquirido importância no tratamento de água. Entre os POA promissores, que vêm sendo muito pesquisados nos últimos anos, destaca-se o processo de Fenton, onde os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H₂O₂ na presença de íons ferrosos (Fe²⁺), em meio ácido. Porém, a necessidade de operar em baixos valores de pH e de um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico limitam bastante a sua aplicabilidade (Freire *et al.*, 2000).

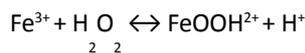
Segundo Nogueira *et al.* (2007), o mecanismo da reação de Fenton pode ser descrito conforme as equações abaixo, em que o íon ferroso (Fe²⁺) inicia e catalisa a decomposição do H₂O₂ em meio ácido, resultando na geração de radicais hidroxila (Equação 1). Em solução, o *OH ataca rapidamente os contaminantes orgânicos, causando a decomposição química por abstração de átomo de hidrogênio e adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos. Na ausência de substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe²⁺ (Equação 2), enquanto os íons férricos (Fe³⁺) formados podem decompor peróxido de hidrogênio, cataliticamente, em água e oxigênio (Equações 3-6), formando também íons Fe²⁺ e radicais.

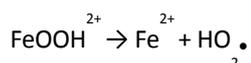


$$K_1 = 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

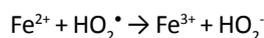


$$K_2 = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

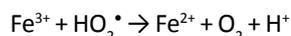




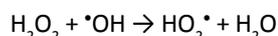
$$K_3 = 0,001-0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



$$K_4 = 1,3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$K_5 = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$K_6 = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Na equação 6, H_2O_2 pode atuar como capturador de radical hidroxila e formar o radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}), que apresenta um menor potencial de redução ($E^{\circ}=1,42\text{V}$) que $\text{}^{\bullet}\text{OH}$ ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$), prejudicando a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos. Isto ocorre quando o H_2O_2 está em excesso, pois nesta situação a concentração de Fe^{2+} no meio é menor em relação à concentração de Fe^{3+} , observando que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 3) é mais lenta do que a reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 (equação 1) (Nogueira *et al.*, 2007).

Em muitos países, as pesquisas mostram que a remoção de MON por processos oxidativos avançados apresentam resultados promissores. No Brasil, entretanto, ainda é uma área de pesquisa a ser mais explorada. Devido ao crescente comprometimento da qualidade das águas naturais utilizadas para o abastecimento e das exigências cada vez mais restritivas da Portaria 2914/2011, referente à potabilidade, em relação aos compostos orgânicos persistentes, tornam-se importantes pesquisas neste setor.

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar as condições ótimas dos parâmetros experimentais (concentrações iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} , pH da reação), objetivando determinar a eficiência do processo Fenton homogêneo na remoção de AH.

2. METODOLOGIA

- (3) Todos os experimentos do processo de Fenton homogêneo foram realizados em béquer de vidro de 250 mL, em temperatura ambiente e com agitação magnética. Cada ensaio foi realizado adicionando-se quantidades pré-determinadas de solução de 30 mg.L^{-1} de ácido húmico comercial (Aldrich), seguida pela adição de sulfato ferroso hepta-hidratado 99% (Vetec), completando-se com água deionizada para 100 mL. Em seguida, o ajuste do pH foi realizado com a adição de soluções 0,1M de ácido sulfúrico 95-99% (Vetec) e hidróxido de sódio 99% (Vetec) até as condições operacionais estabelecidas (pH=3,0), utilizando-se um medidor de pH (TecnoPON – mPA-210). A reação foi iniciada com a adição de volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio 50% (Peróxidos do Brasil) ao béquer.

- (4) A concentração de peróxido de hidrogênio foi estabelecida com base na DQO inicial das amostras (1 de H_2O_2 para 1 de DQO) e a reação de decomposição do peróxido, considerando que o oxigênio produzido equivale à demanda de oxigênio da amostra. A concentração de sulfato ferroso foi determinada de acordo com a dosagem de peróxido de hidrogênio, de forma a atender às razões mássicas $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 e 1:10. Periodicamente, alíquotas foram retiradas, com o auxílio de uma pipeta, filtradas em papel de filtro de marca Quanty (poros: 28 μm), e procedendo-se à análise de absorvância em UV. Cada experimento foi realizado em duplicata, por um tempo máximo de 60 minutos. As absorvâncias das amostras foram analisadas em espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV mini 1240).

- (5) Para efeito dos cálculos estequiométricos das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 utilizados na pesquisa, considerou-se uma demanda química de oxigênio (DQO) de 31,5 mg.L^{-1} para a solução de 30 mg.L^{-1} de ácido húmico. A eficiência alcançada na remoção do AH foi calculada levando-se em conta a redução nas concentrações de AH durante o tratamento.

- (6) As análises de DQO foram determinadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado, conforme as recomendações do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (Rice *et al.*, 2012). Foram utilizados um reator Hach, modelo DRB 200, para a digestão das amostras e um espectrofotômetro Hach, modelo DR 2800, para a leitura da DQO.

2.1 Concentração de matéria orgânica

De acordo com Sargentini Junior *et al.*, (2001), as substâncias húmicas podem apresentar uma concentração de até 30 mg/L em águas de superfície. Deste modo, os ensaios para avaliar o desempenho do processo Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) na remoção de AH foram realizados com base numa solução de concentração de 30 mg.L^{-1} de ácido húmico



PA, simulando a composição de MON de águas superficiais, que são as principais fontes de água potável em muitas regiões do mundo.

2.2 Curva de calibração

Inicialmente, uma curva de calibração do AH, ilustrada na Figura 1, foi feita a partir de uma solução estoque de AH de 1000 mg.L^{-1} , medindo-se a absorvância UV em 254 nm (UV_{254}) de amostras filtradas de soluções diluídas de AH. Esta curva foi utilizada no cálculo das concentrações das amostras que foram submetidas ao tratamento Fenton homogêneo.

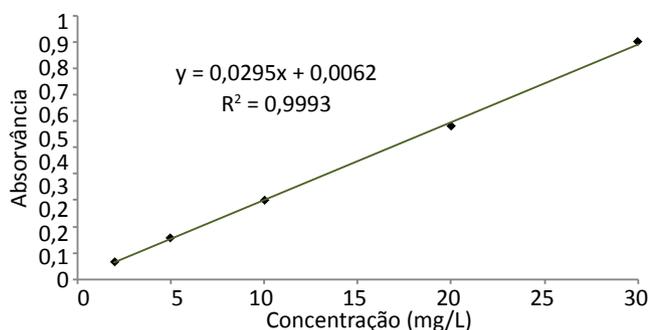


Figura 1. Curva de calibração do ácido húmico (254 nm)

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2, avaliou-se o efeito do tempo de reação no processo de Fenton para a remoção do ácido húmico, utilizando-se uma relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$, de acordo com as condições especificadas abaixo da referida figura. Observa-se uma rápida degradação nos primeiros 5 minutos, correspondendo a uma remoção de cerca de 90%. Nos seguintes intervalos de tempo, houve um ligeiro aumento de concentração, que provavelmente é explicado pela formação de substâncias intermediárias, que absorvem radiação UV. A remoção máxima de AH foi de cerca de 90% no período de 1 hora, correspondendo à mesma remoção obtida em 5 minutos. Vários fatores podem influenciar a velocidade de degradação do composto orgânico, tais como a estrutura química da substância, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio, a carga orgânica presente, além da estreita faixa de pH (2,5-3,0) em que a eficiência da degradação é máxima. Valores acima de 3,0 fazem com que Fe^{3+} precipite na forma de hidróxido insolúvel, sendo que abaixo de 2,5 altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (Nogueira *et al.*, 2007). Segundo Burbano *et al.* (2005), a reação de Fenton é mais intensa no início do tratamento, quando apenas estão presentes o peróxido de hidrogênio, os íons ferrosos e o contaminante.

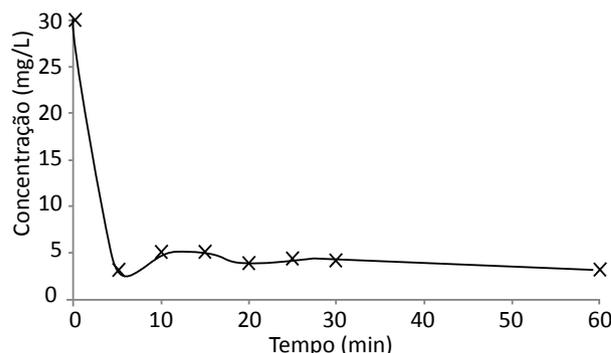


Figura 2. Efeito do tempo de reação no processo de Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$). Condições iniciais: $[\text{AH}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 6,7 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 67 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,0$; tempo de reação = 1 h.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017

Nos experimentos da Figura 3 são apresentados os resultados do efeito do aumento da concentração de Fe^{2+} , utilizando-se uma relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$, na remoção de AH. Uma rápida degradação de ácido húmico foi observada nos primeiros 5 minutos, correspondendo a uma remoção de aproximadamente 83%. Nos 20 minutos seguintes houve um aumento da remoção, atingindo cerca de 91%, bem próximo à remoção obtida no final do tratamento. Apesar do uso do dobro da concentração do íon Fe^{2+} em relação aos experimentos da Figura 2, não houve um aumento expressivo ao nível de remoção. Aumentar a concentração de ferro acima da concentração ótima não significa aumentar a remoção da DQO, pois o uso de uma maior concentração de Fe^{2+} poderia levar à reação entre Fe^{2+} e radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 2), diminuindo a taxa de degradação dos poluentes (Kang et Hwang, 2000).

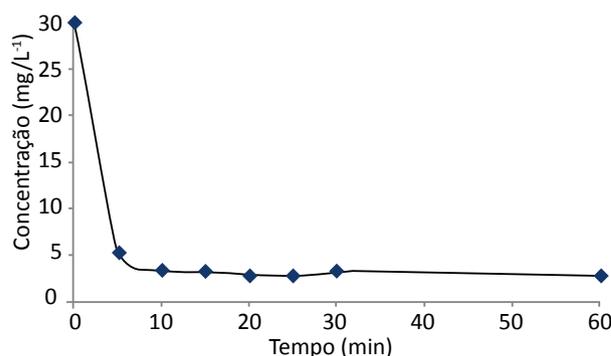


Figura 3. Efeito do tempo de reação no processo de Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$). Condições iniciais: $[\text{AH}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 13,4 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 67 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,0$; tempo de reação = 1 h.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017



A Figura 4 apresenta o efeito do processo Fenton na degradação de AH, utilizando-se a relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$ e a metade da concentração de H_2O_2 . Nos 10 minutos iniciais de tratamento, houve um aumento da concentração, possivelmente devido à formação de substâncias intermediárias, e uma redução em torno de 97% durante os 50 minutos finais de tratamento. Segundo Dezotti et al. (2008), o processo Fenton pode não alcançar a mineralização total dos poluentes orgânicos, pois as substâncias orgânicas são inicialmente transformadas em produtos intermediários, que são resistentes às reações de oxidação posteriores. O motivo se deve à complexação dos intermediários (ácidos carboxílicos) com os íons Fe^{3+} e às diversas reações competitivas que podem ocorrer com radicais $\cdot\text{OH}$.

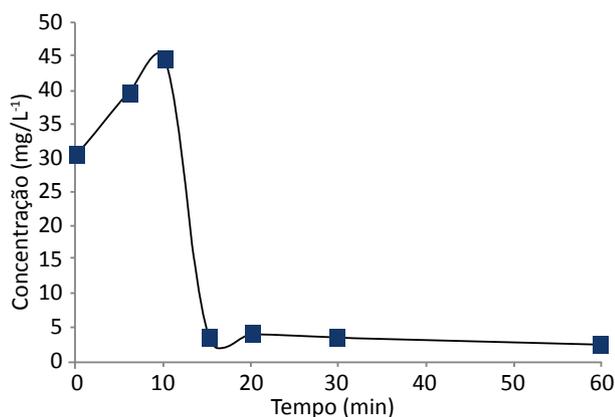


Figura 4. Efeito do tempo de reação no processo de Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$). Condições iniciais: $[\text{AH}]_0 = 30$ mg/L; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 6,7$ mg/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 33,5$ mg/L; pH = 3,0; tempo de reação = 1h.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017

A Figura 5 mostra os resultados dos experimentos realizados com a relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$, utilizando-se a metade de concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , na degradação de AH com o processo Fenton homogêneo. Nos 4 minutos iniciais de tratamento, houve uma remoção de cerca de 88%, pouco variando ao final de 24 minutos de tratamento. Deste modo, observa-se uma redução significativa de AH ao se utilizar concentrações relativamente baixas de Fe^{2+} e H_2O_2 .

Por meio da Figura 5 verificamos que uma água bruta, com cor equivalente a cor do ácido húmico com concentração de 30 mg/L, poderia ser tratada, através do processo de Fenton, com tempo de reação de 10 minutos, com $[\text{Fe}^{2+}] = 3,35$ mg/L e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 33,5$ mg/L, obtendo-se uma eficiência de cerca de 90% na remoção de AH. O processo de Fenton poderia substituir a etapa de pré-cloração em ETA, com a vantagem de não causar formação de compostos clorados tóxicos. Um processo de pré-cloração, em geral, apresenta tempos de reação de no mínimo 20 minutos, portanto, ne-

cessita de um tanque com o dobro do volume necessário para o processo de Fenton.

Uma desvantagem do processo de Fenton é a formação de lodo quando o pH é aumentado para remoção do ferro (Freire et al., 2000), o que não ocorre na pré-cloração. Entretanto, como nas etapas de coagulação, floculação e decantação do processo de tratamento de água se forma um lodo com elevadas concentrações de sulfato de alumínio, caso ocorra uma etapa com processo de Fenton antes da coagulação, o lodo formado apresentará elevadas concentrações de sulfato de alumínio e óxidos de ferro (que se formam quando o pH é elevado na coagulação). Os compostos de alumínio e ferro podem ser reusados em uma etapa de pré-tratamento visando à remoção de cor e turbidez.

Segundo Heller et Padua (2010), muitas pesquisas têm mostrado que a reação do cloro com algumas substâncias, principalmente substâncias húmicas, leva à formação de THM, compostos organoclorados que podem causar problemas à saúde humana. Além dos THM, podem ser formados outros produtos da cloração, tais como haloacetonitrilas, halocetonas, ácidos haloacéticos e clorofenóis, potencialmente prejudiciais à saúde pública. Ressalta-se que os riscos sanitários, eventualmente associados a subprodutos da cloração, podem ser muito menores do que aqueles decorrentes das doenças de veiculação hídrica que a população poderá estar sujeita, caso a água não seja submetida a um processo de desinfecção. Assim sendo, caso os subprodutos da cloração apresentem-se em concentração superior ao valor máximo permitido, deve-se optar por outros métodos de desinfecção, como, por exemplo, o processo de Fenton, no qual não há formação de subprodutos de cloração.

No Brasil, existe uma crença de que a desinfecção segura da água só pode ser alcançada mediante o uso do cloro gasoso ou em compostos inorgânicos, pois os outros desinfetantes não são confiáveis. O uso do cloro gasoso implica em elevados riscos de vazamento e exige diversos cuidados no transporte, armazenamento e utilização para reduzir a probabilidade de acidentes de trabalho. Por esta razão, as pequenas ETA normalmente utilizam hipoclorito de cálcio e hipoclorito de sódio, que não apresentam os riscos do cloro gasoso, embora sejam muito mais caros. A grande vantagem do cloro e de seus derivados é o seu residual, que é necessário no Brasil devido ao mal estado de conservação dos sistemas de distribuição de água. Os substitutos do cloro e seus derivados só poderão ser usados quando os sistemas de distribuição de água não apresentarem vazamentos. Por outro lado, na etapa de pré-cloração das ETA, os produtos clorados podem ser substituídos por qualquer outro oxidante, desde que este seja eficiente tecnicamente e viável financeiramente e/ou economicamente.

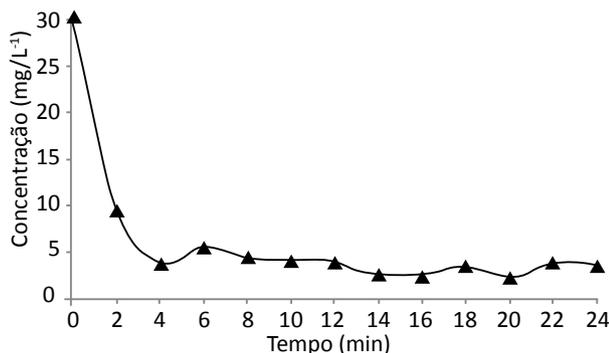


Figura 5. Efeito do tempo de reação no processo de Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$; $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1}{2}$ da quantidade estequiométrica). Condições iniciais: $[\text{AH}]_0 = 30$ mg/L; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,35$ mg/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 33,5$ mg/L; pH = 3,0; tempo de reação = 24 min, em intervalos de 2 em 2 min.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017

4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE FINANCEIRA E ECONÔMICA

O reagente mais caro no processo Fenton é o peróxido de hidrogênio. No Brasil, antes de 2004, o custo do peróxido de hidrogênio era em torno de R\$ 800/ton., cerca de 3 a 4 vezes o custo encontrado em outros países da América do Sul e mais de quatro vezes o custo nos Estados Unidos. Deste modo, o uso do peróxido de hidrogênio ficava restrito às aplicações onde não havia substituto adequado. Entretanto, os preços do peróxido de hidrogênio sofreram uma redução de preço de cerca de 20% em 2004, devido ao fim da operação de um cartel formado pela Peróxidos do Brasil, com 60% do mercado, e pela Bragussa, com 40% do mercado (Lucinda et Seixas, 2016). A partir de 2009, novas reduções nos preços foram percebidas no mercado brasileiro em razão do aumento da escala de produção e em função das melhorias tecnológicas. Assim, o peróxido de hidrogênio se tornou um concorrente do cloro, em diversas aplicações, em termos econômicos e técnicos. No branqueamento de açúcar e no controle de algas em represas, o uso dele tem se tornado cada vez mais comum. Na área ambiental, seu consumo tem aumentado muito devido à redução de preço e às suas vantagens técnicas em relação aos reagentes concorrentes (Fairbanks, 2017).

Visando avaliar a viabilidade econômica do processo de Fenton na remoção de AH, que pode ser usado para substituir a pré-cloração ou a coagulação melhorada, foi realizada uma avaliação do custo associado ao uso de produtos químicos na pré-cloração e no processo de Fenton.

Nesta avaliação foram assumidos os pressupostos:

- O processo de Fenton pode substituir a etapa de pré-cloração;

- O processo de Fenton deve utilizar as condições operacionais associadas ao gráfico da Figura 5: $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,35$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 33,5$ mg/L e tempo de detenção hidráulica de 10 minutos. Embora o experimento tenha demorado 24 minutos, verifica-se pelo gráfico que em menos de 10 minutos foi alcançada uma remoção de cerca de 90%. Por este motivo, escolhemos o tempo de reação de 10 minutos como adequado;
- No processo de pré-cloração se utiliza um tempo de detenção hidráulica de 20 minutos, em que é usual utilizar uma dosagem de cloro total de cerca de 3 mg/L a 4 mg/L. Nesta avaliação foi adotada uma dosagem de cloro total de 4 mg/L;
- O cálculo do custo dos produtos químicos, usados nos processos avaliados, foi realizado considerando três ETA: uma pequena com vazão de 100 L/s (43.200 hab), uma média com vazão de 300 L/s (129.600 hab) e uma grande com vazão de 5.500 L/s (2.376.000 hab) A população equivalente foi calculada tendo em conta um consumo de 200 L/hab);
- Não foram incluídos na avaliação os custos das substâncias usadas como alcalinizantes ou ácidos. Em geral, o alcalinizante é a cal virgem ou hidratada e o acidulante é o ácido sulfúrico. Considerou-se que os custos de tais substâncias são muito inferiores aos custos das substâncias químicas que foram utilizadas na avaliação;
- Os preços das substâncias químicas foram obtidos em empresas estaduais de tratamento de água, com exceção do preço do sulfato ferroso hepta-hidratado, que foi informado por um fabricante. Os valores considerados na avaliação incluem os fretes, como nos contratos de fornecimento consultados. Os preços obtidos são apresentados na Tabela 1. Para preservar as referidas empresas, não forneceremos os verdadeiros nomes e as designaremos pelos números 1, 2, 3 e 4.

Tabela 1. Preços das substâncias químicas usadas nos processos.

Empresa	Cloro gasoso (R\$/Kg)	Ca (OCI) ₂ (R\$/Kg)	H ₂ O ₂ (R\$/Kg)	FeSO ₄ .7H ₂ O (R\$/Kg)
1	6,083 em cilindros	10,25 com 65% ^a	-	-
	2,398 em carreta	-	-	-
2	4,800 em cilindros	-	-	-
3	-	-	2,00 com 50%	-
4	-	-	-	2,70 com 99% ^b

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017



As percentagens referem-se a pureza dos produtos químicos: a – 33,0 % de Cl_2 ; b – 20,09 % de Fe

- O tempo de detenção hidráulica (t_h) é dado por:

$$t_h = \frac{V}{Q} \quad \text{e} \quad V = t_h \times Q$$

onde:

t_h = tempo de detenção hidráulica em dias;

V = volume em m^3 ;

Q = vazão em m^3 /dia.

- Segundo Richter (2009), o consumo de produtos químicos em um processo de tratamento é dado por:

$$C = Q \times D / 1.000$$

onde:

C = consumo de produtos químicos em Kg/dia;

Q = vazão em m^3 /dia;

D = dosagem da substância empregada no processo em mg/L.

- Os preços das substâncias químicas foram calculados através da equação:

$$P = Vq \times (100/p) \times (100/p_u)$$

onde:

P = preço da substância química em R\$/Kg;

Vq = preço do produto químico (R\$/Kg) do qual faz parte a substância usada no processo;

p = percentagem da substância usada no produto químico;

p_u = pureza do produto químico em %.

- Os preços dos produtos químicos (Vq) usados estão na Tabela 1.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na avaliação dos custos dos produtos usados na pré-cloração e no processo de Fenton. Observa-se que o processo de pré-cloração é o processo de custo mais baixo. O processo de Fenton, quando usado em ETA médias e grandes, apresenta um custo cerca de 19 vezes maior que o envolvendo o cloro, usado na pré-cloração, sendo que o peróxido de hidrogênio tem

um custo aproximadamente 14 vezes maior que o do cloro. Assim, verifica-se que o H_2O_2 é o principal responsável pela inviabilidade financeira da utilização do processo de Fenton em ETA médias e grandes.

Por outro lado, em ETA pequenas, que utilizam o $Ca(OCl)_2$, o custo dos produtos químicos usados no processo de Fenton é um pouco maior que o do cloro (1,44 vezes). Neste caso, o sulfato ferroso custa menos do que o cloro e o peróxido custa quase o mesmo que o cloro. Deste modo, o processo de Fenton torna-se viável financeiramente e economicamente para pequenas ETA. Em relação às ETA médias e grandes, a utilização do processo de Fenton requer alguma forma de subsídio, pois o acréscimo do custo não poderia ser repassado para os consumidores. O preço do peróxido poderia ser reduzido no Brasil, desde que a carga tributária sobre ele diminuisse, pois em outros países da América do Sul seu preço é muito menor. Entretanto, ainda que o preço do peróxido fosse reduzido à metade, como em outros países, seu uso em ETA médias e grandes dependeria de subsídios.

Em ETA médias e grandes que necessitam de pré-cloração para remover odor, sabor, cor e turbidez são utilizados outros processos, como a coagulação melhorada ou carvão ativado, evitando a pré-cloração. Porém, em ETA pequenas, que captam águas em que a pré-cloração se faz necessária, a pré-cloração é uma etapa usual. Nestes casos, o processo de Fenton poderia ser empregado com diversas vantagens: evitaria a formação de compostos halogenados, aumentaria a remoção de compostos orgânicos persistentes, que são pouco removidos através do processo convencional, evitaria a manipulação de compostos clorados pelos operadores. E embora, o peróxido de hidrogênio seja menos eficiente do que os compostos clorados na inativação dos microrganismos, isto é, tem menor eficiência como bactericida, seu uso em uma etapa anterior a de cloração reduz o consumo de cloro no processo de cloração.

Observa-se, na Tabela 2, que os custos de construção (custo fixo) dos tanques usados no processo de Fenton devem ser muito menores que os custos de construção dos tanques usados no processo de pré-cloração, pois estão associados ao volume necessário a cada processo. Ademais, o cálculo de tais custos deve levar em conta os agitadores, outros dispositivos mecânicos, o revestimento e a fundação. Uma avaliação mais completa deveria considerar estes dados.

Existem diversas alternativas para reduzir o custo operacional do processo de Fenton. Entre elas, destacam-se: verificar se a geração de peróxido *in situ* poderia reduzir o custo do peróxido em ETA médias e grandes; estudar o reuso do sulfato ferroso através de uma etapa de aumento de pH, precipitando o sulfato ferroso e reduzindo a turbidez e, numa etapa posterior, dissolvendo o sulfato férrico precipitado, que seria usado numa etapa de pré-tratamento (se-



Tabela 2. Custos dos produtos usados na pré-cloração e no processo de Fenton

ETA	Vazão (L/s)	(mg/L) [#]	Kg/30 d	(R\$/Kg)	R\$/30 d	V (m ³)			
				6,083	6.307				
1	100	4 ^a	1.037	4,800	4.977	120			
				2,398	2.486				
				31,061	32.204				
2	300			3.110	2,398		7.459	360	
3	5.500		57.024		136.744	6.600			
1	100	33,5 ^b	8.683	4,000	34.733	60			
2	300						26.050	104.198	180
3	5.500						477.576	1.910.304	3.300
1	100	3,35 ^c	868	13,575	11.788	60			
2	300						2605	35.363	180
3	5.500						47.758	648.323	3.300

Fonte: Elaborado pelos autores, 2017

- dosagem da substância responsável pelo tratamento; a – Cl₂, b – H₂O₂, c – FeSO₄.7H₂O

melhante ao realizado com o sulfato de alumínio reusado); pesquisar o uso de um óxido de ferro insolúvel imobilizado como catalisador.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o processo de tratamento de água por processo de Fenton homogêneo foi eficiente para a remoção de AH em curto período. Deste modo, o processo de Fenton poderia substituir a etapa de pré-cloração em estações de tratamento de água, desde que este processo seja viável financeiramente e/ou economicamente.

Os principais atrativos do processo são decorrentes dos reagentes Fe⁺² e H₂O₂, que são baratos e não são tóxicos, aliados à simplicidade de aplicação do processo, já que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, e à sua alta eficiência de degradação.

Por meio da avaliação dos custos dos reagentes usados na pré-cloração e no processo de Fenton, verificou-se que esse último é viável financeiramente para ETA pequenas. Entretanto, para as médias e grandes é necessário subsidiar o processo de Fenton, pois o custo do peróxido de hidrogênio torna este processo inexecuível financeiramente.

REFERÊNCIAS

Aguiar, A. et al. (2007), "Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro", *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, pp. 623-628.

Rice, E. W. et al. (2012) Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (Standard Methods for the Examination

of Water and Wastewater), 22 ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington.

Badawy, M. I. et al. (2012), "Minimization of the formation of disinfection by-products", *Chemosphere*, Vol. 89, No. 3, pp. 235–240.

Brasil (2007), Fundação Nacional de Saúde. Potenciais Fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano, Funasa, Brasília, DF.

Brasil (2011), Ministério da Saúde, Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, Ministério da Saúde, Brasília.

Burbano, A. A. et al. (2005), "Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent", *Water Research*, Vol. 39, No. 1, pp. 107–118.

De Julio, M. et al. (2006), "Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol. 11, No. 3, pp. 260-268.

Dezotti, M.; Bila, D. M.; Azevedo, E. B. (2008), *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*, E-papers, Rio de Janeiro.

Fabris, R. et al. (2008), "Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters", *Water Research*, Vol. 42, No. 15, pp. 4188–4196.

Fairbanks, M. (2017), H₂O₂ - Celulose garante expansão da oferta de peróxido de hidrogênio enquanto despontam novos usos, *Química.com.br*, available at: <https://www.quimica.com.br/h2o2-celulose-garante-expansao-da-oferta-de-peroxido-de-hidrogenio-enquanto-despontam-novos-usos/>



- Freire, R. S. et al. (2000), "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas", *Química Nova*, Vol. 23, No. 4, pp. 504–511.
- Heller, L.; Pádua, V. L. (Orgs) (2010), Abastecimento de água para consumo humano, 2 ed., Ed. UFMG, Belo Horizonte.
- Jacangelo, J. G. et al. (1995), "Selected processes for removing NOM: An overview", *Journal American Water Works Association*, Vol. 87, No. 1, pp. 64–77.
- Sargentini Junior, E. et al. (2001) "Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos", *Química Nova*, pp. 339–344, Vol. 24, No. 3, pp. 339-344, available at: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000300010>.
- Kang, Y. W.; Hwang, K. Y. (2000), "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", *Water Research*, Vol. 34, No. 10, pp. 2786–2790, available at: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7).
- Krasner, S. W. et al. (2006), "Occurrence of a New Generation of Disinfection By-Products", *Environmental science & technology*, Vol. 40, No. 23, pp. 7175–7185.
- Latifoglu, A. (2003), "Formation of Trihalomethanes by the Disinfection of Drinking Water", *Indoor and Built Environment*, Vol. 12, No. 6, pp. 413-417.
- Lucinda, C.; Seixas, R. (2016), "Prevenção Ótima de Cartéis: o caso dos peróxidos no Brasil", pp. 1–21.
- Matilainen, A. et al. (2011), "An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment", *Chemosphere*, Vol. 83, No. 11, pp. 1431–1442.
- Matilainen, A.; Sillanpää, M. (2010), "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes", *Chemosphere*, Vol. 80, No. 4, pp. 351–365.
- Matilainen, A.; Vepsäläinen, M.; Sillanpää, M. (2010), "Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 159, No. 2, pp. 189–197.
- Murray, C. A.; Parsons, S. A. (2004), "Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes", *Chemosphere*, Vol. 54, No. 7, pp. 1017–1023.
- Nogueira, R. F. P. et al. (2007), "Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton", *Química Nova*, Vol. 30, No. 2, pp. 400-408.
- Richter, C. A. (2009), *Água: Métodos e tecnologia de tratamento*, 2 ed., Blucher, São Paulo.
- Rossin, A. C. (1987), "Desinfecção", in Azevedo Netto, J. M. (Ed.), *Técnica de abastecimento de água*, CETESB/ASCETESB, São Paulo, pp. 275–302.
- Singer, P.C. (2006), "DBPs in drinking water: additional scientific and policy considerations for public health protection", *Journal American Water Works Association*, Vol. 98, No. 10, pp. 73–80.
- Świetlik, J. et al. (2004), "Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone", *Water Research*, Vol. 38, No. 3, pp. 547–558.
- Thurman, E. M. (1985), "Aquatic humic substances", in *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Springer, Netherlands, pp. 273–361.
- United States Environmental Protection Agency - US EPA (2006), *National primary drinking water regulations: Stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule, Federal Registration*.
- Uyguner, C. S.; Bekbolet, M. (2005), "A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins", *Desalination*, Vol. 176, No. 1–3, pp. 167–176.
- Wei, Q.-s.; Feng, C.-h.; Wang, D.-s.; Shi, B.-y.; Zhang, L.-t.; Wei, Q.; Tang, H.-x. (2008) "Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150, No. 2, pp. 257–264.

Recebido: 22 dez. 2017

Aprovado: 30 jul. 2018

DOI: 10.20985/1980-5160.2018.v13n3.1373

Como citar: Cordeiro, A. C. S.; Silva, D. M. (2018), "Remoção de matéria orgânica natural em água para consumo humano por processo de Fenton Homogêneo", *Sistemas & Gestão*, Vol. 13, No. 3, pp. 311-320, disponível em: <http://www.revistasg.uff.br/index.php/sg/article/view/1373> (acesso dia mês abreviado. ano).