

EMPREGO DO REAGENTE DE FENTON COMO AGENTE COAGULANTE NA REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE ÁGUA POR MEIO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E FILTRAÇÃO

FENTON'S REAGENT AS COAGULANT AGENT ON REMOVING HUMIC SUBSTANCES FROM WATER THROUGH DISSOLVED AIR FLOTATION AND FILTRATION

MARCELO DE JULIO

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP).
Professor Colaborador do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).
Professor Substituto do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual Paulista (UNESP) Campus Sorocaba

EDUARDO FAUSTO DE ALMEIDA NEVES

Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

JULIO CESAR TROFINO

Químico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Técnico do Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP)

LUIZ DI BERNARDO

Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC – USP)

Recebido: 18/11/04 Aceito: 31/07/06

RESUMO

O reagente de Fenton foi empregado como agente coagulante no tratamento de água com cor verdadeira elevada (100 ± 5 uH) causada pela introdução de substâncias húmicas extraídas de turfa, empregando-se a flotação por ar dissolvido. Otimizou-se o par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação para posterior construção dos diagramas de coagulação, obtendo-se eficiências de remoção de cor aparente pouco superiores a 60%. Procurou-se simular um tratamento em ciclo completo, realizando-se ensaio de filtração em areia após flotação, obtendo-se efluente de excelente qualidade, apresentando cor aparente, turbidez e absorvância a 253,7 nm remanescentes menores ou iguais a 2 uH, 0,40 uT e $0,009 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, e ferro total residual $< 0,005 \text{ mg/L}$ e COD $< 0,001 \text{ mg/L}$.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação, reagente de fenton, substâncias húmicas, flotação por ar dissolvido, águas de abastecimento.

ABSTRACT

Fenton's reagent was used as coagulant agent to treat water with high true color (100 ± 5 HU) caused by the introduction of humic substances extracted from peat, using dissolved air flotation. The pair value of coagulant dosage x coagulation pH was optimized to posterior construction of coagulation diagrams, reaching apparent color removal efficiency slightly superior to 60%. It was tried to simulate a treatment with complete cycle, carrying out an experiment with sand filtration after flotation, obtaining an effluent with excellent quality, presenting remnant apparent color, turbidity and absorbance of 253.7 nm less or equal to 2 HU, 0.40 TU and 0.009 cm^{-1} , respectively, and residual total iron $< 0.005 \text{ mg/L}$ and DOC $< 0.001 \text{ mg/L}$.

KEYWORDS: Coagulation, fenton's reagent, humic substances, dissolved air flotation, drinking water.

INTRODUÇÃO

A cor presente em águas naturais é devida, principalmente, à decomposição da matéria orgânica tanto de origem vegetal quanto animal, originando as substâncias húmicas (SHs). De modo geral, pode-se dizer que as SHs são uma

mistura heterogênea de substâncias de natureza química diversa, constituídas de ácidos amorfos, predominantemente aromáticos, hidrofílicos, com cadeias polieletrólíticas (Snoeyink & Jenkins 1980). Para os valores de pH comumente encontrados em águas naturais, as SHs apresentam carga superficial

negativa (O'Melia et al, 1999) e a cor de uma amostra depende do pH do meio, verificando-se uma diminuição da cor com aumento do pH (Mendes, 1989). A importância da remoção das SHs se deve ao fato de elas conferirem características indesejáveis à água distribuída, destacando-se, segundo Ratnaweera et

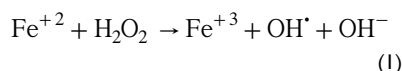
al (1999), a possibilidade de formação de subprodutos da pré-oxidação e desinfecção, complexar-se com metais pesados e micropoluentes orgânicos e causar cor.

Outros problemas ainda podem ser associados à presença de compostos orgânicos em águas destinadas ao uso doméstico ou industrial. Estes compostos complexam-se facilmente com óxidos e interagem com argilo-minerais, ácidos graxos e pesticidas, promovendo sua solubilização. Por estarem envolvidos com o metabolismo e respiração celular, alteram significativamente o ambiente. Certos compostos orgânicos, quando presentes em águas de abastecimento, podem causar sabor e odor, e proporcionar condições para o desenvolvimento de microrganismos, prejudicando a qualidade bacteriológica da água distribuída. Sua presença também tem sido relacionada com problemas de corrosão em sistemas de distribuição e interferem nos processos de desmineralização, proporcionando saturação acelerada das resinas trocadoras de íons ou colmatação das membranas. As SHs são também fortemente adsorvidas em carvão ativado reduzindo seu tempo de vida e tornando-o sem utilidade para a remoção de poluentes.

A vantagem na utilização do reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação das substâncias húmicas e a coagulação das mesmas, pois o reagente de Fenton consiste na aplicação de íons de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio em meio ácido. Como mostrado na Equação (1), na reação do reagente de Fenton é formado o radical livre hidroxila (OH^{\bullet}), altamente reativo ($E^{\circ} = 2,33 \text{ V}$, potencial de oxirredução este superior ao do ozônio e apenas levemente inferior ao do flúor) e não seletivo, atuando como agente oxidante intermediário (com tempo de meia vida da ordem de milissegundos), capaz de oxidar efetivamente numerosas substâncias orgânicas (Peyton 1988; Nogueira & Guimarães, 2000). Como ambos os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento.

Como o forte poder oxidativo do reagente de Fenton é devido à liberação do radical livre hidroxila, isto traz uma outra grande vantagem, pois diante da crescente degradação dos mananciais, principalmente pelo lançamento de despejos tanto domésticos quanto industriais, torna-se cada vez mais neces-

sária a pré-oxidação da água afluyente às estações de tratamento. Com o reagente de Fenton não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação, fato que não ocorreria utilizando-se o cloro como agente oxidante, produto este frequentemente empregado quando a qualidade da água afluyente à estação de tratamento requer esta etapa adicional de tratamento.



Outra possível vantagem no uso do reagente de Fenton para remoção da matéria orgânica natural (MON), é que os coagulantes normalmente empregados em águas de abastecimento (sais de ferro e alumínio), em muitos casos, não são capazes de remover MON recalcitrante (Fabris et al, 2004), que, para sua remoção, requer processos alternativos de tratamento. Os denominados processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como esta alternativa, sendo o reagente de Fenton um de seus representantes.

Águas naturais apresentando cor verdadeira relativamente elevada e baixa turbidez são de difícil tratamento se empregada a tecnologia de tratamento de ciclo completo com decantação; isto pode ser explicado pelo fato de que com baixos valores de turbidez, há diminuição da probabilidade de ocorrência do número de choques entre as partículas, o que dificulta sua agregação e, conseqüentemente, a formação dos flocos, reduzindo, assim, a eficiência da operação de floculação, bem como das unidades subsequentes. Em pesquisa realizada por Edwards e Amirtharajah (1985), utilizando sulfato de alumínio como coagulante, o tratamento de águas com cor e turbidez foi mais fácil e menos oneroso do que o de águas somente com cor.

A flotação pode ser uma alternativa interessante e competitiva no tratamento de águas com cor elevada e baixa turbidez, pois como os flocos formados geralmente apresentam baixa massa específica, há comprometimento na sua remoção por sedimentação. Com o objetivo de buscar as melhores condições de tratamento para a água de estudo desta pesquisa, foi empregada a tecnologia da flotação por ar dissolvido para ensaios de clarificação.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção

de substâncias húmicas de água com cor elevada e baixa turbidez, empregando-se o reagente de Fenton como agente coagulante e a flotação por ar dissolvido.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios experimentais foram realizados no equipamento floteeste, que consiste numa unidade de flotação por ar dissolvido em escala de laboratório, trabalhando em batelada, sendo que a metodologia para a realização dos ensaios encontra-se descrita detalhadamente em Di Bernardo et al (2002). A água utilizada nos ensaios foi proveniente do poço artesiano (sem cloro) que abastece o Campus I da USP de São Carlos, na qual foram adicionadas as SHs extraídas de turfa (de acordo com a metodologia proposta por Rocha et al, 2000) previamente filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$, até conferir cor verdadeira à água de estudo de $100 \pm 5 \text{ uH}$. Para a leitura da cor foram construídas curvas de calibração com as SHs extraídas em relação ao pH no espectrofotômetro DR/4000 U da Hach, seguindo-se o procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (1995). O pH e a temperatura da água de estudo foram, em todos os ensaios, iguais a $5,0 \pm 0,1$ e $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Os parâmetros da mistura rápida, floculação e flotação foram fixados baseados na literatura (Centurione Filho, 2002; Mendes, 1989) e em ensaios preliminares: Mistura rápida ($T_{\text{mr}} = 10 \text{ s}$; $G_{\text{mr}} = 1000 \text{ s}^{-1}$); Floculação ($T_{\text{fl}} = 15 \text{ min}$; $G_{\text{fl}} = 25 \text{ s}^{-1}$); Flotação (Pressão na câmara de saturação = 400 kPa ; Tempo de saturação = 8 min ; Taxa de recirculação = 15% ; Velocidades ascensionais de $15, 10$ e 5 cm/min).

Para o emprego do reagente de Fenton como agente coagulante foi seguida metodologia definida por De Julio et al (2005): dosa-se primeiramente $\text{FeSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 , sendo que logo após a adição destes produtos químicos é coletada uma amostra para a leitura do pH da etapa oxidativa (o valor deste pH apresentou-se um pouco inferior ao pH da água de estudo, ver Tabela 3, em função da adição do sulfato ferroso); tempo de oxidação de $1 \text{ minuto e } 30 \text{ segundos}$, sendo este tempo contado à partir da adição do sulfato ferroso, seguido do peróxido de hidrogênio (o gradiente de velocidade médio desta etapa é o

mesmo da mistura rápida), até imediatamente antes de se adicionar o agente alcalinizante ou acidificante, quando então começa-se a contar o tempo de mistura rápida, sendo que logo após a adição do agente alcalinizante ou acidificante é coletada outra amostra para a leitura do pH de coagulação; e dosagem de peróxido de hidrogênio igual a três vezes o requerido na estequiometria (3E) da reação do reagente de Fenton (Equação 1), sendo esta relação usada para todas as dosagens de sulfato ferroso testadas. Exemplificando, sabe-se que 1 mol de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ possui massa de 278,02 g, correspondendo a uma massa de Fe^{+2} de 55,85 g. De acordo com a Equação (1), tem-se que 1 mol de Fe^{+2} reage com 1 mol de H_2O_2 (sendo a relação de 34,01/55,85). Sendo assim, uma dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ corresponde a 3,01 mg/L Fe^{+2} ($15 \times 55,85/278,02$), cuja estequiometria estabelece uma dosagem de 1,83 mg/L de H_2O_2 ($3,01 \times 34,01/55,85$). Para uma dosagem de 3E, tem-se 5,5 mg/L de H_2O_2 ($3 \times 1,83$).

A solução de sulfato ferroso, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, (granular, P.A., fabricante J.T. Baker) foi preparada com concentração de 10,00 g/L e a de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (29%, P.A., fabricante Synth) com concentração de 0,1 M. Para ajuste dos valores de pH foram usadas soluções 0,1 N de hidróxido de sódio, NaOH, (perlas, A.R., fabricante Mallinckrodt) e ácido clorídrico, HCl, (36,5-38%, P.A., fabricante Synth).

Para as medidas de cor aparente e absorvância a 253,7 nm da água flotada foi levado em conta (em todos os ensaios) o efeito de diluição causado pela introdução de água saturada proveniente do poço artesiano (sem cloro) do Campus I da USP de São Carlos.

Foi otimizada a dosagem de agente coagulante (reagente de Fenton) x pH de coagulação, para posterior construção dos diagramas de coagulação, semelhante ao proposto por Amirtharajah & Mills (1982) e intensamente utilizado por Di Bernardo (1993). Os diagramas de coagulação foram construídos tanto para a cor aparente como para a absorvância a 253,7 nm remanescentes. Para tal, foram obtidos 136 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação, sendo para isto testadas dosagens de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ de 5 mg/L, 7,5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, até 65 mg/L (variando-se de 5 em 5 mg/L),

e, como já mencionado, a dosagem de H_2O_2 sempre de 3 vezes a relação estequiométrica (3E).

Após a construção dos diagramas de coagulação foram selecionados 8 pontos distintos (pontos a, b, c, d, e, f, g, h das Figuras 1 e 2) para a realização de medidas de potencial zeta (equipamento Zetamaster, da Malvern). Estes pontos estão contidos na região delimitada pela curva de isoefficiência que forneceu os melhores resultados, bem como outros 3 pontos ao redor.

Para o ponto que apresentou potencial zeta mais próximo do ponto isoeletrônico e que estava contido dentro da curva de isoefficiência que conduziu aos melhores resultados realizou-se um ensaio empregando-se os três jarros do flote, nos quais a água flotada foi filtrada empregando-se os FLA (Filtro de Laboratório de Areia) que possui diâmetro interno de 19 mm e meio filtrante constituído de areia com 10 cm de espessura. Para cada jarro do flote foi variada a granulometria da areia, de acordo com a Tabela 1. A vazão média de filtração foi de 16 mL/min (correspondente a uma taxa de filtração de aproximadamente 80 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$) e a coleta se deu para o tempo médio de filtração de 30 min. Para a realização deste ensaio seguiu-se a metodologia proposta por Di Bernardo et al (2000).

Neste ensaio de filtração, além dos parâmetros medidos para a construção dos diagramas de coagulação – pH da etapa oxidativa, pH de coagulação, pH da água flotada (para se definir qual curva previamente construída no espectrofotômetro seria utilizada para as medições de cor aparente do sub-nadante), cor aparente e absorvância a 253,7 nm (cubeta de 2,5 cm de lado) remanescentes – mediu-se também a turbidez (2100P Turbidimeter da Hach) remanescente, a concentração de carbono orgânico dissolvido, COD, (Total Organic Carbon Analyzer, TOC – 5000A, da Shimadzu) remanescente e a concentração de ferro

total residual (espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA-1275, da Varian).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diagramas de coagulação

Analisando-se as Figuras 1 e 2 se observa claramente a formação de duas regiões para as quais a coagulação com o reagente de Fenton, e posterior floculação e flotação, conduz e eficiências de remoção maiores ou iguais a 50% e 60%, para as regiões 1 e 2 respectivamente. Comportamento semelhante foi observado por Edwards & Amirtharajah (1985) que também trabalharam com água com cor verdadeira de 100 uH (causada pela adição de ácido húmico) e turbidez zero, empregando sulfato de alumínio como agente coagulante. Estes autores concluíram que na primeira região, que na presente pesquisa situa-se aproximadamente entre os valores de pH de 3,6 e 4,3, provavelmente foi dominante o mecanismo de adsorção das espécies hidrolisadas, causando a neutralização de cargas das moléculas de SHs. Enquanto que na segunda região, que na presente pesquisa se encontra aproximadamente entre os valores de pH de 5,6 e 6,1, houve a formação do precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sendo que a remoção possivelmente ocorreu pela adsorção das moléculas de SHs neste precipitado. Além disto, para a primeira região, as dosagens de coagulante (reagente de Fenton) são menores que para a segunda região, sendo que as dosagens de sulfato ferroso que levaram as maiores eficiências de remoção (tanto para a cor como para a absorvância) em cada caso, situaram-se entre 5 e 7,5 mg/L e entre 15 e 10 mg/L, respectivamente. Assim como observado por Edwards & Amirtharajah (1985), parece haver uma região de reestabilização entre as duas regiões nas quais a coagulação resultou eficiente.

Tabela 1 – Granulometria da areia empregada no ensaio de filtração após flotação

Tipo de areia	Faixa de tamanho (mm)
1	0,27 a 0,59
2	0,42 a 0,84
3	0,59 a 1,41

Murray e Parsons (2004a, 2004b) trataram água de abastecimento, rica em MON (COD = 7,5 mg/L; absorvância a 254 nm = 0,381 cm⁻¹), empregando o reagente de Fenton e obtiveram eficiências de remoção pouco superiores a 80% para o COD e absorvância a 254 nm (para as medidas de absorvância o sobrenadante foi filtrado em 0,2 µm). Em outro estudo compararam a eficiência de remoção do reagente de Fenton com o sulfato férrico, sendo neste último empregada a metodologia tradicional de ensaios em jar test, sendo o sobrenadante filtrado em membrana de 0,45 µm. Entretanto, as eficiências de remoção de COD e absorvância aumentaram de 70% e 75%, respectivamente, com o sulfato férrico (dosagem de 20 mg/L) para 93% e 85% para o reagente de Fenton (dosagem de FeSO₄·7H₂O = 5 mg/L), sendo que outra grande vantagem, além da eficiência de remoção, é a enorme diminuição do volume de lodo gerado.

Campos 2004 também trabalhou com água de estudo apresentando cor verdadeira de 100 ± 5 uH preparada com água do poço artesiano (sem cloro) que abastece o campus I da USP de São Carlos na qual foram adicionadas SHs (previamente filtradas na membrana de 0,45 µm) extraídas de turfa (coletada no mesmo local e com método de extração idêntico ao empregado nesta pesquisa), entretanto realizou ensaios de coagulação, floculação e sedimentação empregando sulfato de alumínio como agente coagulante. Este autor chegou a eficiências de remoção de cor aparente também pouco superiores a 60% para velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min e dosagens de Al₂(SO₄)₃ x 14,3H₂O da ordem de 24 mg/L e pH de coagulação entre 6,5 e 7 aproximadamente. Observa-se que essa eficiência de remoção obtida é similar à conseguida na presente pesquisa, entretanto para dosagens de coagulante mais elevadas, indicando que a produção de lodo seria maior. Além disto, empregando-se a flotação por ar dissolvido como tecnologia para clarificação da água chegou-se a velocidade ascensional (5 cm/min) pouco superior a três vezes a velocidade de sedimentação empregada por Campos (2004), indicando que numa instalação real seria possível empregar taxas de aplicação superficial bem mais elevadas empregando-se a flotação por ar dissolvido como tecnologia para clarificação da água. O fato

deste pesquisador ter empregado outra tecnologia de tratamento (decantação) e coagulante (sulfato de alumínio) certamente dificulta a comparação dos resultados, entretanto diante da dificuldade de se encontrar trabalhos similares, resolveu-se apresentar estes resultados para se ter uma ordem de grandeza.

Medidas de potencial zeta

A Tabela 2 contém os valores do potencial zeta dos pontos *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h* que se encontram representados nos diagramas de coagulação das Figuras 1 e 2.

Como se pode observar na Tabela 2, o ponto que mais se aproximou do ponto isoeletrico foi o ponto *d* (correspondente a dosagem de 15 mg/L de sulfato ferroso, 5,5 mg/L de peróxido de hidrogênio e 4,5 mg/L de hidróxido de sódio), que se encontra dentro da curva de isoeletrificação contendo os melhores resultados para os dois parâmetros medidos (Figuras 1 e 2).

Estes valores de potencial zeta revelam também que, para a coagulação e floculação visando a flotação de águas contendo SHs, o potencial da zeta da água coagulada não precisa ser necessariamente zero, ou próximo a este valor (diferentemente do que foi observado por Black & Willems, 1961; Narkis & Rebhun, 1975), pois para os pontos *c* e *e* (Figura 2) por exemplo, os valores do potencial zeta estão mais afastados do ponto isoeletrico mas, mesmo assim, as eficiências de remoção tanto de cor, como de absorvância foram elevadas (ambos os pontos encontram-se dentro da curva de isoeletrificação que contém os melhores resultados para os dois parâmetros medidos), sendo que o ponto *e* apresentou a menor cor aparente remanescente.

Di Bernardo (1993) menciona que na coagulação por varredura as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como esse mecanismo de coagulação não depende da neutralização da carga dos colóides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta. Diante disso e, das duas regiões distintas para as quais a coagulação foi eficiente, observadas nos diagramas de coagulação das Figuras 1 e 2, têm-se fortes indícios de que para a segunda região (que apresenta dosagens de produtos químicos e pH de coagulação mais elevados) o mecanismo de coagulação predominante é o da varredura.

Filtração após flotação

A Tabela 3 contém os resultados do ensaio de filtração em areia após flotação, sendo que neste ensaio procurou-se simular um tratamento em ciclo completo. Analisando-se esta tabela constata-se que para as três areias com diferentes granulometrias, a cor aparente e a turbidez remanescentes após filtração foram sempre menores ou iguais a 2 uH e 0,40 uT, respectivamente, e que a concentração de ferro total residual foi sempre menor que 0,005 mg/L. A Portaria 518 do Ministério da Saúde (de 25 de março de 2004) estipula como valor máximo permitido para a cor aparente de 15 uH e como valor máximo permitido após a filtração rápida (tratamento em ciclo completo ou filtração direta) para a turbidez de 1 uT, recomendando como meta a obtenção de efluente filtrado com valores de turbidez inferiores a 0,5 uT. O valor máximo permitido para a concentração de ferro total residual é de 0,3 mg/L. Assim, o tratamento em ciclo completo

Tabela 2 – Potencial zeta da água coagulada com diferentes dosagens de produtos químicos

Ponto	pH de coagulação	Potencial Zeta (mV)
<i>a</i>	6,16	- 16,7 ± 0,9
<i>b</i>	5,85	- 7,2 ± 0,5
<i>c</i>	6,15	- 16,6 ± 0,6
<i>d</i>	5,69	- 3,3 ± 0,1
<i>e</i>	5,98	- 13,4 ± 0,6
<i>f</i>	6,10	- 14,6 ± 0,8
<i>g</i>	6,18	- 18,8 ± 0,7
<i>h</i>	6,13	- 17,7 ± 0,3

com o reagente de Fenton empregado como agente coagulante atende o padrão de potabilidade vigente em nosso país (em relação a estes parâmetros medidos).

Os valores de absorvância a 253,7 nm da água filtrada também foram muito reduzidos, com o menor valor encontrado de $0,003 \text{ cm}^{-1}$ (para a areia com menor granulometria) e o maior valor de $0,009 \text{ cm}^{-1}$ (para a areia com maior granulometria). A concentração de COD na água filtrada foi muito baixa (abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado) indicando que a formação dos indesejáveis subprodutos da desinfecção com cloro seriam inexistentes ou insignificantes.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que:

i) após filtrar a água flotada nos filtros de areia em escala de laboratório, procurando-se simular o tratamento em ciclo completo, a água filtrada apresentou cor aparente $\leq 2 \text{ uH}$, turbidez $< 0,40 \text{ uT}$ e concentração de ferro total residual $< 0,005 \text{ mg/L}$, atendendo portanto à Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e confirmando que o reagente de Fenton realmente pode ser usado como agente coagulante e não só como oxidante, como vastamente empregado e encontrado na literatura especializada. Além disto, a substituição do sulfato de alumínio (coagulante mais utilizado no Brasil) pelo sulfato ferroso pode trazer outros benefícios, pois embora o alumínio esteja incluído no padrão de potabilidade da Portaria 518/2004, há uma certa polêmica entre os especialistas da área com relação ao uso do sulfato de alumínio, em virtude deste produto poder causar problemas de saúde. Já o sulfato ferroso além de não estar associado a nenhum problema de saúde em seres humanos, vem sendo empregado no combate à anemia, sendo a massa de pão enriquecida com este produto e empregada na merenda escolar apresentando excelentes resultados, conforme estudo coordenado pela pesquisadora Maria Inês Ré¹ do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). Outro ponto positivo é que o sulfato ferroso é o sal de ferro mais barato existente no

mercado. Sendo assim, recomenda-se incluir o reagente de Fenton na lista de produtos químicos a serem testados em ensaios de tratabilidade;

ii) o emprego do reagente de Fenton numa estação de tratamento de água pode ser benéfico, pois com este produto não há a possibilidade da formação dos subprodutos halogenados oriundos da pré-oxidação. Além disto, com o mesmo produto químico (reagente de Fenton) é possível se ter a pré-oxidação e a coagulação, sendo que foi observado que o tratamento em ciclo completo com o reagente de fenton como coagulante levou a valores de absorvância a 253,7 nm e COD muito reduzidos na água filtrada, indicando que a formação dos indesejáveis subprodutos da desinfecção seriam inexistentes ou insignificantes, haja vista que há a necessidade de manutenção de cloro residual na rede de distribuição, conforme consta na Portaria 518/2004. Portanto o reagente de Fenton parece ser uma alternativa interessante para o tratamento de águas com elevada concentração de compostos orgânicos;

iii) por meio da otimização do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação, e posterior construção dos diagramas de coagulação, observou-se a formação de duas regiões distintas para as quais a coagulação, floculação e flotação com vistas a remoção de SHs empregando-se o reagente de Fenton como agente coagulante apresentou remoções maiores ou iguais a 50% (Região 1) e 60% (Região 2). A primeira região situa-se numa faixa de pH de coagulação mais baixa (aproximadamente entre 3,6 a 4,3) e apresenta dosagens de coagulante (reagente de Fenton) mais baixas, sendo que as maiores eficiências de remoção nesta região foram conseguidas para dosagens de sulfato ferroso entre 5 e 7,5 mg/L e de peróxido de hidrogênio entre 1,8 e 2,8 mg/L. Já a segunda região formada situa-se numa faixa de pH de coagulação mais elevada (aproximadamente entre 5,6 e 6,1) para dosagens de coagulante mais elevadas, sendo que as maiores eficiências de remoção nesta região foram conseguidas para dosagens de sulfato ferroso entre 15 e 10 mg/L e de peróxido de hidrogênio entre 5,5 e 3,7 mg/L. Na primeira região provavelmente foi dominante o mecanismo de adsorção das espécies hidrolisadas, causando a neutralização

de cargas das moléculas de SHs. Enquanto que na segunda região houve a formação do precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sendo que a remoção possivelmente ocorreu pela adsorção das moléculas de SHs neste precipitado. Parece haver uma região de reestabilização entre as duas regiões nas quais a coagulação resultou eficiente;

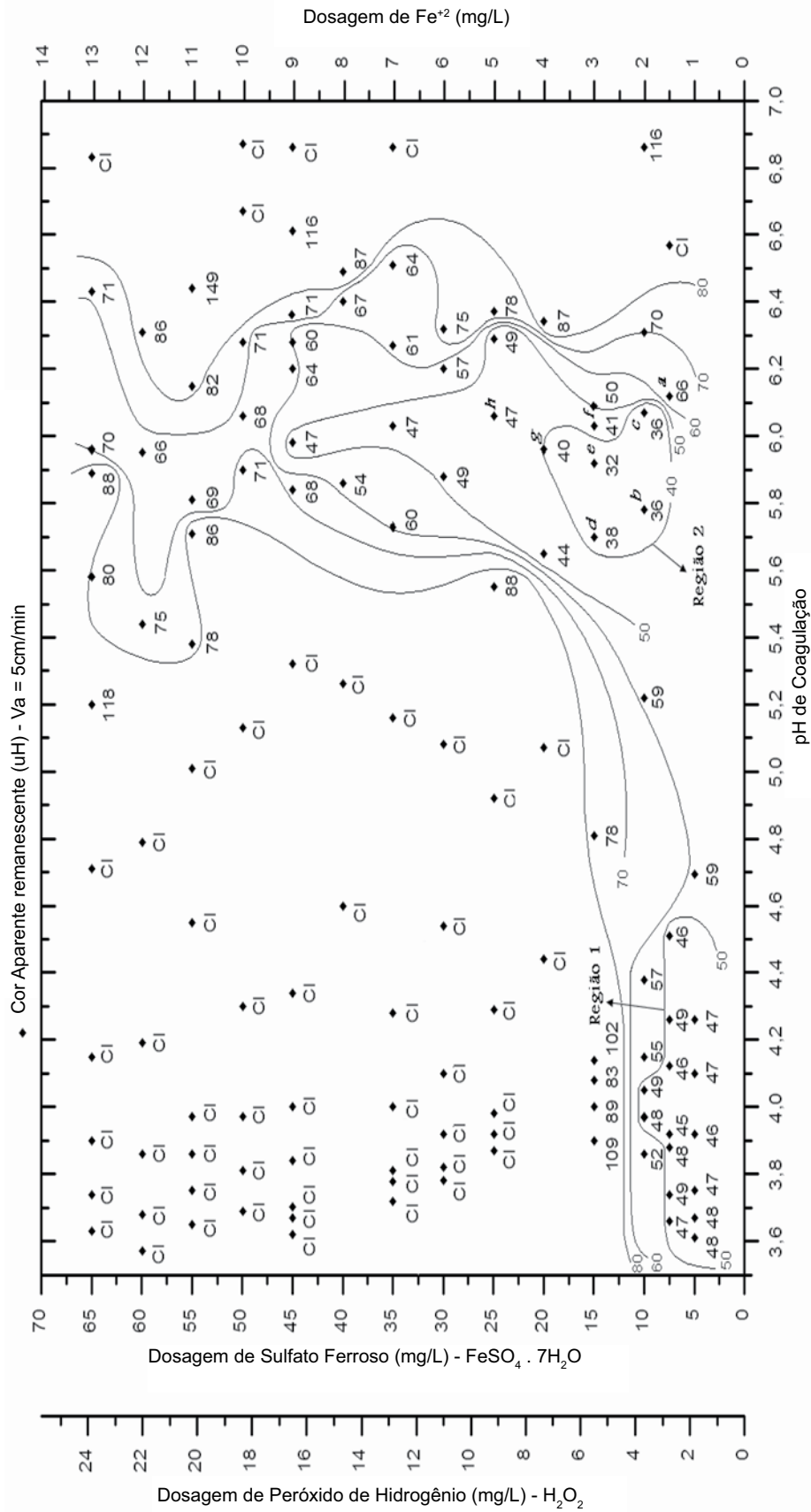
iv) as medidas de potencial zeta contribuíram para dar suporte para a definição do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação, pois foram obtidos três pontos para os quais a coagulação, floculação e flotação com o reagente de Fenton resultaram em eficiências de remoção similares, sendo que se optou pelo ponto que apresentou potencial zeta mais próximo de zero. Este fato também traz outra informação importante, pois como mencionado, obtiveram-se três pontos para os quais a coagulação com o reagente de Fenton conduziu aos melhores resultados, sendo que dois deles apresentaram potencial zeta mais afastado do ponto isoelétrico; isto revela que (nas condições para as quais foi realizada esta pesquisa) não é necessário trabalhar-se com potencial zeta próximo do ponto isoelétrico;

v) um ponto que irá requerer trabalhos futuros é o efeito que o reagente de Fenton tem na biodegradabilidade da matéria orgânica residual (frequentemente medido como carbono orgânico dissolvido biológico, CODB) e do carbono orgânico assimilável (COA) e se isso pode levar a um recrescimento biológico nos sistemas de distribuição. Além disto, devido ao radical hidroxila possuir natureza não específica e apresentar alta reatividade existe a possibilidade da formação de subprodutos tóxicos ainda desconhecidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela concessão do Projeto de Auxílio (processo nº 02/04622-1) e da bolsa de Doutorado ao primeiro autor (processo nº 02/07680-2) e ao CNPq pela bolsa de Mestrado também ao primeiro autor. Os autores também gostariam de agradecer à Tatiane Cristina Sakamoto De Julio pela ajuda prestada durante a realização dos ensaios de laboratório e no tratamento dos dados.

¹Boletim Agência FAPESP de 07/04/2005, reportagem de Thiago Romero.



* Cl - Coagulação Ineficiente. Nestes pontos não se observou a formação de flocos.

Figura 1 – Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para velocidade ascensional de 5 cm/min.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de filtração em areia após flotação

Tipo de Areia ⁽¹⁾	pH _{oxid}	pH _{cong}	pH _{flot}	pH _{filtr}	Cor Ap. flotação (uH)		Abs rem. após flotação (cm ⁻¹)	% rem. Abs ⁽²⁾ após flotação - (A/A ₀)*100		Cor Ap. rem. após filtração (uH)	Abs rem. a 253,7 nm após filtração (cm ⁻¹)	% rem. Abs após filtração - (A/A ₀)*100	Turbidez após filtração (uT)	COD ⁽³⁾ após filtração (mg/L)	Fe total residual após filtração (mg/L) ⁽⁴⁾	
					15cm/min	5cm/min		15cm/min	5cm/min							
1	4,29	5,81	6,32	6,48	69	44	0,104	0,074	68	49	< 1	0,003	2	0,40	<0,001	<0,005
2	4,30	5,81	6,36	6,57	57	30	0,085	0,058	56	38	< 1	0,004	3	0,36	<0,001	<0,005
3	4,30	5,75	6,32	6,45	66	49	0,114	0,088	75	58	2	0,009	6	0,35	<0,001	<0,005

(1) Areia Tipo 1 entre 0,27 a 0,59 mm; Tipo 2 entre 0,42 a 0,84 mm; Tipo 3 entre 0,59 a 1,41 mm.

(2) Abs: Absorvância;

(3) Carbono Orgânico Dissolvido (COD) da água de estudo = 1,118 mg/L;

(4) Ferro total da água de estudo = 0,10 mg/L.

REFERÊNCIAS

- AMIRTHARAJAH, A. & MILLS, K.M. *Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation*. Journal AWWA, v. 74, n. 4, p. 200-216, Apr. 1982.
- BLACK, A.P.; WILLEMS, D.G. *Electrophoretic studies of coagulation for removal of organic color*. Journal AWWA, v.53, n.5, p.589-604, Mar. 1961.
- CAMPOS, S. X. de. *Influência das substâncias húmicas de diferentes massas molares na coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 123p. 2004.
- CENTURIONE FILHO, P.L. *Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 313p. 2002.
- DE JULIO, M.; DI BERNARDO, L.; NEVES, E.F.A. *Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de Fenton e da flotação por ar dissolvido*. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande/MS. Anais... ABES. 2005.
- DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES, 2v. 1993.
- DI BERNARDO, L.; PÁDUA, V.L.; DI BERNARDO, A.S. *Desenvolvimento de instalação de laboratório para determinação da dosagem de coagulante na filtração direta*. In: IX SIMPÓSIO LUÍSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Porto Seguro, BA. Anais eletrônicos do 2000.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.S.; CENTURIONE FILHO., P.L. *Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos. RiMA. 237p., 2002.
- EDWARDS, G.A.; AMIRTHARAJAH, A. *Removing color caused by humic acids*. Journal AWWA. Research & Technology, p.50-57, Mar. 1985.
- FABRIS, R.; CHOW, C.W.K.; DRIKAS, M. *Practical application of a combined treatment process for removal of recalcitrant NOM – alum and PAC*. *Water Science and Technology: Water Supply*. v.4, n.4, p.89-94. 2004
- MENDES, C.G. da N. *Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 244p., 2v. 1989.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518 de 25 de Março de 2004.
- 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. 2004a.
- MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. *Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal*. *Water Science and Technology: Water Supply*, v.4, n.4, p.113-119. 2004b.
- NARKIS, N.; REBHUN, M. *The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances*. Journal AWWA, v.67, n.2, p.101-108, Feb. 1975.
- NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. *Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system*. *Water Research*, v.34, n.3, p.895-901. 2000.
- O'MELIA, C.R.; BECKER, W.C.; AU, K.-K. *Removal of humic substances by coagulation*. *Journal IAWQ*. Water Science & Technology, Great Britain, v.40, n.9, p.47-54. 1999.
- PEYTON, G.R. *Understanding and optimizing ozone/UV treatment for the destruction of hazardous organic compounds in water: Mechanism efficiency and by-product*. *Detoxif. Hazard. Wastes*, 1, p.353-368. 1988.
- RATNAWEERA, H.; GJESSING, E.; OUG, E. *Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources*. *Journal IAWQ*. Water Science & Technology, Great Britain, v.40, n.9, p.89-95. 1999.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; FURLAN, M. *Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina*. *Química Nova*, v.23, n.4, p.472-476, Ago. 2000.
- SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. *Water chemistry*. New York, John Wiley & Sons. 1980.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 19ª ed. 1995.

Endereço para correspondência:

Luiz Di Bernardo
Departamento de Hidráulica e Saneamento
Escola de Engenharia de São Carlos
Universidade de São Paulo (EESC-USP)
Av.Trabalhador São-Carlense, 400
13566-590 São Carlos - SP - Brasil
Tel.:(16) 3373-9528
Fax: (16) 3373-9550
E-mail: bernardo@sc.usp.br