

Aplicação do Reagente de Fenton como Técnica Avançada para o Tratamento de Água

Application of Fenton's Reagent as Advanced Technique For Water Treatment

Marcos Vinicius de Oliveira Moreira

Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC, Ilhéus, BA
mvomoreira@gmail.com

Mauro de Paula Moreira

Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC, Ilhéus, BA
mpmoreira@uesc.br

Resumo: Neste trabalho verificou-se a eficiência do reagente de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) no tratamento de solução aquosa preparada com cor aparente na ordem de 115 uH e turbidez de 28,90 uT. Observou-se a influência da dosagem de H_2O_2 , de sulfato ferroso e da ordem de adição dos produtos químicos. Foi observado que a concentração de Fe^{2+} é bastante significante na remoção da cor, observando-se que menores dosagens de Fe^{2+} tendem a apresentar melhores resultados. A dosagem de 15 mg/L de Ferro (II) (Fe^{2+}) e 45 mg/L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), utilizando ordem normal de adição dos reagentes, conduziu aos melhores resultados obtendo ao fim do tratamento remoção de 75% da cor aparente e 90% da turbidez. Tais resultados comprovam que o reagente de Fenton pode ser usado como agente coagulante e oxidante no tratamento de água, sendo necessário tratamento em ciclo completo para adequação dos parâmetros aos critérios exigidos pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde [1].

Palavras-chave: tratamento de água; reagente de Fenton; processos oxidativos avançados.

Abstract: This paper verified the efficiency of the reagent Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) in treatment of aqueous solution prepared with apparent color on the order of 115 uH and turbidity of 28,90 uT. It was observed the influence of the dosage of H_2O_2 , ferrous sulfate and the order of addition of chemical products. It was noticed that the concentration of Fe^{2+} is quite significant on the removal of the color, observing that smaller dosages of Fe^{2+} showed better results. The dosage of 15 mg/L of Iron (II) Fe^{2+} and 45 mg/L of H_2O_2 , using normal order of addition of the reagents, led to the best results obtaining at the end of the treatment 75% removal of the apparent color and 90% of the turbidity. Such results prove that the reagent of Fenton can be used as coagulant and oxidizing agent in the water treatment, being necessary treatment in full cycle to adequacy of the parameters to the criteria required by the Ordinance n. 2914/2011 of the Ministry of Health [1].

Key words: water treatment; Fenton's reagent; advanced oxidation processes.

1 Introdução

Devido à crescente contaminação do meio ambiente e à degradação de grande parte dos seus recursos naturais, muito tem se discutido sobre a relação entre qualidade da água a ser tratada nas Estações de Tratamento de Água (ETA's) e a potabilidade da água disponível para a população, o que abre espaço para o estudo de tratamentos alternativos de água.

Várias formas de poluição afetam os mananciais de água para abastecimento da população, sobretudo as provenientes do esgoto doméstico e efluentes industriais sem tratamento prévio, os quais possuem altas concentrações de compostos orgânicos tóxicos de difícil degradação. Enquanto isso, nos centros urbanos, as ETA's são projetadas para fornecer continuamente água para o consumo humano, atendendo padrões de potabilidade [2].

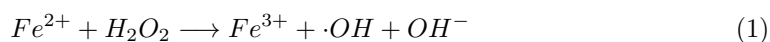
Os limites impostos pela legislação, por meio da Portaria N° 2914/2011, do Ministério da Saúde [1], no que diz respeito à potabilidade da água têm sido cada vez mais exigentes. Sendo assim, considerando que a água captada nos mananciais torna-se potável ao passar por processos que eliminam microrganismos, potenciais causadores de doenças, retiram sedimentos em suspensão e controlam as características organolépticas, torna-se necessária a realização de uma etapa oxidativa eficaz para degradação de matéria orgânica e outras substâncias poluentes indesejadas.

A etapa oxidativa pelos métodos convencionais pode deixar a desejar caso o nível de toxicidade da água tratada seja elevado. Nesse caso, a oxidação química pode ser utilizada como um pré ou pós-tratamento, a fim de diminuir a toxicidade de um tratamento biológico convencional e/ou para oxidar resíduos não biodegradados pelos processos convencionais. A oxidação química é o método que demonstra maior potencial no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através dela, pode-se degradar componentes tóxicos, diminuir a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a intensidade da cor dos efluentes. Os processos oxidativos convencionais utilizam agentes oxidantes como oxigênio, ozônio, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. Porém, muitos compostos presentes nos efluentes apresentam resistência a esses agentes oxidantes, sendo necessária a utilização de processos de oxidação avançados [3].

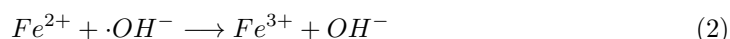
Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) baseiam-se na formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$), os quais possuem potencial de oxidação elevados ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos devido à sua baixa seletividade [4]. Esses processos são de dois tipos: homogêneos, que ocorrem em uma única fase e utilizam, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton como geradores de radical hidroxila ($\cdot OH$); e heterogêneos, que utilizam catalisadores (como dióxido de titânio ou óxido de zinco) ativados por radiação UV, o que favorece a formação dos radicais hidroxila e conseqüente oxidação do efluente [3, 5].

A grande vantagem destes processos consiste no fato de que eles são processos destrutivos, onde os poluentes são destruídos quimicamente ao invés de sofrerem apenas uma mudança de fase, como acontece em processos de adsorção e filtração. Se a extensão da oxidação for suficiente, pode-se atingir a total mineralização dos compostos orgânicos e obter CO_2 , H_2O e íons inorgânicos [3, 4].

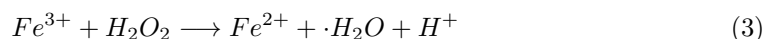
Dentre os POA's, o Processo Fenton tem despertado grande interesse da comunidade científica. Nele, a geração do radical $\cdot OH$ ocorre devido à reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o íon ferro II (Fe^{2+}) em meio ácido, e pode ser descrita conforme a Equação 1:



A taxa de oxidação dos poluentes é função do radical $\cdot OH$, encontrando-se assim intimamente relacionada com a concentração de peróxido de hidrogênio. Porém, o teor de contaminante orgânico (substrato) atua como limitante no processo. Nessa condição, o radical $\cdot OH$ reage com os íons ferrosos formando ferro III (Fe^{3+}) e íons hidroxila (OH^-), conforme descrito na Equação 2:



A faixa de pH ótimo para a oxidação de Fenton se situa em meio ácido, com predominância de íons H^+ . No entanto, podem ocorrer efeitos adversos se o pH encontra-se muito ácido. Pode-se citar a alteração do padrão de atuação do catalisador, afetando o seu rendimento, a principal fonte de dificuldades relacionada à não regeneração do ferro II (Fe^{2+}). Ou seja, a reação do ferro III (Fe^{3+}) com peróxido de hidrogênio é inibida, como é mostrado na Equação 3, implicando em baixas concentrações do catalisador [6]:



Em pH alcalino inicia-se a precipitação do hidróxido de ferro III ($Fe(OH_3)$), oportunizando a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio com formação de água e oxigênio gasoso (Equação 4):



O excesso de peróxido de hidrogênio também é interferente, atuando como receptor de radicais hidroxila ($\cdot OH$) reduzindo a capacidade oxidante do meio reacional. O Fenton homogêneo apresenta eficácia comprovada no tratamento de diversos poluentes persistentes. Porém, tem como desvantagem a necessidade de separar os sais de ferro. Os coeficientes de solubilidade muito baixos dos compostos contendo o ferro conduzem a precipitação na forma de flocos, que possuem diferenças granulométricas significativas [7].

O reagente de Fenton também pode ser empregado como agente coagulante no tratamento de água com cor verdadeira elevada, visto que a cor presente em águas naturais é devida, principalmente, à decomposição da matéria orgânica tanto de origem vegetal quanto animal. Essa decomposição origina Substâncias Húmicas (SH's), que consistem em uma mistura heterogênea de substâncias de natureza química diversa. Para valores de pH comumente encontrados em águas naturais, as SH's apresentam carga superficial negativa, e sua cor depende do pH do meio, verificando-se uma diminuição da cor com o aumento do pH. A importância na remoção das SH's deve-se ao fato delas conferirem características indesejáveis à água distribuída, destacando-se: a possibilidade de formação de subprodutos da pré-oxidação e/ou desinfecção; complexar-se com metais pesados e micropoluentes; e causar cor [6, 8].

A vantagem na utilização do reagente de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) decorre da possibilidade de se realizar a pré-oxidação das SH's, bem como a coagulação das mesmas. A pré-oxidação ocorre devido à geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) altamente reativos, enquanto a coagulação deve-se aos íons (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}). Também é observado que, com o uso do reagente de Fenton, não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação, os quais geralmente se encontram presentes ao se utilizar cloro como agente oxidante, produto este frequentemente empregado quando a qualidade da água afluente à Estação de Tratamento requer esta etapa adicional de tratamento [8].

O reagente de Fenton mostra-se uma alternativa potencialmente eficiente no tratamento de água, não só podendo ser aplicado na degradação de vários compostos orgânicos que

são resistentes a agentes oxidantes convencionais, à temperatura e pressão ambiente, mas também sendo utilizado como agente coagulante na etapa de clarificação da água.

As argilas, em especial as do tipo Bentonita, segundo Pavanelli [9], são formadas basicamente por argilas minerais, matéria orgânica e minerais residuais. A presença de argila na água é responsável pelo aumento de turbidez e cor, devido a presença de sólidos suspensos e dissolvidos. Desse modo, um tratamento com coagulação e floculação torna-se necessário para diminuição desses parâmetros.

Esse sentido, os valores encontrados para o potencial zeta são de grande importância para entender o desempenho do reagente de Fenton na clarificação da água. Segundo Betancur *et al.* [10], existe uma relação entre o potencial zeta e um ótimo desempenho da coagulação e floculação, de modo que os melhores resultados são encontrados nas proximidades do ponto isoelétrico, onde o potencial zeta é nulo.

Portanto, esse trabalho teve como objetivo analisar a eficiência e o comportamento do reagente de Fenton no tratamento de água com cor e turbidez elevadas artificialmente. Para isso, foi investigada a concentração ótima do reagente utilizado de acordo com a análise de parâmetros físicos como cor, turbidez, pH e potencial Zeta.

2 Desenvolvimento

2.1 Materiais e métodos

2.1.1 Materiais

2.1.1.1 Equipamentos

Durante a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos: Jar Test modelo 218/3LDB da marca Nova Ética, com 3 jarros com graduação e saída para coletor, 9 tubos de vidro com fundo abaulado para adição dos reagentes, 6 tubos de vidro de fundo chato para coleta e gradiente de velocidade entre 10 e 1200 s^{-1} ; Fotômetro de leitura digital HI83099 COD and Multiparameter Photometer da marca Hanna, com 2 cubetas para calibração, 2 cubetas para leitura das amostras e adaptador elétrico; Turbidímetro de leitura digital HI 98703 da marca Hanna, com 6 cubetas para calibração, 2 cubetas para leitura das amostras e adaptador elétrico; pHmetro digital modelo PG1800 da marca Gehaka; Balança analítica modelo FA2104 da marca Bioscale.

2.1.1.2 Reagentes

Foram estudadas como coagulantes soluções de sulfato ferroso heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (granular, P.A., fabricante VETEC Química Fina) e de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (29%, P.A., fabricante Labsynth), com diferentes concentrações. Para ajuste dos valores de pH, foram utilizadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio, NaOH, e ácido clorídrico, HCl, (36,5 – 38%, P.A., fabricante Synth), ambas com concentração 0,1M. Para fornecer cor e turbidez à água foi utilizada argila do tipo Bentonita. Além desses, foram utilizadas: soluções padrão com pH 4,0, 7,0 e 10,0 para calibração do pHmetro digital; água destilada e água de rede de distribuição.

2.1.2 Métodos

Todos os ensaios realizados levaram em consideração os métodos descritos na 20^a edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - APHA-AWWA (1998) e na norma NBR12216 (1992): "Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público" da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

2.1.2.1 Medição da cor aparente

As medidas de cor aparente foram realizadas utilizando fotômetro digital, usando água destilada como parâmetro das medidas. A unidade usada é a unidade Hazen (uH), ou mg Pt-Co/L, cuja metodologia encontra-se na norma D1209 (2008): "*Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)*" da *American Society for Testing and Materials* - ASTM.

2.1.2.2 Medição da turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas utilizando-se o turbidímetro digital. O equipamento foi devidamente calibrado utilizando-se água destilada como parâmetro das medidas, que foram realizadas imediatamente após a colocação das cubetas com as amostras de água no equipamento.

2.1.2.3 Medição do pH e do potencial zeta

As medidas de pH e Potencial Zeta foram realizadas em pHmetro digital, devidamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

2.1.2.4 Preparo da água de estudo

A água utilizada nos ensaios foi preparada por meio de uma mistura entre a água proveniente do rio Almada e solução de água e argila preparada em laboratório. A água bruta foi coletada na ETA do Serviço Autônomo de Água e Esgoto - SAAE localizada em Itajuípe/BA, onde foram realizados os experimentos, apresentando cor aparente elevada e baixa turbidez. A fim de atribuir turbidez à água coletada, preparou-se em laboratório a solução de água e argila segundo metodologia utilizada por Pavanelli [9]) e Oliveira *et al.* [14], a partir de água da rede de distribuição com adição de argila do tipo Bentonita.

Segundo Campos [15], com a finalidade de reduzir os erros na preparação das amostras e remover partículas de argila de maior tamanho, é necessária a preparação de uma "suspensão-mãe" de Bentonita. Essa suspensão mãe foi preparada mediante a adição de Bentonita em água da rede de distribuição, utilizando um recipiente plástico com capacidade útil de 20L, e para este volume foram utilizados 200g de Bentonita, sendo o restante completado com água. Após 1h de agitação, seguidas de 20h de repouso, coletou-se o sobrenadante dessa suspensão, que foi estocado por cinco dias para estabilização da suspensão, sendo então medidos os parâmetros necessários da água de estudo, não sendo observadas alterações. A mistura referente à água de estudo foi feita na proporção 1:3, ou seja, 1 parte de solução aquosa para cada duas partes de água bruta do Rio Almada, de modo que em 2L de água de estudo utilizada tem-se 667 mL de água sintética e 1333mL de água captada. As propriedades da água bruta captada, da solução aquosa e da água de estudo utilizada encontram-se dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Características da água bruta captada, da solução aquosa preparada e da água de estudo

Tipo de Água	Parâmetros			
	Cor Aparente (uH)	Turbidez (uT)	pH	Potencial Zeta (mV)
Água Bruta do Rio Almada	83	2,41	6,37	-2,84
Solução Aquosa	398	76,60	4,87	-63,61
Água de estudo	115	28,90	6,24	-23,42

2.1.3 Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados no equipamento jar test, que consiste numa unidade de clarificação constituída pelas etapas de coagulação/floculação/decantação com agitação em escala de laboratório, trabalhando em batelada, cuja metodologia encontra-se descrita detalhadamente em Di Bernardo *et al.* [16].

Os parâmetros da mistura rápida e floculação utilizados seguiram a metodologia utilizada por De Julio *et al.* [8]. Na mistura rápida, a água deve ser agitada intensamente a fim de promover a dispersão do coagulante na água de forma homogênea e o mais rapidamente possível. Desse modo, utilizou-se um gradiente de mistura rápida igual a $G_{mr} = 1000s^{-1}$ durante o tempo de $T_{mr} = 10s$. Na floculação, no entanto, é necessária agitação relativamente lenta com o objetivo de proporcionar o encontro de partículas menores em suspensão para a formação de flocos. Nessa etapa utilizou-se o gradiente de floculação igual a $G_f = 20^{-1}$ durante o tempo de $T_f = 20min$.

Foram estudadas as dosagens de 15, 30, 45, 60 e 75 mg/L de Fe^{2+} , onde primeiramente foi verificada a influência do aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio de acordo com a estequiometria da reação para uma das dosagens, sendo adicionada quantidade de peróxido de hidrogênio 1 vez a estequiometria da reação do reagente de Fenton, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15 e 20 vezes, sendo que a reação do reagente de Fenton é dada pela Equação 1.

Também foi estudada a sequência mais apropriada de adição dos produtos químicos (primeiramente a ordem normal, ou seja, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 , ou invertendo-se esta ordem, ou ainda simultaneamente), sendo fixado tempo de oxidação igual a 1 min e 30 s. Além disso, foi estudado o comportamento do reagente de Fenton para dosagens maiores, correspondentes a 100, 200, 300, 400 e 500mg/L de Fe^{2+} .

Primeiramente, avaliou-se a influência da dosagem de H_2O_2 em relação a uma das dosagens de sulfato ferroso estudadas, de 15 mg/L, sendo adotada a ordem normal de adição dos produtos químicos, ou seja, o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 e tempo de oxidação igual a 1 min e 30 s. O tempo de oxidação foi contado a partir da dosagem de sulfato ferroso (na ordem normal, sendo que o peróxido de hidrogênio é dosado na sequência) até imediatamente antes do ajuste do pH com o agente alcalinizante ou acidificante. O pH de estudo foi ajustado para , sendo que a faixa ótima de pH para o reagente de Fenton encontra-se entre 3 e 5 [17].

Dispondo da dosagem de peróxido de hidrogênio, em relação à dosagem de sulfato ferroso definida anteriormente, passou-se para a etapa de verificação da sequência mais apropriada de adição dos produtos químicos. Nesta etapa também foram utilizados o tempo de oxidação igual a 1 min e 30 s e os gradientes de velocidade fixados para os ensaios. Por fim, de posse da dosagem de peróxido de hidrogênio e da sequência de adição dos produtos químicos definidas anteriormente, passou-se para a verificação do comportamento do reagente de Fenton para dosagens maiores.

3 Resultados e discussão

3.1 Efeitos da variação da dosagem de H_2O_2

Os ensaios envolvendo a variação da estequiometria de peróxido de hidrogênio na reação de Fenton foram realizados primeiramente, a fim de se determinar qual seria a estequiometria mais adequada para ser utilizada nos ensaios posteriores. A Tabela 2 apresenta os valores médios de cor, turbidez, pH e potencial Zeta obtidos utilizando-se a dosagem 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, enquanto o comportamento do percentual de remoção de cor e turbidez é mostrado na Figura 1.

Conforme os valores apresentados na Tabela 2 e o comportamento das curvas no gráfico da Figura 1, não foram observadas variações significativas na remoção dos parâmetros analisados. Para as dosagens de peróxido de hidrogênio estudadas, percebe-se uma tendência ao aumento nos valores de cor e turbidez, e conseqüentemente menor percentual de remoção desses parâmetros, à medida que a concentração de H_2O_2 é muito aumentada.

Tabela 2. Valores médios dos parâmetros estudados obtidos com a variação da quantidade de H_2O_2 da estequiometria de reação Fenton

Parâmetros	Estequiometria da Reação											
	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:9	1:10	1:15	1:20
Cor Aparente (uH)	27,86	28,16	27,80	28,43	28,20	29,47	29,77	29,46	30,34	30,03	31,96	31,86
Turbidez (uT)	3,07	3,10	3,11	3,18	3,31	3,50	3,49	3,38	4,10	3,46	3,66	3,60
pH	4,26	4,37	4,19	4,31	4,42	4,41	4,41	4,58	4,64	4,53	4,68	4,69
Potencial Zeta (mV)	-1,19	-1,48	-1,98	-1,03	-2,63	-2,65	1,94	-3,64	-3,73	-1,61	1,24	-6,47

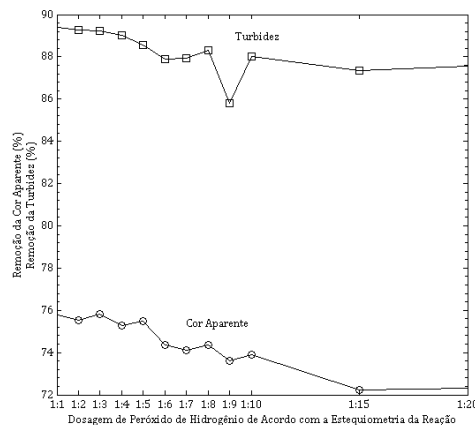
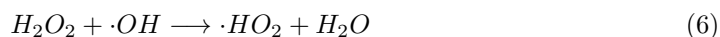


Figura 1. Efeitos da variação de dosagem de peróxido de hidrogênio na remoção dos parâmetros cor e turbidez

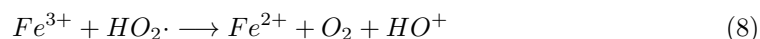
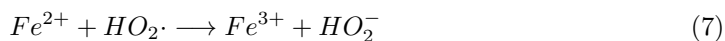
Segundo Nogueira *et al.* [18], a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 1) é muito mais rápida que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 5).



Desse modo, na presença de excesso de H_2O_2 a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} , a concentração excedente de H_2O_2 atua como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\cdot HO_2$) por meio de uma reação radical-radical (Equação 6).



O radical hidroperoxila também pode reagir com o Fe^{2+} e Fe^{3+} (Equações 7 e 8), no entanto apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42V$) que o $\cdot OH$ ($E^0 = 2,73V$), prejudicando, portanto, o processo de degradação da matéria orgânica, provocando maiores valores de cor e turbidez no fim do processo.



Julio *et al.* [8] sugeriram adotar a dosagem estequiométrica de 1:3 da reação Fenton, pois assim possíveis erros na dosagem do produto não acarretarão em quedas de eficiência. O autor também ressalta que o uso dessa estequiometria não acarretaria em prejuízos à qualidade do efluente tratado caso houvesse uma pequena decomposição do peróxido de hidrogênio, visto que ele é um reagente que se decompõe com o tempo, sobretudo se submetido a altas temperaturas, presença de luz e más condições de armazenamento. Desse modo, optou-se por seguir a metodologia proposta utilizando nos ensaios posteriores a dosagem de peróxido de hidrogênio 3 vezes maior em relação à estequiometria de reação do reagente de Fenton.

3.2 Efeitos da variação na sequência de adição dos produtos químicos

Novos ensaios foram realizados utilizando a estequiometria de reação do reagente de Fenton 1:3, sendo variada desta vez a ordem de adição dos produtos químicos. Utilizou-se a dosagem de 15mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, para qual foi analisada a ordem normal de adição dos produtos, a ordem inversa e a simultânea, conforme mostrado na Tabela 3.

Analisando-se os dados da Tabela 3, observa-se que a ordem inversa de adição dos produtos apresentou valores discretamente maiores em relação à cor e a turbidez do que as ordens normal e simultânea. O potencial zeta, no entanto, é menor, porém ainda se encontra na faixa de excelente aglomeração e precipitação, segundo proposto por [19].

Novos ensaios foram realizados utilizando a estequiometria de reação do reagente de Fenton 1:3, sendo variada desta vez a ordem de adição dos produtos químicos. Utilizou-se a dosagem de 15mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, para qual foi analisada a ordem normal de adição dos produtos, a ordem inversa e a simultânea, conforme mostrado na Tabela 3.

Analisando-se os dados da Tabela 3, observa-se que a ordem inversa de adição dos produtos apresentou valores discretamente maiores em relação à cor e a turbidez do que as ordens normal e simultânea. O potencial zeta, no entanto, é menor, porém ainda se encontra na faixa de excelente aglomeração e precipitação, segundo proposto por [19].

Tabela 3. *Efeito da ordem de adição dos reagentes químicos nos parâmetros estudados*

Ordem de adição dos produtos químicos	Parâmetros			
	Cor Aparente (uH)	Turbidez (uT)	pH	Potencial Zeta (mV)
Normal	27,63	3,11	4,19	-1,03
Inversa	28,35	3,43	4,32	-2,34
Simultânea	27,92	3,34	4,41	-1,97

A ordem normal de reação, referente à adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido de H_2O_2 , conduziu a melhores resultados, apesar das ordens inversa e simultânea não apresentarem diferenças significativas nos valores dos parâmetros estudados. Dessa forma, convencionou-se utilizar nos ensaios a ordem normal de adição dos reagentes.

3.3 Efeitos Da Variação Na Dosagem Do Reagente De Fenton

Fundamentando-se nos experimentos já realizados, foram realizados novos ensaios a fim de se avaliar o comportamento dos parâmetros estudados de acordo com a variação na dosagem de reagente de Fenton, cujos dados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. *Comportamento dos parâmetros estudados com a variação da dosagem do reagente de Fenton (estequiometria 1:3)*

Parâmetros	Dosagem de $Fe^{2+} : H_2O_2$ (mg/L)									
	15:45	30:90	45:135	60:180	75:225	100:300	200:600	300:900	400:1200	500:1500
Cor Aparente (uH)	28,84	33,50	35,43	37,22	46,70	49,43	55,30	61,34	73,50	74,63
Turbidez (uT)	2,92	3,18	3,15	3,79	4,84	4,91	6,49	7,03	8,15	7,75
pH	3,72	3,24	4,04	4,22	4,47	4,41	5,75	4,98	5,86	5,83
Potencial Zeta (mV)	-1,69	-1,48	-2,33	-3,48	-4,63	-5,65	6,94	-5,74	-9,73	-11,61

Em relação à cor, observa-se claramente que para as dosagens estudadas ocorre um aumento da cor aparente de acordo com o aumento da dosagem do reagente utilizado, sobretudo para as variações a partir de 75 mg/L, o que representa uma tendência de obtenção de melhores resultados para dosagens mais baixas. A Figura 2 mostra os valores percentuais da remoção da cor e turbidez para as dosagens utilizadas, é observado que o melhor valor percentual de redução é encontrado ao se utilizar as dosagens de 15 mg/L, que se refere a 75% da remoção da cor aparente.

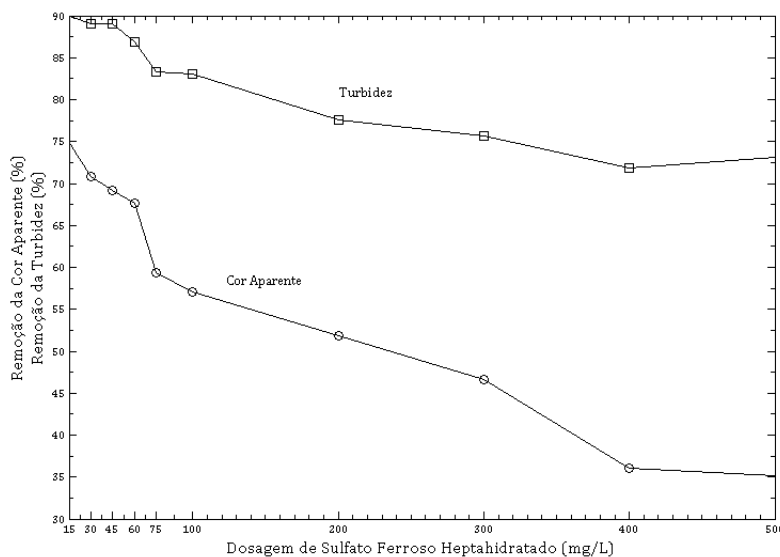


Figura 2. Efeitos das variações na dosagem do Reagente de Fenton nos parâmetros cor aparente e turbidez

A Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde [1] estabelece que, para atender ao padrão de potabilidade, o valor máximo permitido da cor aparente em águas tratadas é 15 uH. Desse modo, os valores obtidos nos ensaios encontram-se fora desse padrão. No entanto, De Julio *et al.* [8] realizaram experimentos com o reagente de Fenton no tratamento de água com cor aparente elevada ($100 \pm uH$) devido a adição de substâncias húmicas, em equipamento floteste, obtendo para a dosagem de 15 mg/L valores de cor aparente entre 30 e 49 uH após flotação. Os autores, no intuito de simular tratamento em ciclo completo, realizaram a filtração em areia após flotação, obtendo valores de cor aparente menores que após filtração. Destarte, pode-se inferir que a água tratada nesses ensaios apresentaria o mesmo comportamento ao ser simulado tratamento em ciclo completo, obtendo valores dentro do padrão de potabilidade da Portaria após o processo de filtração. Quanto à turbidez, observa-se uma tendência ao aumento desse parâmetro de acordo com a elevação na dosagem do coagulante. As dosagens de 20 a 500 mg/L apresentaram valores fora da faixa permitida pela Portaria N° 2914/2011 [1], que estipula o valor máximo permitido para a turbidez de 5,00 uT, sendo recomendado o índice menor que 0,50 T para águas filtradas. Durante a realização dos ensaios foi observado visualmente uma diminuição no tamanho dos flocos de acordo com o aumento da dosagem de coagulante, o que não foi constatado nas dosagens de 15, 30 e 45 mg/L, onde a aparência dos flocos mostrou-se consistente, com tamanho considerável durante toda a mistura lenta para o gradiente de floculação utilizado ($G_f = 20s^{-1}$).

O pH da água tratada, tornou-se mais alcalino com o aumento da dosagem do reagente coagulante. No entanto, de acordo com a Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde [1] o pH não esteve em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade, que indica que a água deve ser mantido na faixa entre 6,0 e 9,5. Desse modo, torna-se necessário o tratamento posterior para adequação do pH à faixa estipulada pela legislação. Silva [19] apresenta uma correlação entre o potencial zeta e a estabilidade dos colóides, de modo que

os valores encontrados para as dosagens de 15 a 75 mg/L apresentam excelente aglomeração e precipitação das partículas em suspensão, enquanto para as dosagens entre 100 e 500 mg/L a aglomeração e precipitação são fracas, o que é evidenciado pela cor e turbidez apresentada pelas amostras após a decantação.

4 Conclusões

Os experimentos realizados confirmam a eficácia do reagente de Fenton como agente coagulante e oxidante no tratamento de água, com altos valores de cor aparente e turbidez, considerando que a simplicidade de aplicação do processo Fenton e sua alta eficiência na remoção dos parâmetros estudados são seus principais atrativos. Com base nos resultados obtidos nessa pesquisa, conclui-se que a utilização de 15 mg/L de sulfato ferroso e 45 mg/L de peróxido de hidrogênio corresponde à dosagem que conduz aos melhores resultados na remoção da cor e turbidez para a água de estudo, utilizando como parâmetros: $G_{mr} = 1000s^{-1}$ durante $T_{mr} = 10s$ e $G_f = 20s^{-1}$ por $T_f = 20min$. A água tratada apresentou cor aparente igual a 28,84 uH, correspondente a 75% de remoção da cor; turbidez de 2,92 uT, que corresponde a 90% de remoção da turbidez; pH igual a 3,72 e potencial zeta -1,69, que indica excelente aglomeração e precipitação das partículas em suspensão. Os valores obtidos para a cor e turbidez não atendem aos critérios exigidos pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde [1], mas deve-se considerar que a cor aparente pode ser adequada simulando-se tratamento em ciclo completo, através da filtração, e o pH deve ser corrigido para apresentar valores próximos do neutro. Constatou-se também que o aumento da dosagem de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ na faixa estudada exerceu influencia na remoção da cor e da turbidez, que apresentaram ligeiro aumento de acordo com o aumento da dosagem de reagente utilizada. Quanto a dosagem de peróxido de hidrogênio em relação à estequiometria da reação do reagente de Fenton, foi comprovado que não precisa ser elevada, de modo que 3x o requerido pela estequiometria apresenta bons resultados. Além disso, a ordem de adição dos reagentes não exerceu influencia significativa nos valores obtidos, porém os melhores resultados foram obtidos utilizando a ordem normal de adição dos reagentes, dosando primeiramente o sulfato ferroso e, sem seguida, o peróxido de hidrogênio.

Referências

- [1] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 2914, de 12/2011. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
- [2] MAIA, A. S., OLIVEIRA, W. O., OSÓRIO, V. K. L. Da Água Turva à Água Clara: O Papel do Coagulante. *Química Nova na Escola*, n. 18, p 49-51, 2003.
- [3] CASTRO, J. P.; FARIA, P. Oxidação Química com Reagente de Fenton. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2001.
- [4] MENEZES, J. C. S. dos S. Tratamento e Reciclagem do Efluente de Uma Lavanderia Industrial. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.
- [5] GUIMARÃES, J. R. Processos Oxidativos Avançados. *Revista TAE, São Paulo*, p. 32-36, 2013. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/revistapaginada/issue11/>; Acesso em: 12/09/2014.

- [6] QUEIROZ, M. T. A.; FERNANDES, C. de M.; ALVIM, L. B.; COSTA, T. C.; AMORIM, C. C. de. Produção Mais Limpa: Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis. Centro Universitário do Leste de Minas. 2011.
- [7] BAUTISTA, P. MOHEDANO, A. F. CASAS, J. A. ZAZO, J. A. RODRIGUES, J. J. Review - An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Society of Chemical Industry. 2008.
- [8] DE JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO, L. Emprego do Reagente de Fenton como Agente Coagulante na Remoção de Substâncias Húmicas de Água por meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, n.3, p. 260-268, 2006.
- [9] PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação de Mestrado, EESC/USP. 2001.
- [10] BETANCUR C.; BIBIANA, J. G.; DAVID M.; LINARES, BALMES G. Potencial Zeta (Z) Como Criterio De Optimización De Dosificación De Coagulante En Planta De Tratamiento De Agua Potable. 2012. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49624958021>; Acesso em: 31/julho/2014. ISSN 0012-7353.
- [11] APHA - AWWA - WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association. New York. 20th, 1998.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, Brasil. 1992.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard D1209, 2003, Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D1209-05R11, www.astm.org.
- [14] OLIVEIRA, F. S.; LEITE, I. R. C.; MOREIRA, M.P. Utilização da Moringa Oleífera como Biopolímero na Unidade de Mistura Rápida do Tratamento de Água para Abastecimento. *Revista de Ciência e Tecnologia do Vale do Mucuri*, n.4, 2012. ISSN: 21774021.
- [15] CAMPOS, J.R. Emprego do Amido de Batata como Auxiliar de Floculação de Águas para Abastecimento. São Carlos. 179p. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade do Estado de São Paulo. 1980.
- [16] DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; FILHO, P. L. C. Ensaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. Editora Rima, 2002.
- [17] ARIS, A. SHARRATT, P. N. Decolourisation of reactive dyestuff using Fenton's reagent. *Journal Kejuruteraan Awam*, v.17, n.2, p.1-17, 2005. ISSN 0128-0147

- [18] NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A; VILLA, R. D., OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, São Paulo , v. 30, n. 2, abr. 2007 .
- [19] SILVA, T. S. S. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto. Dissertação de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz/RJ. 87p. 1999.