



106 - AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE FERRATO (VI) DE SÓDIO NA DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO TRATADO

Yasmine Westphal Benedet⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Pós-graduação em Química Industrial pela FAESA - Faculdades Integradas Espírito-Santenses.

Patrick Ikaru Ferraz Suzuki⁽²⁾

Técnico em Meio Ambiente pelo Centro Universo de Educação e Desenvolvimento. Engenheiro de Produção pela Multivix - Empresa Brasileira de Ensino Pesquisa e Extensão.

Sara Cristina Silva⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestra em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.

Márcio Pinheiro Mendes⁽⁴⁾

Engenheiro Químico formado pela Universidade Vila Velha.

Gisely Groner Pereira Corrêa⁽⁵⁾

Engenheira Química formada pela Universidade Vila Velha.

Endereço⁽¹⁾: Rua Arara Azul, 187 – Novo Horizonte - Serra - ES - CEP: 29.163-306 - Brasil - Tel: (27) 3060-6553 - e-mail: y.benedet@tommasiambiental.com.br

RESUMO

Após seu uso, a água pode apresentar riscos biológicos ao ser humano. Assim, para garantir sua desinfecção, alguns métodos são normalmente utilizados, como cloração e radiação ultravioleta (UV), entretanto apresentam limitações quanto ao seu uso. A cloração pode desencadear reações com a matéria orgânica, com formação de trihalometanos (THM). A radiação UV deve ser bem controlada, pois pode gerar a reativação de alguns microrganismos. O ferrato de sódio tem se mostrado como uma alternativa na desinfecção de efluentes, agindo por mecanismos de oxidação, proporciona a inativação dos microrganismos de forma irreversível. A formação de THM tem apresentado resultados 1500 vezes inferiores ao encontrado com a cloração, visto aplicação de dosagem e tempo de contato similares. Devido à relevância do assunto, objetiva-se avaliar a eficiência da desinfecção através do uso do ferrato de sódio. Assim, determinou-se a dosagem mínima para atender ao limite de *E. coli* desejado. As amostras brutas e tratadas passaram por análise quantitativa de *E. coli* e THM. Os resultados mostraram que a eficiência foi proporcional à dosagem de ferrato aplicada. As amostras tratadas apresentaram baixa variação na concentração de THM. O ferrato mostrou-se benéfico e com potencial para substituir outros métodos utilizados.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente Sanitário, Desinfecção, Ferrato de Sódio.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso vital para as mais diversas atividades realizadas pelo ser humano, as quais podem alterar suas características, comprometendo sua qualidade. No ambiente doméstico, a água é utilizada para a limpeza de utensílios, roupas e higiene pessoal, sendo destinada ao sistema de esgotamento sanitário após seu uso.

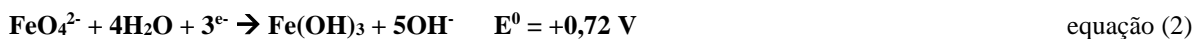
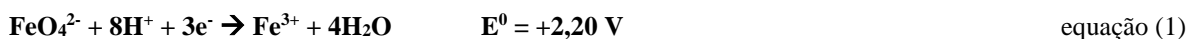
De acordo com a fonte e sua utilização, diversos microrganismos podem estar presentes no efluente sanitário e causar problemas de saúde caso entrem em contato ou sejam ingeridos por seres humanos. Portanto, a desinfecção se constitui como uma etapa fundamental para o lançamento de forma adequada deste efluente ao meio ambiente (FAROOQ e BARI, 1987).

Para esta finalidade, um dos métodos mais utilizados atualmente é a cloração, realizada a partir da adição de solução de hipoclorito, cloro gasoso ou dióxido de cloro ao efluente no final do tratamento (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008). Entretanto, alguns microrganismos comumente encontrados no esgoto, como os protozoários *Cryptosporidium parvum* e *Giardia lamblia*, apresentam resistência ao cloro (CORONA-VASQUEZ *et al*, 2002). Além disso, a reação do cloro com a matéria orgânica residual no efluente tratado

pode ocasionar a formação de subprodutos conhecidos por seus efeitos mutagênicos e/ou tóxicos, entre eles, os trihalometanos (THM) (LIBERTI *et al.*, 2003).

Outro método que pode ser destacado é a radiação ultravioleta (UV), no qual o efluente passa por uma câmara com lâmpadas próprias, onde é irradiado antes de ser lançado no corpo hídrico (LIBERTI *et al.*, 2003). Contudo, caso não seja realizada uma dosagem adequada de radiação, pode ocorrer a reativação de microrganismos, como foi observado para as cepas de *Escherichia coli* (*E. coli*) (ZIMMER *et al.*, 2003). Ainda, o método é fortemente influenciado pela turbidez do efluente, que dificulta a passagem da radiação pelo mesmo, além do custo elevado de energia e manutenção das lâmpadas utilizadas.

O ferrato (VI) de sódio pode ser uma alternativa emergente para a desinfecção de águas e efluentes. De acordo com WOOD (1958 *apud* ALSHEYAB *et al.*, 2009), em meio ácido, seu potencial de oxidação de +2,20 V (equação 1) é o mais alto em relação aos outros oxidantes comumente empregados no setor de saneamento, como o cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio. Em meio alcalino, entretanto, seu potencial é reduzido para +0,72 V (equação 2). Segundo JIANG e SHARMA (2008), as características intrínsecas do íon ferrato promovem a inativação de microrganismos por meio da inibição da respiração de bactérias e da polimerização de DNA, eliminando-os de forma irreversível. Adicionalmente, o produto da decomposição do ferrato de sódio é o hidróxido férrico (Fe(OH)₃) ou íons Fe³⁺, que auxiliam no processo de coagulação, desempenhando funções distintas em uma única adição (ALSHEYAB *et al.*, 2009).



A geração de subprodutos indesejáveis durante a etapa de desinfecção se tornou uma questão de saúde pública e ambiental que tem demandado crescentes esforços institucionais e privados para sua minimização. De acordo com ASLANI *et al.* (2017), dentre os vários grupos que podem causar danos à saúde, os THM são os mais importantes. Em pesquisa desenvolvida por SCHUCK (2004), observou-se que o hipoclorito de sódio utilizado para desinfecção de efluente sanitário tratado gerou uma quantidade de até 1.500 vezes maior de THM em relação às amostras tratadas com ferrato (VI), para dosagens equivalentes de cada desinfetante, aproximadamente, 20 mg/L, em um tempo de reação de 168 horas. Segundo GRAHAM *et al.* (2010), devido ao seu elevado potencial de oxidação, o íon ferrato (VI) ataca os precursores orgânicos que originam os subprodutos organoclorados, diminuindo seu potencial de formação.

Tendo em vista a possibilidade de novas alternativas para a desinfecção de esgoto sanitário, melhorando a qualidade do efluente tratado, este trabalho foi um estudo realizado em escala laboratorial, no qual o ferrato de sódio foi avaliado como agente desinfetante (pós-tratamento) de amostras de efluente sanitário tratado por processo biológico de lodos ativados. Atualmente, o hipoclorito de sódio (12%) é utilizado na etapa de desinfecção, entretanto, aumentam os interesses pela substituição deste reagente no processo de tratamento.

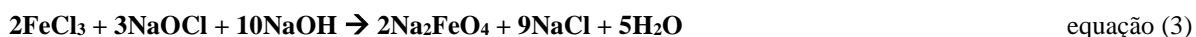
OBJETIVO

O objetivo principal do presente estudo foi avaliar a ação do ferrato de sódio na eficiência de desinfecção de efluente sanitário tratado, por meio da quantificação do microrganismo *E. coli*. Além disso, determinar a dosagem mínima de ferrato de sódio a fim de atender ao limite de *E. coli* de 600 NMP/100 mL de amostra. Por fim, avaliar a formação dos subprodutos da desinfecção, por meio da quantificação de trihalometanos.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

O ferrato de sódio líquido foi sintetizado através do procedimento de oxidação do ferro (III), proveniente do cloreto férrico, pelo hipoclorito de sódio em meio fortemente alcalino, através do equipamento *Ferrator Fe10i* (Ferrate Treatment Technologies). A equação 3 representa a síntese do reagente.



A concentração de FeO_4^{2-} (Fe VI) na solução foi medida por meio do método espectrofotométrico com comprimento de onda igual a 510nm, utilizando-se um espectrofotômetro DR5000 (Hach).

Devido ao caráter fortemente alcalino do reagente, em alguns casos foi necessária a correção de pH da amostra tratada para atender ao limite de 5 a 9 estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011. Essa correção foi efetuada com solução de ácido sulfúrico 10%.

AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste estudo foram obtidas de uma planta real. A estação de tratamento de efluente da ETE estudada possui um tratamento preliminar, tratamento biológico, constituída de reatores de lodos ativadas, sistema de desinfecção e tratamento de sólidos.

O sistema original de desinfecção da ETE relatada é do tipo radiação UV. Atualmente, o sistema de desinfecção UV encontra-se desativado devido ao alto custo de operação e manutenção, além de resultados insatisfatórios de desinfecção. Assim, o efluente é direcionado para um tanque, onde é dosado hipoclorito de sódio (12%), misturado pela turbulência natural gerada pela vazão e, em seguida, sendo lançado no corpo receptor.

Para o estudo realizado, foram coletadas 3 amostras de efluente tratado. As datas e os pontos de coleta estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras coletadas de efluente sanitário tratado e seus respectivos pontos de coleta.

| Amostra | Data coleta | Ponto de coleta |
|--------------------|-------------|---------------------------------------|
| Amostra Coletada 1 | 23/04/2018 | Após decantadores e antes da cloração |
| Amostra Coletada 2 | 12/06/2018 | Após decantadores e antes da cloração |
| Amostra Coletada 3 | 12/06/2018 | Após cloração |

As amostras coletadas passaram por caracterização, onde os parâmetros envolvidos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização inicial das amostras coletadas.

| Amostra | pH | <i>E. coli</i> (NMP/100mL) | Cloro residual livre (mg/L) | Cloro residual total (mg/L) | THM ($\mu\text{g/L}$) | Cor Aparente (mg/L) | Turbidez (UNT) |
|--------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|
| Amostra Coletada 1 | 7,19 | 11.000,0 | < 0,02 ⁽²⁾ | < 0,02 ⁽²⁾ | ⁽¹⁾ | 70 | 4,65 |
| Amostra Coletada 2 | 6,86 | 170.000,0 | < 0,02 ⁽²⁾ | < 0,02 ⁽²⁾ | 7,81 | 47 | 5,00 |
| Amostra Coletada 3 | 6,36 | < 1,8 ⁽²⁾ | 1,23 | 2,07 | 330,00 | ⁽¹⁾ | ⁽¹⁾ |

⁽¹⁾ Não analisado.

⁽²⁾ Abaixo do limite de quantificação do método de análise.

ENSAIOS DE TRATABILIDADE

Os ensaios foram realizados em escala de bancada utilizando um *jar test 218-LDB* (Ethik).

O procedimento contou com adição de um litro de efluente em cada jarro onde foi adicionada a dosagem correspondente de ferrato variou entre 0,5mg/L a 2,0 mg/L.

As condições operacionais podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados de tratabilidade da Amostra Coletada 1.

| Etapas | Agitação (rpm) | Tempo | Produtos dosados |
|----------------|----------------|-------|------------------|
| Mistura rápida | 400 | 10s | Ferrate |
| Correção de pH | 40 | 3 min | Ácido sulfúrico |

O procedimento apresentado na Tabela 3, realizado nos ensaios, foi estabelecido a fim de simular as características operacionais da planta real da estação do efluente estudado.

Imediatamente após a execução do procedimento apresentado, as amostras foram coletadas em frascos esterilizados.

A análise de *E. coli* foi realizada através do método *Standard Methods* 9221-F. As análises de THM, por sua vez, foram realizadas segundo o método USEPA 8260B e o pH foi medido por meio de um medidor de pH modelo *Linelab pH Pro* (Akso).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

DESINFECÇÃO

Os resultados obtidos com o tratamento da Amostra Coletada 1 podem ser observados na Tabela 4. Neste ensaio, foi necessária a correção do pH final da amostra após a adição do ferrato de sódio para as dosagens a partir de 1,00 mg/L.

Tabela 4: Resultados de tratabilidade da Amostra Coletada 1.

| Amostra | Ferrato de sódio (mg/L) | Ácido sulfúrico 10% (mL/L) | pH | <i>E. coli</i> (NMP/100 mL) | Redução <i>E. coli</i> (%) |
|--------------------|-------------------------|----------------------------|------|-----------------------------|----------------------------|
| Amostra Coletada 1 | - | - | 7,19 | 11.000,0 | - |
| 1 | 0,50 | 0,00 | 7,81 | 1.300,0 | 88,18 |
| 2 | 0,75 | 0,00 | 9,00 | < 1,8 ⁽¹⁾ | 99,98 |
| 3 | 1,00 | 0,06 | 8,95 | < 1,8 ⁽¹⁾ | 99,98 |
| 4 | 1,25 | 0,10 | 8,85 | < 1,8 ⁽¹⁾ | 99,98 |
| 5 | 1,50 | 0,20 | 9,00 | < 1,8 ⁽¹⁾ | 99,98 |
| 6 | 2,00 | 0,25 | 8,45 | < 1,8 ⁽¹⁾ | 99,98 |

⁽¹⁾ Abaixo do limite de quantificação do método.

Observa-se que mesmo em pH alcalino, onde o potencial oxidativo do ferrato é mais baixo, a remoção de *E. coli* foi maior do que 99,98%, exceto para 0,50 mg/L, cuja remoção foi de 88,18%. É válido destacar que o tempo de reação do ferrato com o efluente foi de apenas 10 segundos.

A fim de determinar a dosagem mínima de ferrato de sódio para atingir o limite de concentração de *E. coli* de 600 NMP/100 mL no efluente tratado, otimizando, assim, a quantidade de produto químico utilizado, optou-se por realizar uma nova amostragem e os experimentos subsequentes foram realizados considerando um menor intervalo de dosagem de ferrato, de 0,5 a 0,8 mg/L. Para estes ensaios, empregou-se a Amostra Coletada 2. Para estes ensaios não foi realizada a correção do pH final do efluente.

De acordo com os testes anteriores, dosagens a partir de 0,70 mg/L de ferrato mostraram-se capazes de atingir o limite de *E. coli* (600 NMP/100 mL). Assim, foram realizadas triplicatas dessa dosagem para analisar a reprodutibilidade dos experimentos. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de tratabilidade da Amostra Coletada 2.

| Amostra | Ferrato de sódio (mg/L) | pH | <i>E. coli</i> (NMP/100 mL) | Redução <i>E. coli</i> (%) |
|--------------------|-------------------------|------|-----------------------------|----------------------------|
| Amostra Coletada 2 | - | 6,86 | 170.000,0 | - |
| 1 | 0,50 | 7,97 | 16.000,0 | 90,59 |
| 2 | 0,60 | 7,98 | 5.400,0 | 96,82 |
| 3 | 0,70 | 8,32 | 490,0 | 99,71 |
| 4 | 0,70 | 8,41 | 230,0 | 99,86 |
| 5 | 0,70 | 9,30 | 330,0 | 99,81 |
| 6 | 0,80 | 8,52 | 130,0 | 99,92 |

Os resultados obtidos para as duas amostras indicam que a taxa de remoção apresenta uma relação diretamente proporcional com o aumento da dosagem de ferrato, conforme mostrado na Figura 1.

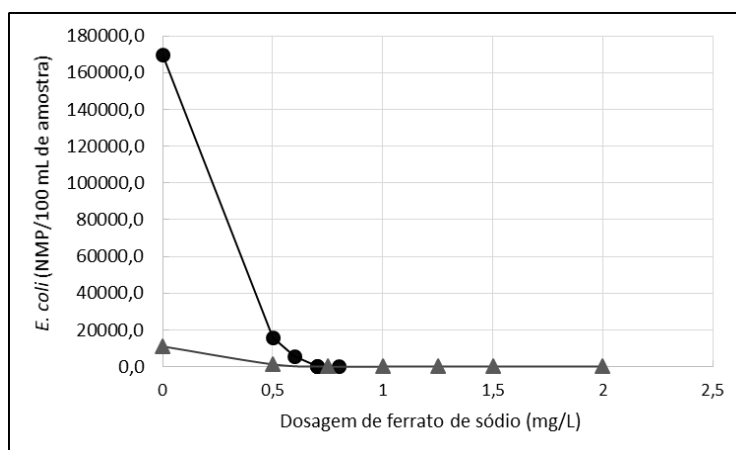


Figura 1: Concentração de *E. coli* no efluente tratado com diferentes dosagens de ferrato de sódio. Testes realizados com (▲) Amostra Coletada 1 e com (●) Amostra Coletada 2.

REDUÇÃO DE THM

A avaliação da formação de THM foi realizada por meio da análise das amostras 3, 4 e 5 da Tabela 4, as quais receberam dosagem de 0,70 mg/L de ferrato de sódio. A Figura 2 apresenta uma comparação da concentração de THM entre a média das amostras 3, 4 e 5 e as Amostras Coletadas 2 e 3. A Amostra Coletada 3 reflete a realidade do efluente lançado pela da Estação de Tratamento de Efluentes estudada, uma vez que sua amostragem se deu após etapa de cloração em frascaria específica para análise de THM. A dosagem média de hipoclorito de sódio praticada na estação é de 2,40 mg/L.

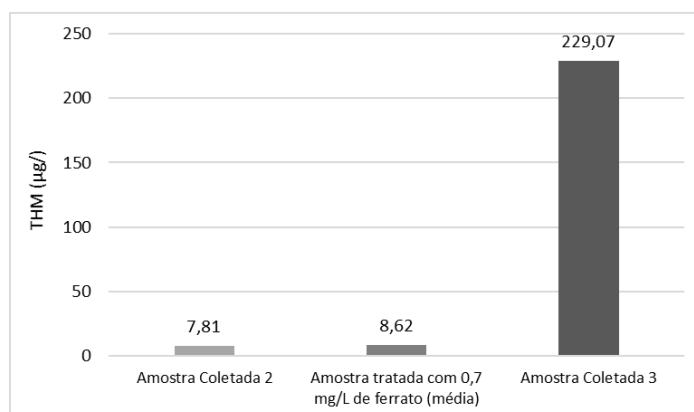


Figura 2: Diferença nas concentrações de THM da Amostra Coletada 2, da média das amostras tratadas com 0,70 mg/L de ferrato de sódio e da Amostra Coletada 3, a qual recebeu 2,40 mg/L de hipoclorito de sódio.

Pode-se observar uma diferença significativa na concentração de THM analisada após a desinfecção utilizando hipoclorito de sódio e ferrato de sódio. O resultado de THM para a amostra clorada foi até 25 vezes superior à amostra tratada com ferrato.

CONCLUSÕES

O ferrato de sódio mostrou-se como uma alternativa atrativa para a etapa de desinfecção na estação de tratamento de efluente sanitário estudada. É válido destacar que, mesmo em pH básico, condição em que o potencial de oxidação do ferrato é mais baixo, a eficiência de redução de *E. coli* foi significativa.

A remoção de *E. coli* apresentou relação direta com a quantidade de ferrato aplicada, de modo que um aumento na dosagem elevou a eficiência na remoção. Dosagens a partir de 0,70 mg/L foram capazes de remover mais de 99% da população de *E. coli*.

A análise de THM das amostras tratadas indicam que houve uma baixa variação deste parâmetro para o ferrato de sódio e, no caso do hipoclorito, a concentração de THM aumentou significativamente. Este fator demonstra que o ferrato pode ser um possível substituto para a cloração, com potencial para aumentar a qualidade do efluente final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALSHEYAB, M., JIANG, J.-Q., STANFORD, C., Online production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 1350-1356, mar. 2009.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (Ed.). *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*. 23. ed. Washington: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 2017.
3. CORONA-VASQUEZ, B., SAMUELSON, A., RENNECKER, J., MARIÑAS, B., Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine. *Water Research*, v. 36, p. 4053-4063, set. 2002.
4. DEBORDE, M., VON GUNTEN, U., Reactions with chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, v. 42, p. 13-51, jan. 2008.
5. FAROOQ, S., BARI, A., High level disinfection of wastewaters for reuse. *Environmental Technology Letters*, v. 9, p. 379-390, nov. 1987.
6. GRAHAM, N. J. D., KHOI, T. T., JIANG, J. Q., Oxidation and coagulation of humic substances by potassium ferrate. *Water Science & Technology*, v. 62, n. 4, p. 929-936, 2010.
7. JIANG, J. Q., SHARMA, V. K., The use of ferrate (VI) technology in sludge treatment. Em: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. ACS Symposium Series: Ferrates. Washington: American Chemical Society, 2008. Cap. 18. p. 306-325.
8. LIBERTI, L., NOTARNICOLA, M., PETRUZZELLI, D., Advanced treatment for municipal wastewater reuse in agriculture. UV disinfection: parasite removal and by-product formation. *Desalination*, v. 152, p. 315-324, fev. 2003.
9. SCHUCK, C. A., Ocorrência de trihalometanos e ácidos haloacéticos na desinfecção de efluentes tratados biologicamente. 2004. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
10. YANG, X., GUO, W., ZHANG, X., CHEN, F., YE, T., LIU, W., Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate. *Water Research*, v. 47, p. 5856-5864, out. 2013.
11. ZIMMER, J. L., SLAWSON, R. M., HUCK, P. M., Inactivation and potential repair of *Cryptosporidium parvum* following low- and medium-pressure ultraviolet irradiation. *Water Research*, v. 37, p. 3517-3523, ago. 2003.