

## ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

**Eric Augusto de Medeiros Rodrigues** <sup>(1)</sup>

Mestre em Tecnologia na área de Meio Ambiente e Tecnólogo em Saneamento pela Universidade Estadual de Campinas-Unicamp. Possui experiência na área de Saneamento Ambiental, com ênfase em Tratamento de Água, atuando principalmente nas seguintes linhas de pesquisa: Tecnologias alternativas de Oxidação Aplicadas ao Tratamento de Água, Cromatografia Aplicada ao Saneamento Ambiental, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável.

**Roberto Hazenfratz Marks** <sup>(2)</sup>

Doutor em Tecnologia Nuclear. Universidade de São Paulo, USP, Brasil

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Av. do Guacá, 874 – Lauzane Paulista – São Paulo - SP - CEP: 2435-001 - Brasil - Tel: +55 (11) 95249-2608 - e-mail: [emedeirosrodrigues@outlook.com](mailto:emedeirosrodrigues@outlook.com).

### RESUMO

O uso do cloro no tratamento da água para fins de balneabilidade é amplamente utilizado, visando a oxidação da matéria orgânica natural (MON) e a inativação dos microrganismos patogênicos de veiculação hídrica. O Saneamento Básico, que utiliza este modelo tradicional de tratamento enfrenta um desafio no controle dos subprodutos de desinfecção (SPDs), que são compostos potencialmente cancerígenos gerados a partir da reação do cloro com a MON. Dentre os SPDs formados, existem dois grupos que são regulados pela Portaria de Consolidação nº 5 (2017): os trihalometanos e ácidos haloacéticos. Neste sentido, há uma necessidade de alternativas de tratamento que substituam ou atenuem a utilização do cloro como agente oxidante principal, a fim de favorecendo a minimização da formação destes subprodutos orgânicos halogenados. Neste sentido, examinou-se a eficiência da peroxidação assistida por radiação ultravioleta como agente oxidante principal no tratamento de água em comparação ao uso do cloro. Foram avaliados os parâmetros físico-químicos e microbiológicos, segundo os critérios da norma ABNT NBR 10818:2016, que estabelece o padrão de balneabilidade, nos tempos de reação 3 e 6 horas. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV apresentou resultados 30% mais eficientes frente ao cloro para STDs e remoção de 99,4% de bactérias heterotróficas enquanto o cloro removeu 97,7%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise homogênea, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta.

### INTRODUÇÃO

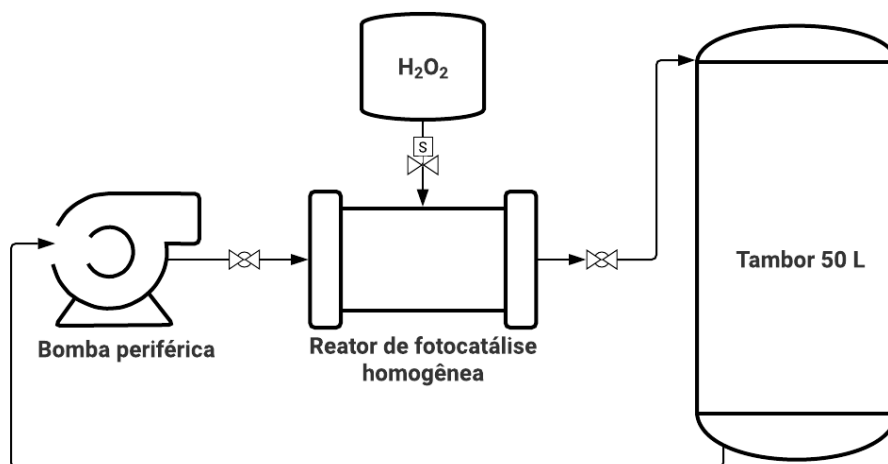
Para a realização da etapa de desinfecção nos processos de tratamento de água, o cloro é comumente utilizado como oxidante e desinfetante principal nas Estações de Tratamento de Água (ETAs). A busca por processos alternativos ao cloro vem crescendo por conta dos subprodutos organoclorados gerados a partir da reação do cloro com a matéria orgânica, como os trihalometanos e ácidos haloacéticos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b; DI BERNARDO; DANTAS, 2005a; LIBÂNIO, 2008). Estudos têm reportado que o tratamento com radiação ultravioleta (UV) pode degradar a matéria orgânica para compostos de baixo peso molecular (MAGNUSON et al., 2002; SHAH et al., 2011), além disso, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) baseados em UV, especialmente ultravioleta conjugado com peróxido de hidrogênio (UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### OBJETIVO

Avaliar a eficiência dos processos de oxidação e desinfecção por meio de peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV) em comparação ao cloro, analisando-se os principais parâmetros físico-químicos e microbiológicos de água para balneabilidade.

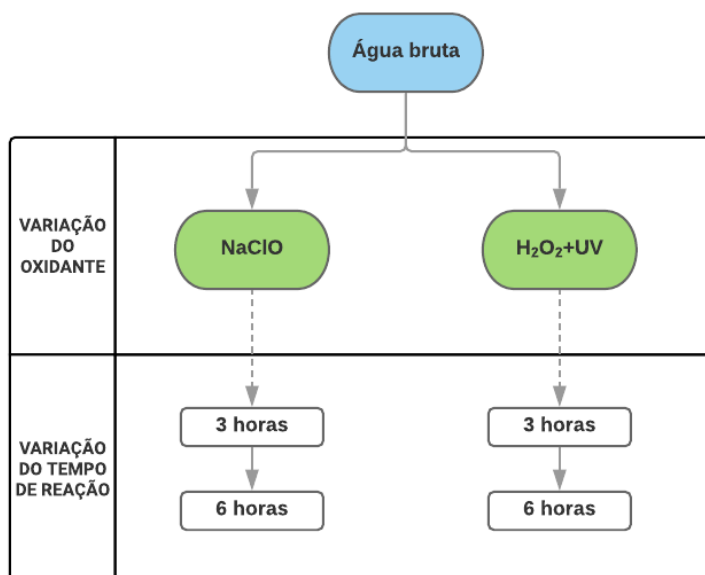
### METODOLOGIA

As reações de fotocatálise homogênea ocorreram em um reator fechado, composto por uma bomba periférica de 0,5 hp, responsável pela recirculação da água, que se encontrava em um tambor de 50 litros. O reator é composto por uma lâmpada germicida de 60W, envolto por tubo de quartzo. A injeção do peróxido de hidrogênio ocorre diretamente na lâmpada através de um injetor Venturi. Ressalta-se que para o tratamento com cloro foi utilizado o mesmo sistema, porém com o a lâmpada desligada. Na Figura 1 é apresentado o fluxograma do processo.



**Figura 1: Fluxograma de processo do sistema piloto. Fonte: Autor.**

Para a avaliação do desempenho foram considerados a variação do oxidante, um considerando o cloro (na sua forma líquida de hipoclorito de sódio) e um considerando o peróxido de hidrogênio conjugado com radiação ultravioleta. Adicionalmente foram considerados dois tempos de reação para avaliar o comportamento do tipo de tratamento ao longo do tempo, sendo feito coletas de água nos tempos de reação 3 horas e posteriormente 6 horas. Na Figura 2 é ilustrado esse processo.



**Figura 2: Metodologia para avaliação do desempenho dos tratamentos. Fonte: Autor.**

A matriz água bruta foi preparada por uma proporção 1:1 de água de torneira e água pluvial, sendo deixada em repouso por 30 dias em abrigo da luz. A dosagem do hipoclorito de sódio (NaClO), estoque 30%, deu-se a fim de se obter uma concentração de 10 mg/L, uma concentração comumente utilizada no tratamento de água superficial bruta (RODRIGUES, 2020; FAUSTINO, 2016; RODRIGUES, 2015). Já para a dosagem do peróxido de hidrogênio, estoque 50%, deu-se a fim de se obter uma concentração de 50 mg/L, como orientado pelo fabricante do produto (Maresias Química do Brasil). Os parâmetros analisados, bem como as técnicas utilizadas são observados na Tabela 1.



**Tabela 1: Parâmetros e métodos utilizados.**

PARÂMETRO	MÉTODO	UNIDADE
Cloro Residual Livre	SMWW 4500-CI G	mg/L
pH	SMWW 4500-H <sup>+</sup> B	-
Turbidez	SMWW 2130 B	NTU
Sólidos Totais Dissolvidos	SMWW 2510 B	mg/L
Alcalinidade Total	SMWW 2320 B	mg/L
Dureza Total	SMWW 2340 C	mg/L
Contagem de Bactérias Heterotróficas	SMWW 9215 A e B	UFC/mL
Pesquisa de <i>Candida albicans</i>	SMWW 9610 B	P/A em 100 mL
Pesquisa de Coliformes Totais	SMWW 9221 D	P/A em 100 mL
Pesquisa de Coliformes Termotolerantes	SMWW 9221 D, E e F	P/A em 100 mL
Pesquisa de <i>Staphylococcus aureus</i>	SMWW 9213 B	P/A em 100 mL
Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SMWW 9213 F	P/A em 100 mL

Legenda: (SMWW) - *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*

## RESULTADOS OBTIDOS

Na Tabela 2 e na Tabela 3 são apresentados os resultados, para os dois tempos de reação (3 horas e 6 horas) para os dois tipos de oxidantes: cloro e peróxido de hidrogênio conjugado com radiação ultravioleta, respectivamente.

**Tabela 2: Resultados obtidos da análise da água tratada com cloro, nos tempos de reação 3 horas e 6 horas.**

PARÂMETRO	Branco	Cloro 3h	Cloro 6h
Cloro Residual Livre (mg/L)	< LQ	1,3	0,6
pH	7,6	7,7	7,5
Turbidez (NTU)	1,0	2,3	2,6
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	52,7	78,6	79,5
Alcalinidade Total (mg/L)	23,0	24,0	24,0
Dureza Total (mg/L)	22,0	27,0	28,0
Contagem de Bactérias Heterotróficas (UFC/mL)	> 1000	23	24
Pesquisa de <i>Candida albicans</i> (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência
Pesquisa de Coliformes Totais (P/A em 100 mL)	Presença	Ausência	Ausência
Pesquisa de Coliformes Termotolerantes (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência
Pesquisa de <i>Staphylococcus aureus</i> (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência
Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência

Nota-se que os resultados do tratamento com o cloro apresentam valores de turbidez e sólidos totais dissolvidos (STD) maiores do que o branco, uma hipótese para esta ocorrência pode ser o fato do elevado tempo de recirculação, fazendo com que os coloides em suspensão fossem diluídos na amostra de água e a concentração de cloro não foi suficiente para esta oxidação. Ressalta-se que para a amostragem do branco, foi realizada uma agitação de 1 hora. Ressalta-se que mesmo com estes valores de ambos estão dentro do Valor Máximo Permitido de 5 NTU para turbidez e 1500 mg L<sup>-1</sup> para STD. Nota-se também que na água tratada houve remoção dos microorganismos, não havendo diferenças significativas entre 3 e 6 horas de reação, com uma remoção de cerca de 98% da contagem de bactérias heterotróficas.



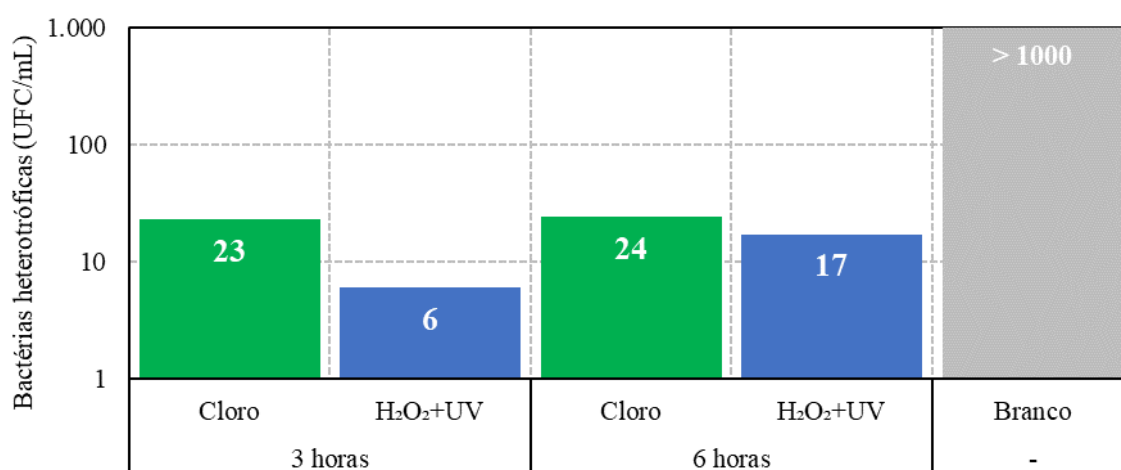
**Tabela 3: Resultados obtidos da análise da água tratada com peróxido de hidrogênio conjugado com radiação ultravioleta, nos tempos de reação 3 horas e 6 horas.**

PARÂMETRO	Branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV 3h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV 6h
Cloro Residual Livre (mg/L)	< LQ	< LQ	< LQ
pH	7,6	7,4	7,5
Turbidez (NTU)	1,0	< LQ	2,6
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	52,7	55,1	56,4
Alcalinidade Total (mg/L)	23,0	18,0	17,0
Dureza Total (mg/L)	22,0	27,0	28,0
Contagem de Bactérias Heterotróficas (UFC/mL)	> 1000	6	17
Pesquisa de <i>Candida albicans</i> (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência
Pesquisa de Coliformes Totais (P/A em 100 mL)	Presença	Ausência	Ausência
Pesquisa de Coliformes Termotolerantes (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência
Pesquisa de <i>Staphylococcus aureus</i> (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência
Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (P/A em 100 mL)	Ausência	Ausência	Ausência

Nota-se que, assim como para o cloro, os resultados do tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV apresentam valores de turbidez e STD maiores do que o branco, mantendo-se a mesma hipótese e ambos dentro do Valor Máximo Permitido de 5 NTU para turbidez e 1500 mg L<sup>-1</sup> para STD. Analisando-se os resultados microbiológicos, nota-se que para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV há uma tendência de aumento da contagem de bactérias heterotróficas ao longo do tempo, já que esse sistema realiza desinfecção por meio do contato da água com a lâmpada UV, logo não possui residual desinfetante.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para a discussão dos resultados obtidos, foi realizada a comparação dos dois tipos de tratamento (cloro e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV), considerando o mesmo tempo de reação. Desta forma, analisando-se os resultados microbiológicos, nota-se que no branco houve apenas a detecção da contagem de bactérias heterotróficas e a presença de coliformes totais, sendo que para todos os tratamentos não foi identificado presença de coliformes. Desta forma, na Figura 3 são apresentados os resultados de contagem bactérias heterotróficas.

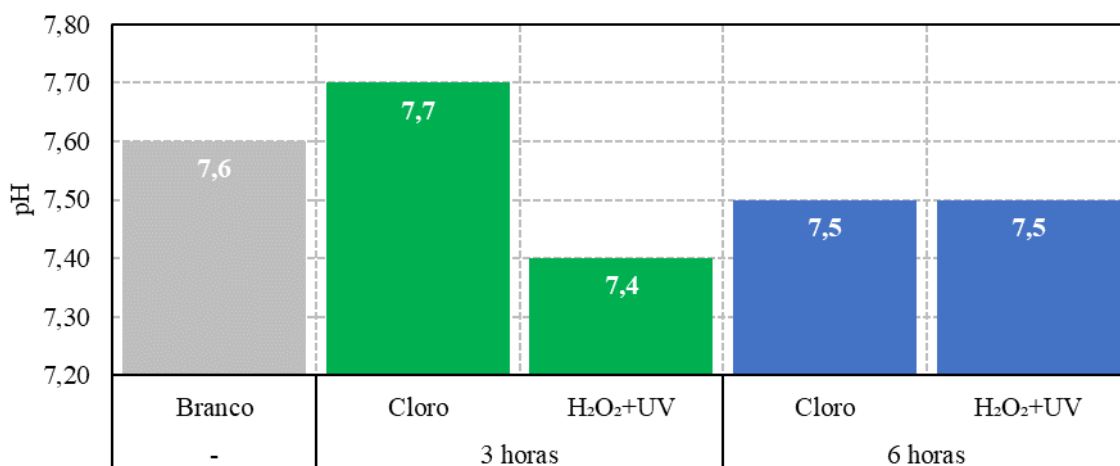


**Figura 3: Comparação dos resultados microbiológicos.**

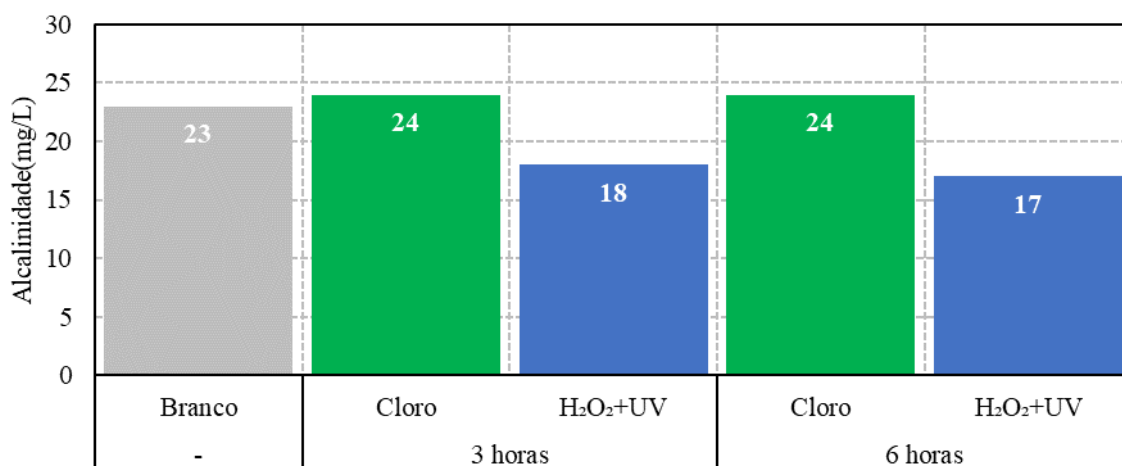
Nota-se que o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV foi mais eficiente para a inativação de bactérias heterotróficas, tanto para o tempo de reação de 3 horas quanto para o de 6 horas. Porém ressalta-se que o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV pode não ser tão eficiente em tempo de contato maiores, visto que não provê de residual, já que a desinfecção é realizada preferencialmente através da radiação da luz ultravioleta, ou seja, os microorganismos são inativados somente quando passam pela lâmpada.

Com relação aos resultados físico-químicos, foi identificado cloro livre residual apenas nas amostras as quais foram tratadas com cloro, como mostrado na Tabela 2. A faixa de cloro residual livre em água para balneabilidade deve permanecer entre 0,8-3,0 mg/L, neste caso após 6 horas de reação o cloro já estava fora do padrão estabelecido na norma ABNT NBR N° 10818:2016.

O pH manteve-se dentro da faixa de 7,2-7,8, sendo observado uma estabilidade do pH após 6 horas de reação para os dois tipos de tratamento, como observado na Figura 4. Ademais, a partir da análise dos resultados de alcalinidade, é possível discutir que a dosagem de peróxido de hidrogênio reduziu levemente a alcalinidade da água bruta, como observado na Figura 5



**Figura 4: Comparação dos resultados de pH.**



**Figura 5: Comparação dos resultados de alcalinidade.**

Para os resultados que fazem correlação com a matéria orgânica da água, como turbidez e STD, estes apresentam valores maiores do que o branco que, como supracitado, a hipótese para esta ocorrência pode ser o fato do elevado tempo de recirculação, fazendo com que os coloides em suspensão fossem diluídos na amostra de água e a concentração de cloro e peróxido de hidrogênio não foi suficiente para a oxidação destes compostos. Ademais, ambos estão dentro do Valor Máximo Permitido de 5 NTU para turbidez e 1500 mg L<sup>-1</sup> para STD. Ressalta-se ainda que, mesmo com valores superiores ao branco, o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV foi mais eficiente na oxidação dos STD. Na Figura 6 e na Figura 7 são apresentados os resultados comparativos para turbidez e STD, respectivamente.

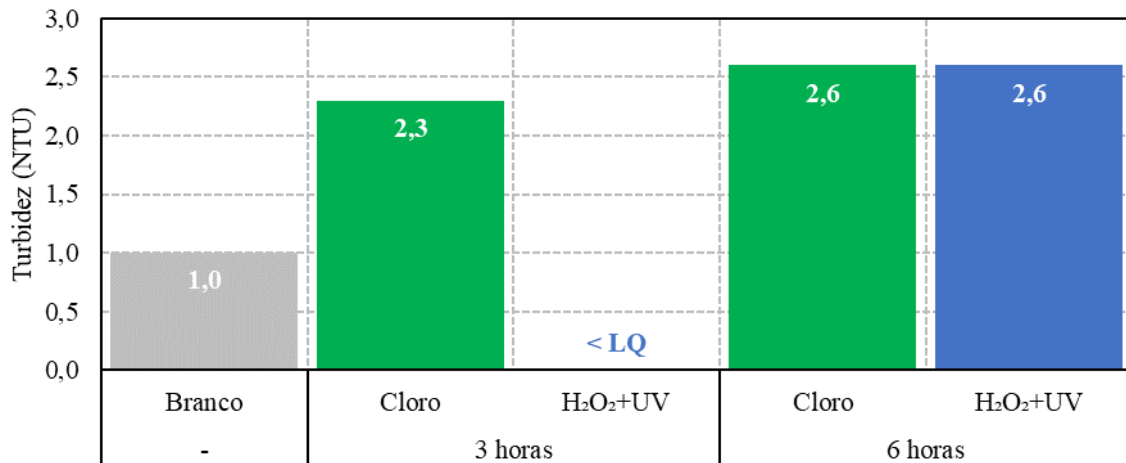


Figura 6: Comparação dos resultados de turbidez.

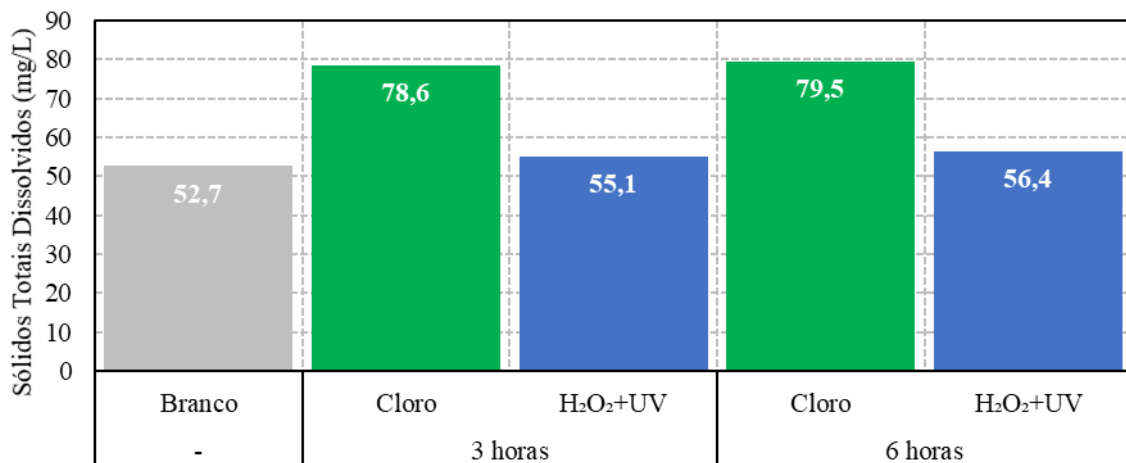


Figura 7: Comparação dos resultados de Sólidos Totais Dissolvidos.

Com relação aos resultados de dureza, observa-se que independente do tipo de tratamento, já que ambos foram o mesmo valor nos dois tempos de reação, um aumento ao longo do tempo, como mostrado na Figura 8.

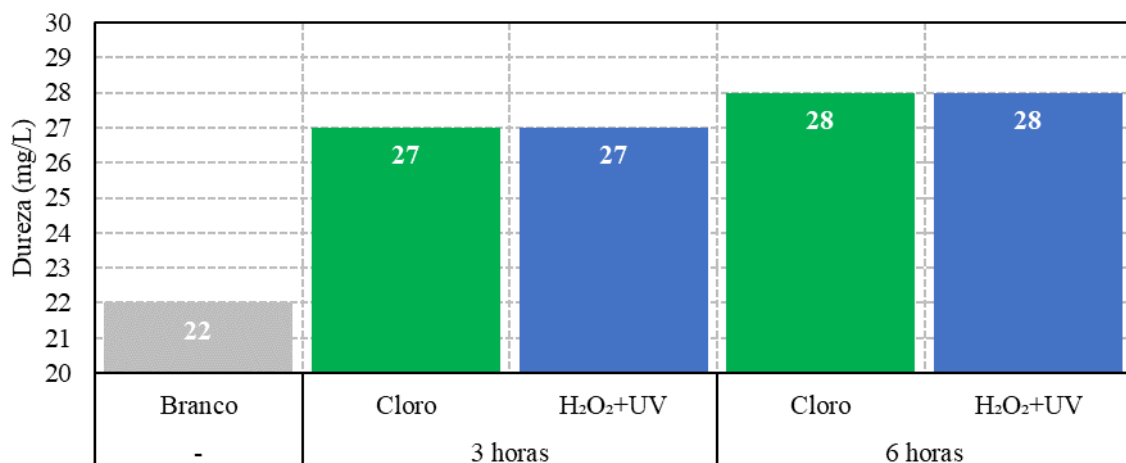


Figura 8: Comparação dos resultados de Dureza.

## CONCLUSÕES

O processo oxidativo avançado, por meio da conjugação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ( $H_2O_2+UV$ ) mostrou ser uma tecnologia promissora em comparação ao cloro, principalmente na oxidação de STD, que foi 30% mais eficiente que o cloro em 3 horas de reação e 29% mais eficiente em 6 horas. Na inativação de bactérias heterotróficas para ambos oxidantes, foi mais eficiente em 3 horas de reação, sendo que o cloro removeu 97,7% de bactérias e o  $H_2O_2+UV$  removeu 99,4%. O único inconveniente deste POA é não prover residual de desinfetante, o que pode ser desfavorável em longos períodos sem tratamento. Como recomendação para trabalhos futuros, é possível analisar os subprodutos do processo de desinfecção (SPDs), como os trihalometanos e ácidos haloacéticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Volume 1 São Carlos - SP: RiMa Editora, 2005.
2. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Volume 2 São Carlos - SP: RiMa Editora, 2005.
3. FAUSTINO, N. C. *Alternativas de pré-oxidação  $ClO_2/H_2O_2/NaClO$  combinadas com ultrassom para minimização de subprodutos em águas superficiais*. 2016. Universidade Estadual de Campinas, 2016.
4. LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. 3a. ed. Campinas - SP: Ed. Átomo, 2008.
5. MAGNUSON, Matthew L et al. Effect of UV irradiation on organic matter extracted from treated Ohio River water studied through the use of electrospray mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, ACS Publications, v. 36, n. 23, p. 5252–5260, 2002
6. RODRIGUES, E. A. de M. *Avaliação de alternativas de pré-oxidação com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio em Estação de Tratamento de Água com dois mananciais de captação: ribeirão Pinhal e rio Jaguari*. 2015. 67 f. Universidade Estadual de Campinas, 2015
7. RODRIGUES, E. A. de M. *estudo de diferentes oxidantes em tratamento de água superficial aplicando ultrassom: determinação de subprodutos via cromatografia gasosa*. Universidade Estadual de Campinas, 2020
8. SHAH, Amisha D. et al. Impact of UV Disinfection Combined with Chlorination/Chloramination on the Formation of Halonitromethanes and Haloacetonitriles in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 8, p. 3657–3664, 2011. PMID: 21417331. DOI: 10.1021/es104240v