

CIEA

Congresso Internacional de Engenharia Ambiental
&

10ª REA

Reunião de Estudos Ambientais

ANAIS

Artigos Completos

- VOLUME 5 -

**Fontes de Energias Renováveis e
Novas Possibilidades de Aplicação**

&

Sistemas Sustentáveis e Aplicação Prática

&

Sistemas de Tratamento de Efluentes Líquidos e Inovação



Organizadores

Cristiano Poletto

Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Guilherme Fernandes Marques

José Gilberto Dalfré Filho

**ANAIS do Congresso Internacional de
Engenharia Ambiental & 10ª Reunião de
Estudos Ambientais
Artigos Completos**

- VOLUME 5 -

**Fontes de Energias Renováveis e
Novas Possibilidades de Aplicação**

&

Sistemas Sustentáveis e Aplicação Prática

&

**Sistemas de Tratamento de Efluentes Líquidos e
Inovação**



Gráfica & Editora

Toledo – PR

2020

Copyright © 2020, by Editora GFM.

Direitos Reservados em 2020 por **Editora GFM.**

Editoração: Cristiano Poletto

Organização Geral da Obra: Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Guilherme Fernandes Marques; José Gilberto Dalfré Filho

Diagramação: Juliane Fagotti

Revisão Geral: Espaço Histórico e Ambiental

Capa: Eventos Consulting Design Informática

CIP-Brasil. Catalogação na Fonte

Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Guilherme Fernandes Marques; José Gilberto Dalfré Filho (Organizadores)

ANAIS do Congresso Internacional de Engenharia Ambiental & 10ª Reunião de Estudos Ambientais – Artigos Completos – Volume 5 – Fontes de Energias Renováveis e Novas Possibilidades de Aplicação & Sistemas Sustentáveis e Aplicação Prática & Sistemas de Tratamento de Efluentes Líquidos e Inovação / Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Guilherme Fernandes Marques; José Gilberto Dalfré Filho (Organizadores) – Porto Alegre, RS: Editora GFM, 2020.

817p.: il.;

ISBN 978-65-87570-06-8

CDU 502.3/.7

É AUTORIZADA a livre reprodução, total ou parcial, por quaisquer meios, sem autorização por escrito da Editora ou dos Organizadores.



REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL EM ÁGUAS USANDO CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (CH-H₂O₂)

| ID 15894 |

**1Thiago Vinicius Ribeiro Soeira, 2Matheus Neves de Araujo, 3Cristiano Poletto, 4Elias Gabriel
Fernandes de Rezende, 5Otávio Augusto Puglieri Cappa, 6Deusmaque Carneiro Ferreira, 7Vinicius
Carvalho Rocha, 8Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves**

*1Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail: tvribeiro88@hotmail.com; 2Universidade Federal
do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail: matheusnevesaraujo1@gmail.com; 3Universidade Federal do Rio Grande
do Sul (UFRGS), e-mail: cristiano.poletto@ufrgs; 4Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail:
eliasgrf@yahoo.com.br; 5Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail:
otavio.puglieri@gmail.com; 6Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail:
deusmaque@hotmail.com; 7Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail:
viambiental2005@gmail.com; 8Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), e-mail:
julio.goncalves@uftm.edu.br*

| RESUMO |

A presença de matéria orgânica natural (MON) em águas não apresenta riscos diretos relacionados ao seu contato com o organismo humano e nem mesmo ao meio ambiente. Entretanto, pode-se verificar nos diversos bancos de dados científicos que sua presença em conjunto a outros poluentes, como p.ex. metais e compostos agroquímicos, acarreta inúmeros problemas e danos à saúde humana e ao meio ambiente. A cavitação hidrodinâmica (CH) vem sendo utilizada desde o início do século XXI como um processo capaz de realizar o tratamento de águas a partir da degradação de poluentes e patógenos, e vem sendo efetiva quando aliada à agentes químicos para configurar um processo oxidativo avançado (POA). Contudo, nota-se lacunas de informações sobre a utilização deste processo para remoção de MON em águas, o que torna esta lacuna o principal objetivo deste trabalho. Para tanto, um sistema de cavitação hidrodinâmica foi utilizado para avaliar o potencial de remoção MON. Para este estudo foi utilizado peróxido de hidrogênio (H₂O₂) PA 50% m/m como POA. Os experimentos foram realizados em um sistema de cavitação hidrodinâmica em laboratório com volume de 9 litros. A MON é representada por uma matriz de ácido húmico (AH) sintética. A concentração das soluções húmicas foi fixada a 100 ppm. No total foram realizados 16 experimentos, cada experimento foi caracterizado pelo par: pH (2,6; 3,0; 3,5; e 5,5) e peróxido de hidrogênio (0; 1; 15 e 30 mL). Os resultados mostram uma boa eficiência de remoção para faixas de pH mais ácidas (34-36% para pH entre 2,6-3,0 e 15 mL de peróxido de hidrogênio). Este resultado indica a existência de um ponto ótimo de dosagem de peróxido de hidrogênio combinado a cavitação hidrodinâmica para a oxidação das substâncias húmicas. Estudos de decantação, por um período de 24 horas, também foram realizados. Os resultados mostram uma elevada eficiência de remoção para faixas de pH mais ácidas (aproximadamente 90% para pH entre 2,6 - 3,0) a partir dos 3 primeiros minutos de tratamento. Isso pode ser explicado pelo fato de que, em soluções ácidas, a cavitação hidrodinâmica consegue romper estruturas moleculares suspensas no meio líquido, favorecendo a decantação. Este estudo mostrou que a cavitação hidrodinâmica aliada a peróxido de hidrogênio é capaz de remover MON presentes em águas e que o controle do pH é fator crucial para garantia da ótima eficiência de remoção.

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado; placa de orifício; cavitação hidrodinâmica.



| INTRODUÇÃO |

Uma variedade de compostos químicos é apresentada na Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (legislação brasileira vigente responsável por apresentar os parâmetros padrões de potabilidade de águas que representam risco a saúde humana e seus valores máximos permitidos). Entre esses parâmetros, está a classe dos compostos químicos orgânicos, majoritariamente oriundos de atividades antrópicas.

Um importante componente das águas naturais é parametrizado de forma indireta pela legislação através dos chamados subprodutos da desinfecção (SPD). Essa classe de poluentes, gerados a partir da reação entre agentes químicos utilizados na desinfecção de águas em estações de tratamento e uma classe de substâncias denominada de matéria orgânica natural (MON), pode causar sérios distúrbios à saúde humana. Sendo assim, evitar mecanismos de formação dessas espécies são de extremo interesse para a manutenção da saúde humana e do meio ambiente (FILHO e SAKAGUTI, 2008; SILVA e MELO, 2015). Adicionalmente, Lopes Silva et al. (2020) mostraram também que a MON, além de possibilitar a formação de SPDs, pode reduzir a capacidade de autodepuração dos corpos d'água, uma vez que as moléculas de MON formam um filme na interface ar-água que dificulta a transferência de oxigênio para o corpo d'água.

A MON presente nas águas naturais, em especial as águas doces superficiais de elevada turbidez, é constituída por uma variedade de compostos químicos orgânicos que apresentam diversos grupamentos funcionais e diferentes pesos moleculares, o que possibilita caracterizar três frações: hidrofóbicas, hidrofílicas e transfílicas. A fração hidrofóbica é composta por substâncias de elevado peso molecular que apresentam, majoritariamente, carbono aromático que configura estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas. Além de constituir a maior fração da MON presente em ambientes aquáticos, a fração hidrofóbica corresponde por aproximadamente 50% do carbono orgânico dissolvido (COD) nas águas naturais. A fração hidrofílica, composta por substâncias de menor peso molecular que apresentam carbonos alifáticos e constituintes nitrogenados, como por exemplo, carboidratos, proteínas, açúcares e aminoácidos, são responsáveis por uma faixa de 25% a 40% do COD presente nas águas naturais. Por fim, a parcela transfílica é composta por moléculas de peso molecular intermediário entre as frações hidrofóbicas e hidrofílicas, além de representar cerca de 25% do COD presente nos recursos hídricos (CHOI, 2003; ŚWIETLIK et al., 2004; THURMAN, 1985).

A parcela hidrofóbica da MON é denominada como substâncias húmicas (SH), representadas por macromoléculas complexas responsáveis por conter cerca de 50% de todo carbono do planeta (JONES; BRYAN, 1998). As SH, além de representarem a maior fração da MON no meio ambiente, são



responsáveis por 70-80% do carbono orgânico total (COT) nos solos e 60-90% de todo o COD nas águas naturais, de acordo com Choi (2003). A divergência de COD em águas naturais apresentadas por Choi (2003) e Thurman (1985) pode ser explicada pela variação sazonal climática dos ambientais que influenciam diretamente nas concentrações destas substâncias nos ecossistemas aquáticos (LIN, 2000).

A maneira mais eficiente de evitar a formação de SPDs em águas de abastecimento é através da remoção eficiente da matéria orgânica natural. Processos consolidados como o ciclo completo e os alternativos, também baseados em coagulação e filtração, mostram-se eficientes para remoção de frações da matéria orgânica natural (MON). Entretanto, devido aos elevados custos de implementação e operação de estações de ciclo completo para comunidades de médio e pequeno porte e a escassez de mão de obra e recursos na utilização dos métodos alternativos consolidados, a busca por novas tecnologias de tratamento são de suma relevância para o contexto que engloba a manutenção da saúde humana e processos eficazes e menos onerosos (DI BERNARDO; PAZ, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POAs) estão sendo amplamente estudados para tal finalidade. Sanly et al. (2007) obtiveram eficiência máxima de remoção de DOC de 33% para uma matriz de AH sintético. Eles utilizaram UV_{254}/H_2O_2 durante uma hora de tratamento. Outros trabalhos, utilizando matrizes de AH sintético, apresentam remoções de DOC ou TOC mais elevadas, p.ex.: 80% de remoção de DOC para 150 min de tratamento utilizando TiO_2/UVA_{365} (LIU et al., 2008); 93-98% de remoção de COT utilizando TiO_2 nanotube/LP UV associado à filtração por membranas (ZHANG et al. 2009); 80% de remoção de COT após 15 horas de tratamento utilizando Reagente Fenton/UV (KATSUMATA et al. 2008); 78% de remoção de COT utilizando H_2O_2/O_3 para um tempo de tratamento de 20 minutos (ALSHEYAB; MUÑOZ, 2006).

Uma alternativa que tem se mostrado eficiente para remoção de poluentes em águas é a cavitação hidrodinâmica (CH) (BATISTA; ANHÊ; GONÇALVES, 2017; ALVES et al., 2019; MACHADO et al., 2020). Ela é gerada pela passagem de um líquido através de uma restrição física (câmara de cavitação), tais como uma placa de orifício e um Venturi. Quando a pressão na restrição cai abaixo da pressão de vapor do líquido, microbolhas são geradas e, posteriormente, implodidas quando a pressão do líquido é recuperada, a jusante da restrição. De modo geral, a cavitação hidrodinâmica pode ser compreendida como um fenômeno de formação, crescimento e implosão (colapso) de microbolhas de vapor (cavidades) em um meio líquido (RAJORIYA et al., 2018). Este fenômeno ocorre em um pequeno intervalo de tempo e libera grande quantidade de energia, gerando pontos quentes (1,000 a 10,000 K) e regiões de elevadas pressões, entre 10 e 500 MPa (GOGATE; KABADI, 2009). Além das alterações físicas, Gagol et al. (2018) consideram que, durante o fenômeno cavitacional, dois processos oxidativos fundamentais para a degradação dos poluentes podem ser



gerados: a decomposição direta do poluente por pirólise e a decomposição por pirólise da molécula de água, produzindo espécies químicas com elevado potencial redox, as quais subsequentemente reagem com as moléculas do poluente.

A eficiência de remoção de poluentes, por meio da cavitação hidrodinâmica, pode ser melhorada com o uso de agentes oxidantes tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3).

Apesar do oxidante ser um componente importante do tratamento com cavitação hidrodinâmica, uma dosagem ótima deste composto deve ser definida experimentalmente, dependendo do tipo de dispositivo e poluente a ser tratado, uma vez que a falta ou o excesso pode resultar em significativas perdas de eficiência no tratamento. O excesso de peróxido pode gerar reações secundárias que formam radicais com potencial de degradação inferior (RAUT-JADHAV et al., 2016; BAGAL, M.V., GOGATE, 2013; PATIL, BOTE e GOGATE, 2014).

Outro fator que influencia na eficiência de remoção de poluentes é a geometria da câmara de cavitação. Alves et al. (2019) mostraram que a câmara Venturi possui maior eficiência em remover sacarose do que placas de orifícios. Por outro lado, eles mostraram também que o Venturi pode produzir nuvens de cavitação, em determinadas condições de pressão. As nuvens de cavitação reduzem a intensidade de colapso das cavidades e, conseqüentemente, a eficiência de remoção de poluentes.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de remoção de MON usando cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio. Para tanto, é utilizada uma câmara de cavitação hidrodinâmica inédita representada por uma placa de orifício com três espessuras diferentes, construída para evitar a existência de nuvens de cavitação. Os objetivos adicionais são: 1. Avaliar a influência do pH na eficiência de remoção de MON; 2. Avaliar a influência da proporção de peróxido de hidrogênio; 3. Avaliar a influência de remoção de MON adicionando um novo processo ao sistema de tratamento: a decantação.

| MATERIAL E MÉTODOS |

Características do sistema de cavitação hidrodinâmica

O desenho esquemático do aparato experimental usado neste estudo é mostrado na Figura 1. O sistema foi construído em circuito fechado e é constituído de um tanque de alimentação (com volume de 9 L); um sistema de bombeamento em série composto por duas bombas: uma bomba periférica “G1” de 1 cv de potência (KSB® Hydrobloc, modelo P1000) e outra bomba centrífuga “G2”



de 1.5 cv de potência (THEBE THA-16 Al); válvulas de controle “E”; manômetro digital “I”; wattímetro “F”; câmara de cavitação; tubulações e conexões. A câmara de cavitação é composta por uma placa de 3 espessuras (1 mm, 8 mm, e 15 mm) e 9 orifícios de 1 mm de diâmetro cada. Essa placa foi dimensionada com o objetivo de distribuir melhor as cavidades na câmara de cativação hidrodinâmica, minimizando a existência de nuvens de cavitação.

As temperaturas dos experimentos foram controladas com uso de um trocador de calor composto de tubulação de cobre e bomba para recirculação de água fria. A temperatura média girou em torno de 35°C. A vazão do escoamento foi controlada pela válvula “E” e medida com uso de placa de orifício “C” devidamente calibrada (coeficiente de vazão $C_d = 0,70$).

O desempenho da câmara de cavitação em remover MON foi analisado considerando uma pressão de entrada P1 de 7,3 bar. Com essa pressão, as seguintes características hidráulicas são atingidas: P2 = 0,143 bar, vazão do escoamento = 0,176 L s⁻¹, e velocidade do escoamento nos orifícios = 24,84 m s⁻¹.

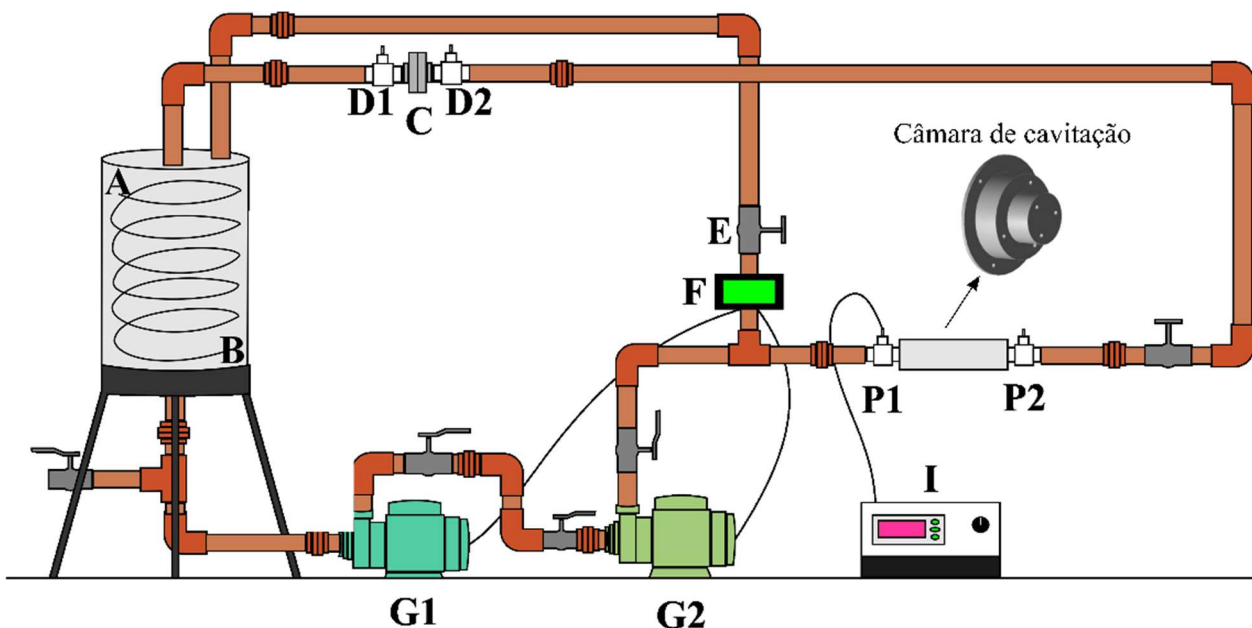


Figura 1: Desenho esquemático do aparato experimental. P1 e P2 são as pressões de entrada e saída da câmara de cavitação; G1 e G2 são as bombas em série; I é o manômetro digital; F é o wattímetro; C é a placa de orifício para medida da vazão; D1 e D2 são as tomadas de pressão para medida da vazão; E é a válvula de controle da vazão; A e B são a entrada e a saída do trocador de calor



Preparo das amostras

Visando simular uma água natural contendo uma quantidade significativa de MON, uma solução de ácido húmico sintético (Sigma-Aldrich) foi produzida e utilizada como substrato a ser tratado pelo aparato de cavitação hidrodinâmica.

Foram preparados 200 L de solução de ácido húmico sintético a uma concentração de 100 ppm. As amostras de 9 L foram filtradas em papel filtro com o intuito de eliminar possíveis sólidos e garantir uma maior homogeneização, e seus valores de pH foram corrigidos através da adição de ácido clorídrico PA, de acordo com a necessidade de cada experimentação proposta. Por fim as amostras foram condicionadas em galões previamente limpos para posterior utilização.

Projeto experimental e métodos de análise

O sistema de cavitação hidrodinâmica foi operado em batelada por um período de 15 minutos. Durante o tempo de tratamento adotado, alíquotas de aproximadamente 50 mL foram retiradas em intervalos de tempo de 3 minutos (0', 3', 6', 9', 12' e 15'). Um total de 20 experimentos foram realizados em consequência da variação dos valores de pH das amostras e volume de peróxido utilizados. Os valores de pH avaliados foram: 2,6; 3,0; 3,5; e 5,5, e, para cada um desses valores foram realizados ensaios com adição dos seguintes volumes de peróxido de hidrogênio PA 50% (m/m): 0 mL; 1 mL; 15 mL e 30 mL. Vale ressaltar que a adição do peróxido de hidrogênio ocorreu diretamente no reservatório do aparato cavitacional, previamente ao início de cada experimento.

Após o tratamento, 15 mL da solução eram retirados, de cada uma das alíquotas, e encaminhadas para análise de carbono orgânico total (COT), a qual era realizada usando o equipamento Shimadzu TOC-5000 APC. Por meio desta análise foi possível determinar a eficiência de remoção de MON devido à oxidação da matriz de ácido húmico pelo fenômeno de cavitação hidrodinâmica. Os 35 mL restantes foram colocados em repouso, por um período de 24 horas, de modo que o fenômeno de decantação fosse propiciado. Após esse período, 15 mL do líquido sobrenadante eram retirados e novamente encaminhados para análise de COT. Dessa forma foi possível quantificar a remoção total de MON, resultado do fenômeno de oxidação e decantação. Os cálculos utilizados para determinação da eficiência de remoção somente do fenômeno de cavitação hidrodinâmica e do fenômeno de decantação associado à cavitação são apresentados nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$RO_i = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$



Em que:

RO_i é a eficiência de remoção de COT (MON) devido ao fenômeno de cavitação hidrodinâmica (oxidação);

C_0 é concentração inicial de COT da amostra bruta; e

C_i é a concentração de COT da amostra no tempo i .

$$RT_i = \left(\frac{C_0 - C_{24Di}}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que:

RT_i é a eficiência de remoção de COT (MON) devido ao fenômeno de cavitação hidrodinâmica aliado ao fenômeno de decantação;

C_0 é concentração inicial de COT da amostra bruta; e

C_{24Di} é a concentração de COT da amostra após 24 horas de repouso em decantação de acordo com seu respectivo tempo de tratamento i pelo processo de cavitação hidrodinâmica.

| RESULTADOS E DISCUSSÃO |

Remoção de MON via cavitação hidrodinâmica

A Figura 2 apresenta os resultados da porcentagem de redução de MON, para os diferentes volumes de peróxido de hidrogênio e pH analisados. Nota-se que a cavitação hidrodinâmica foi capaz de degradar frações da matriz de ácido húmico e que a variável pH possui forte influência nesse processo. As faixas mais ácidas de pH apresentaram as melhores eficiências de remoção de COT da matriz de AH, e conforme os valores de pH aumentaram, as eficiências diminuíram gradativamente. Esses resultados corroboram com os estudos apresentados por (GAGOL et al., 2018; RAUT-JADHAV et al., 2013; GOGATE e BHOSALE, 2013). A estabilidade do precursor do radical hidroxila, o peróxido de hidrogênio, é garantida em meios de elevada acidez, enquanto em meios mais básicos este reagente torna-se instável, o que corrobora com o efeito visualizado na Figura 2.

A eficiência máxima (36,48%) foi obtida para a amostra de pH 3,0 e dosagem de peróxido de 15 mL, em um tempo de tratamento de 15 min. Nota-se que, para as faixas de pH 2,6 e 3,0, há um tendência de aumento de eficiência com o tempo, indicando que a remoção aumentaria caso o tempo de tratamento fosse superior a 15 min. As amostras em pH 3,5 também sugerem uma possível



continuidade na remoção de MON. Entretanto, observa-se uma redução considerável na taxa de aumento. Já as amostras para valores de 5,5 demonstram uma faixa de estabilidade nas eficiências de remoção após 3 minutos de tratamento, o que indica uma possível estagnação na degradação da matriz de AH, caso os experimentos ultrapassem o tempo máximo do protocolo adotado.

Embora o peróxido de hidrogênio mostrou-se essencial na remoção de MON, a dosagem ótima (15 mL, para valores de pH 2,6 e 3,0) não coincidiu com o maior volume utilizado (30 mL). Isso ocorre pelo fato que o excesso de peróxido pode gerar reações secundárias capazes de formar radicais com menor potencial de degradação (RAUT-JADHAV et al., 2016; PATIL et al., 2014; BAGAL; GOGATE, 2013 e MACHADO et al., 2020). Este é um ponto positivo do tratamento, uma vez que é possível realizar a degradação utilizando baixas concentrações de peróxido de hidrogênio e, consequentemente, reduzir os custos com oxidantes.

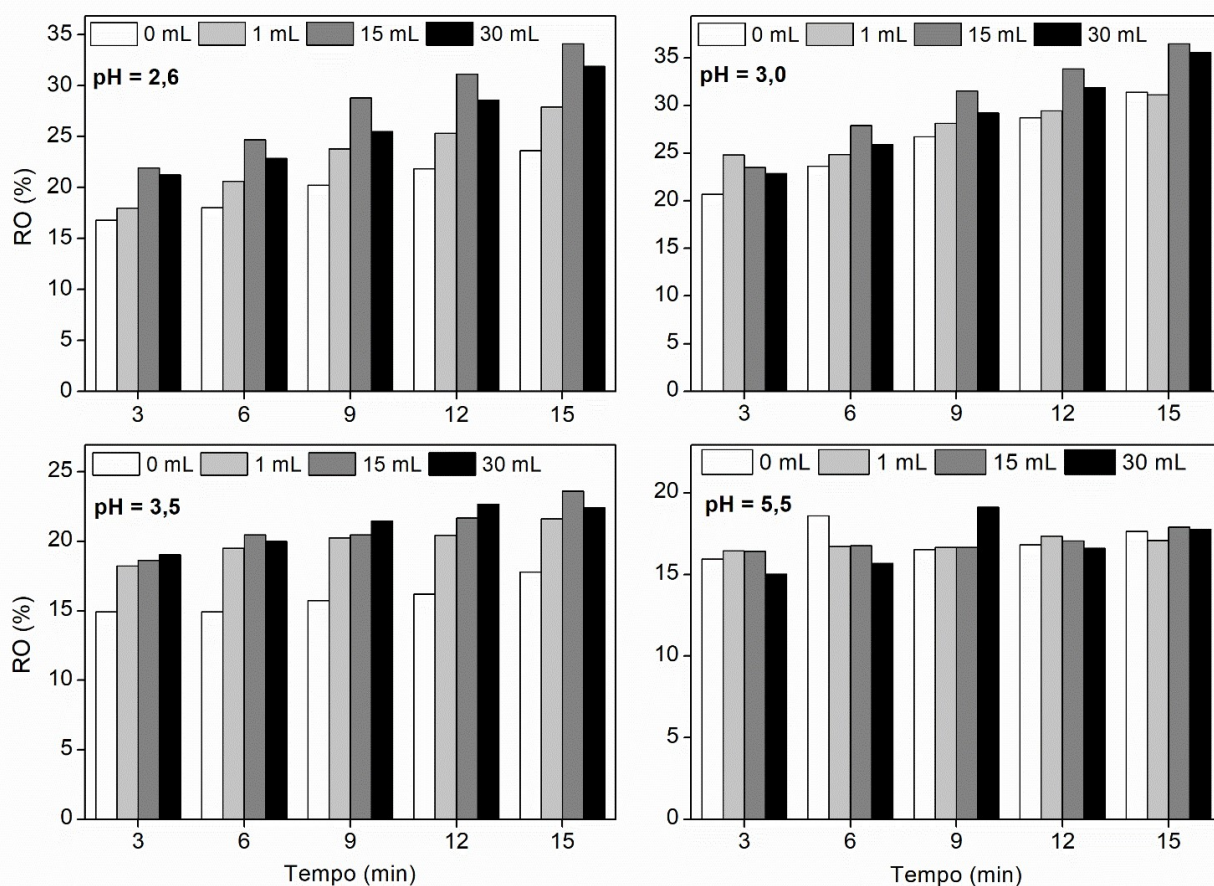


Figura 2: Eficiência de remoção de MON devido ao fenômeno de cavitação hidrodinâmica, para diferentes valores de pH e volume de peróxido



Avaliação do efeito sinérgico entre cavitação hidrodinâmica (CH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Para avaliar o efeito sinérgico ($CH + H_2O_2$), realizou-se - em um agitador magnético, com volume de 1 L e velocidade de rotação de 250 rpm - um experimento utilizando apenas peróxido de hidrogênio (pH = 3,0 e $H_2O_2 = 1,67$ mL). A solução tratada continuou a mesma (ácido húmico sintético a uma concentração de 100 ppm). Os resultados de remoção de MON, deste experimento, foram comparados aos resultados, para eficiência máxima (pH = 3,0 e $H_2O_2 = 1,67$ mL/ Litro de solução), obtidos usando cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio. A comparação é mostrada na Figura 3.

Nota-se que o efeito isolado do peróxido de hidrogênio produziu baixa porcentagem de remoção de MON. O valor máximo foi de 2,18%, após 15 min de tratamento. Enquanto, a eficiência do efeito sinérgico ($CH + H_2O_2$) alcançou 36,48%, um aumento de 16 vezes. Esse resultado pode ser explicado pelo fato que a combinação entre CH e H_2O_2 gera mais espécie reativas, reduz a resistência de transferência de massa, e aumenta a geração de turbulência (RAUT-JADHAV et al. 2013). Outros autores também registraram aumento na degradação de poluentes quando CH foi combinada com H_2O_2 (ALVES et al., 2019; JOSHI e GOGATE, 2019; SAXENA et al., 2018; MACHADO et al., 2020).

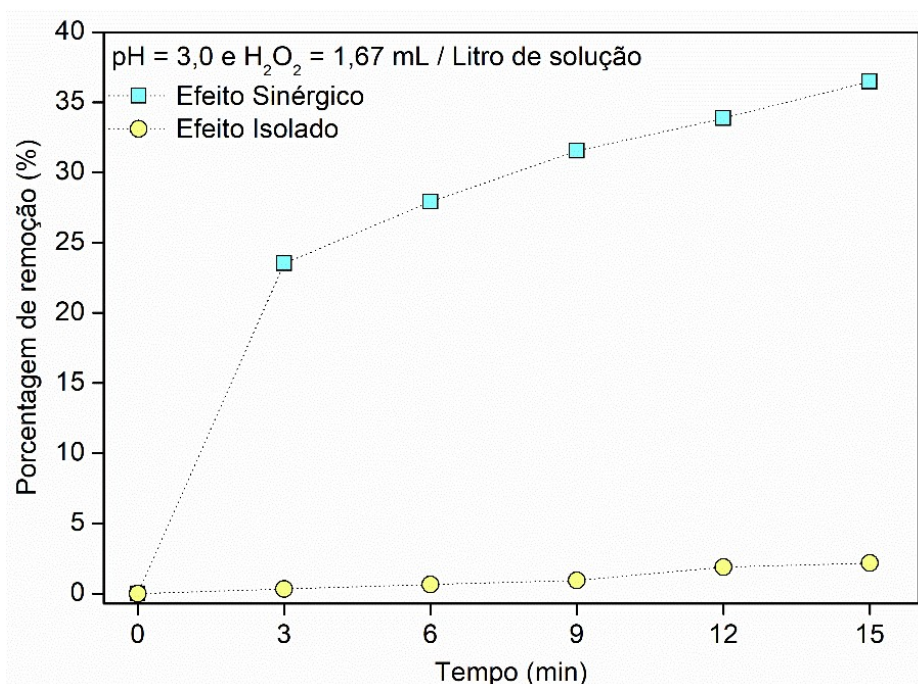


Figura 3: Comparativo entre efeito isolado para o peróxido de hidrogênio e efeito sinérgico entre cavitação e peróxido de hidrogênio para remoção de MON



Remoção de MON via cavitação hidrodinâmica aliada à decantação

A Figura 4 mostra os resultados de remoção de MON obtidos após a decantação das amostras, anteriormente submetidas ao fenômeno de cavitação hidrodinâmica.

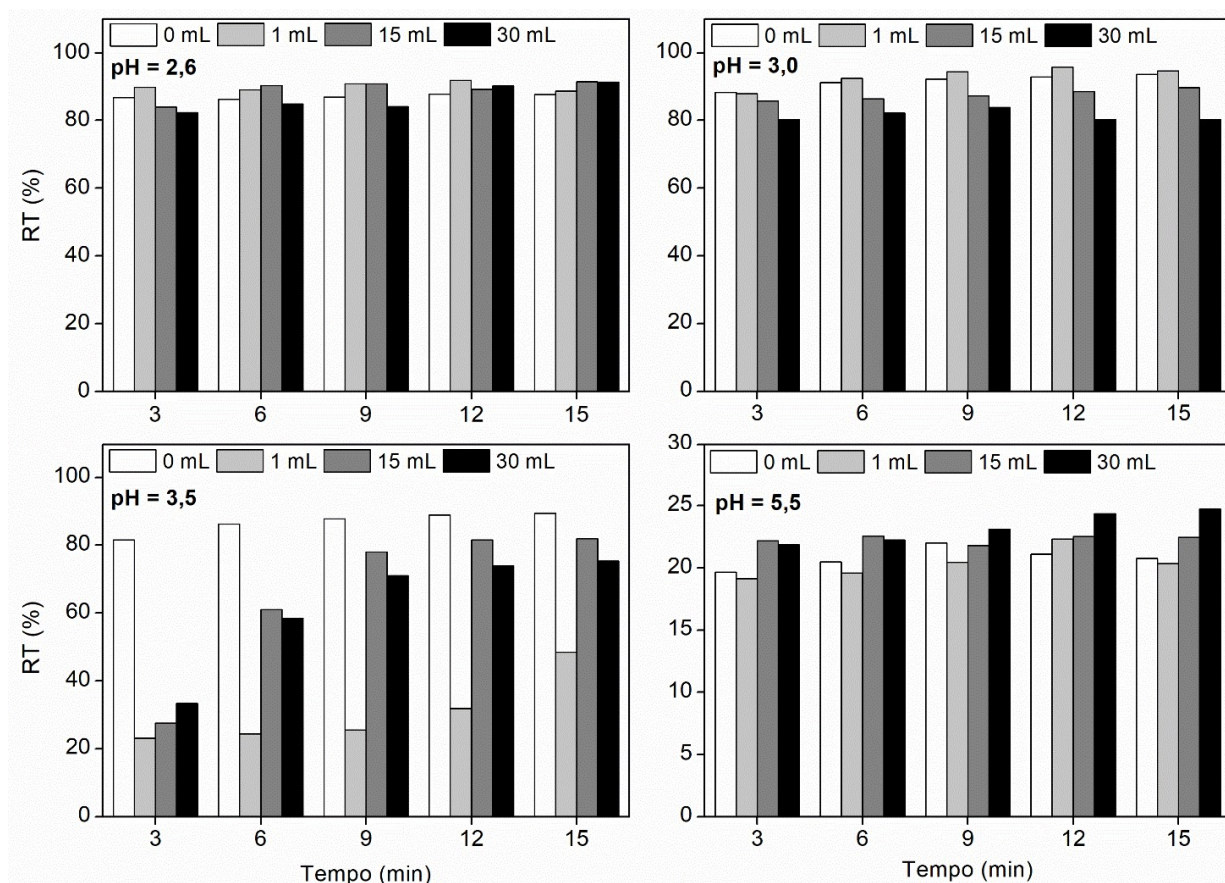


Figura 4: Eficiência de remoção de MON devido ao fenômeno de cavitação hidrodinâmica e decantação, para diferentes valores de pH e volume de peróxido

Observa-se que a eficiência do sistema é aumentada quando a sistema de cavitação é aliado ao fenômeno de decantação. Novamente é notável a influência da variável pH: as faixas mais ácidas de pH (2,6 e 3,0) produziram as maiores eficiências.

Para as amostras de pH 2,6, as eficiências de remoção variaram de 82,33% (30 mL de peróxido de hidrogênio) à 89,77% (1 mL de peróxido de hidrogênio), para apenas 3 minutos de tratamento. Enquanto em 15 minutos de tratamento, as eficiências oscilaram entre 87,71% (0 mL de peróxido de hidrogênio) à 91,42% (15 mL de peróxido de hidrogênio). Tal fato sugere a hipótese de que se pode obter eficiências de remoção elevadas em apenas 3 minutos de exposição das amostras.



As amostras de pH 3,0 apresentaram valores de eficiência de remoção de MON mais elevados quando comparados às amostras de pH 2,6, com exceção do ensaio no qual foi utilizado 30 mL de peróxido de hidrogênio. Em 3 minutos de tratamento, as eficiências de remoção de MON oscilaram entre 80,29% (30 mL de peróxido de hidrogênio) à 88,32% (0 mL de peróxido de hidrogênio). Enquanto para 15 minutos de tratamento, os valores ficaram entre 80,30% (30 mL de peróxido de hidrogênio) e 94,65% (1 mL de peróxido de hidrogênio). A menor eficiência apresentada para o volume de 30 mL de peróxido pode estar associada à formação de reações secundárias, conforme mostrado por Machado et al., 2020.

No caso das amostras em pH 3,5, as maiores eficiências foram obtidas quando peróxido de hidrogênio não foi adicionado ao tratamento. Esse comportamento ocorreu apenas para esse pH. Com relação às amostras de pH 5,5, as eficiências de remoção foram próximas as dos experimentos mostrados na Figura 2.

Esses resultados mostram que o pH também tem grande influência sobre o fenômeno de decantação. Como as SH apresentam grupos ácidos (RCOOH) em suas complexas estruturas moleculares, em pH 5,5 ocorre a desprotonação parcial desses grupos formando estruturas aniônicas (RCOO⁻), mais hidrofílicas reduzindo assim o fenômeno da decantação, em pH 3,0 os grupos ácidos estarão mais protonados com predomínio de estruturas neutras hidrofóbicas, maior decantação.

Com intuito de avaliar o efeito isolado da decantação, quatro alíquotas de 50 mL da solução de ácido húmico, a 100 ppm, foram deixadas em repouso, por um período de 24 h. Cada alíquota possui um valor de pH (2,6, 3,0, 3,5, 5,5). Após esse período, 15 mL do sobrenadante foi retirado e encaminhado ao COT. Salienta-se que essas amostras não foram tratadas no sistema de cavitação hidrodinâmica. A Figura 5 mostra a comparação dos resultados dessas amostras com os pontos ótimos (remoção máxima) dos valores apresentados na Figura 4, para cada valor de pH.

Nota-se que a decantação ocorre independentemente de a amostra passar pelo sistema de cavitação, principalmente quando o pH é 2,6. No entanto, quando a solução é previamente tratada no sistema de cavitação hidrodinâmica, a eficiência de remoção, devido à oxidação e decantação, aumenta fortemente. Isso ocorre em virtude do processo de CH promover a oxidação de grupos hidrofílicos na estrutura das SH, o que aumenta a hidrofobicidade da estrutura molecular, intensificando o fenômeno de decantação. Em pH 3,0 (maior remoção de MON), a eficiência saltou de 5,50% para 94,65%. O efeito de decantação de poluentes também foi observado por Zhang et al. (2012). Eles utilizaram o processo Fenton para remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) de lixiviado de aterro sanitário. A eficiência de remoção devido a esse processo variou de (9,3 a 22,6%).

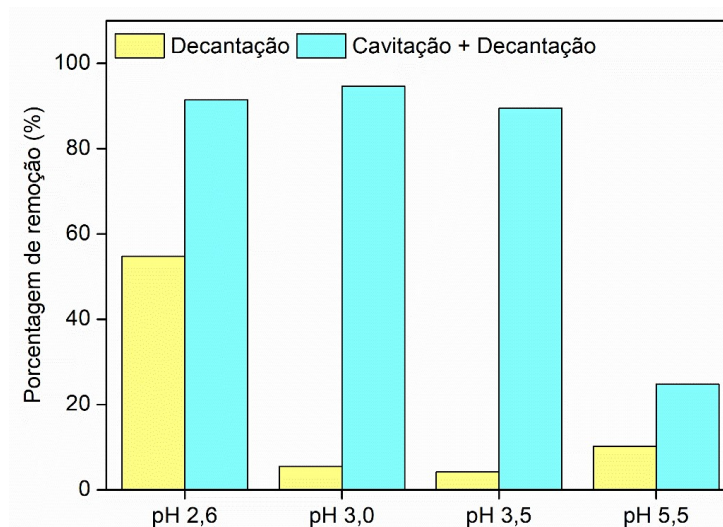


Figura 5: Comparativo entre efeito isolado e sinérgico da decantação com a cavitação hidrodinâmica

| CONSIDERAÇÕES FINAIS |

Este trabalho avaliou o potencial do sistema de cavitação hidrodinâmica, associada ao peróxido de hidrogênio, em remover MON de águas. Os experimentos foram conduzidos em um aparato experimental construído em circuito fechado. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A cavitação hidrodinâmica demonstrou elevado potencial para remoção de MON das amostras submetidas ao processo. A eficiência máxima alcançada, por oxidação no sistema de cavitação hidrodinâmica, foi de 36,48%. No entanto, o perfil de eficiência, em função do tempo, sugere que seria possível atingir valores mais elevados de eficiência se o tempo de tratamento fosse aumentado;
- A decantação da MON é potencializada quando as amostras são expostas ao processo de cavitação hidrodinâmica, sugerindo que o fenômeno de cavitação hidrodinâmica intensifica a separação de espécies húmicas suspensas e dissolvidas do meio líquido;
- A variável pH tem papel fundamental na remoção de MON utilizando cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio. As maiores eficiências são atingidas em condições mais ácidas (pH 2,6 e 3,0).

O volume ótimo de peróxido de hidrogênio a ser utilizado é de 15 mL. O excesso de peróxido pode produzir reações secundárias, as quais reduzem a eficiência de remoção das amostras.



Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS |

- ALSHEYAB, M. A.; MUÑOZ, A. H. Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃). *Desalination*, v. 194, n. 1–3, p. 121–126, 2006.
- ALVES, P. H. L.; SILVA, P. S. L.; FERREIRA, D. C.; GONÇALVES, J. C. S. I. COD removal from sucrose solution using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide: a comparison between Venturi device and orifice plate. *Brazilian Journal of Water Resources*, v. 24, e.12, 2019.
- BAGAL, M. V.; GOGATE P. R. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes, *Ultrasonics Sonochemistry*, Mumbai, v. 20, n. 5, p. 1226-1235, 2013.
- BATISTA, M. D.; ANHÊ, A. C. B. M.; GONÇALVES, J. C. S. I. Use of hydrodynamic cavitation for Algae Removal: effect on the inactivation of microalgae belonging to genus *Scenedesmus*. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n.11, p.443, 2017.
- CHOI, Y. Critical flux, resistance and removal of contaminants in ultrafiltration (UF) of natural organic materials. 2003. Tese (Pós-Doutorado), Pennsylvania State University, 2003.
- DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água. São Carlos: Ldibe, 2007.
- FILHO, S. S. F.; SAKAGUTTI, M. I. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13:198-206, 2008.
- GĄGOL, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 338, p. 599-627, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>.
- GOGATE, P. R.; BHOSALE, G. S. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatments chemes for degradation of dye wastewaters. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 71, p.59-69, 2013.
- GOGATE, P. R.; KABADI, A. M. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, n. 1, p. 60-72, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006>.
- JONES, M. N.; BRYAN, N. D. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 78, n. 1, p. 1–48, 1998.
- JOSHI S. M.; GOGATE P. R. Intensification of industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation at operating capacity of 70L. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 52, p. 375-381, 2019.
- KATSUMATA, H. et al. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, n. 2, p. 225–230, 2008.



- LIU, S. et al. Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process - Fractionation and molecular weight characterisation studies. *Chemosphere*, v. 72, n. 2, p. 263–271, 2008.
- MACHADO et al. Synergistic bromothymol blue dye degradation with hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (H₂O₂). *Revista Ambiente e Água*, v. 15, n.3, 2020.
- PATIL, P. N.; BOTE, S. D.; GOGATE, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 5, p. 1770-1777, 2014.
- PATIL, P. N.; BOTE, S. D.; GOGATE, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 5, p. 1770-1777, 2014.
- RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V. K. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. *Journal of Hazardous Materials*, v.344, p.1109-1115, 2018.
- RAUT-JADHAV, S.; BADVE, M. P.; PINJARI, D. V.; SAINI, D. R.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H₂O₂ and ozone). *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 4505-4514. 2016.
- RAUT-JADHAV, S.; SAHARAN, V. K.; PINJARI, D.; SONAWANE, S.; SAINI, D.; PANDIT, A. Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 139-147, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.012>. PMID:23912079.
- SANLY, M. et al. A study on the removal of humic acid using advanced oxidation processes. *Separation Science and Technology*, v. 42, n. 7, p. 1391–1404, 2007.
- SAXENA, S.; SAHARAN, V. K.; GEORGE S. Enhanced synergistic degradation efficiency using hybrid hydrodynamic cavitation for treatment of tannery waste effluent. *Journal of Cleaner Production*, v. 198, p. 1406-1421, 2018.
- SILVA, B. H. L.; MELO, M. A. B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de Bäcklund. *Quim. Nova*, vol. 38, no. 3, 309-315, 2015.
- SILVA, P. DE S. L.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S.; NAVES, E. A. A.; MARTINS, M. M.; GOULART, L. R.; CUNHA, L. C. S.; GONÇALVES, J. C. S. I. Humic substances reduce the oxygen mass transfer in the air–water interface. *AIChE J.* 2020;66:e16971. <https://doi.org/10.1002/aic.16971>
- ŚWIETLIK, J. et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, v. 38, n. 3, p. 547–558, 2004.
- THURMAN, E. M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht: Martinus Nijhoff/dr. W. Junk Publishers, 1985.
- ZHANG, X. et al. TiO₂ nanotube photocatalytic oxidation for water treatment. *WaterScience and Technology: Water Supply*, v. 9, n. 1, p. 45-49, 2009.
- ZHANGA, H.; WUA, X.; LIA, X. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered–Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 210 (2012) 188–194.