
Applications of Fenton Coagulation for wastewater treatment: a review

Aplicações da Coagulação Fenton para o tratamento de efluentes: uma revisão

Received: 2023-11-05 | Accepted: 2023-12-10 | Published: 2023-12-13

Thayrine Dias Carlos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4312-4938>
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: thayd15@hotmail.com

Grasiele Soares Cavallini

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5227-9539>
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: grasiele@mail.uft.edu.br

Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5980-3209>
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: nelson.luis@mail.uft.edu.br

Renato Almeida Sarmento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5379-9595>
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: rsarmento@mail.uft.edu.br

ABSTRACT

The most diverse forms of pollution and contamination, especially from the industrial sector, reinforce the need to optimize industrial processes in the search for reducing waste generated or even creating and improving appropriate techniques for removing organic compounds in solid waste and effluents. Wastewater resulting from chemical processes, in general, has a complex composition and causes environmental problems when not treated appropriately. An efficient proposal for the treatment of effluents of high chemical complexity and high concentration of suspended solids is Fenton Coagulation. This process reconciles the coagulation process with iron ions and reuses the residual iron concentration to apply a subsequent treatment, the Fenton process. Therefore, the objective of this work is to address the hybrid Fenton coagulation process and discuss important aspects of its use for the treatment of effluents.

Keywords: Advanced oxidative processes; Ferric ion; Peracetic acid; Industrial effluent; Toxicity

RESUMO

As mais diversas formas de poluição e de contaminação, provenientes especialmente do setor industrial, reforçam a necessidade da otimização dos processos industriais na busca pela redução dos resíduos gerados ou ainda a criação e aperfeiçoamento de técnicas adequadas para a remoção de compostos orgânicos em resíduos sólidos e efluentes. As águas residuárias resultantes de processos químicos, no geral, possuem composição complexa e causam problemas ambientais quando não tratadas de forma adequada. Uma proposta eficiente para o tratamento de efluentes de alta complexidade química e elevada concentração de sólidos em suspensão é a Coagulação Fenton. Este processo concilia o processo de coagulação com íons ferro e reaproveita a concentração de ferro residual para aplicar um tratamento subsequente, o processo Fenton. Com isso o objetivo deste trabalho é abordar o processo híbrido coagulação Fenton e discutir aspectos importantes da sua utilização para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados; Íon férrico; Ácido peracético; Efluente industrial; Toxicidade

INTRODUÇÃO

O aumento na geração de resíduos industriais e urbanos tóxicos é um fator contundente para a busca de alternativas de tratamento que possam ser eficientes e ambientalmente corretas. Além disso, o aumento da demanda por água, incentiva o uso de novas tecnologias que possam direcionar esses efluentes tratados para finalidades mais nobres (Cavallini et al., 2015). Uma das formas mais eficientes para tratar efluentes de composição complexa são os processos oxidativos avançados (POAs), devido a sua capacidade de degradar de forma não seletiva uma elevada quantidade de contaminantes por meio da geração de radicais.

O processo Fenton, um dos POAs mais empregados, se destaca pelo seu alto poder de oxidação promovido pela geração de radicais hidroxila para a degradação de matéria orgânica. Devido a sua eficiência, o processo Fenton vem sendo utilizado em conjunto com processos de tratamento de efluentes convencionais, como é caso do processo de coagulação (Lin et al., 2022). Assim, esta revisão tem como proposta abordar a utilização da coagulação Fenton no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais e urbanos bem como, sua eficiência e monitoramento dos seus efeitos ambientais.

OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E A COAGULAÇÃO

Os processos oxidativos avançados têm a capacidade de degradar contaminantes como: corantes, pesticidas, fármacos e demais poluentes de efluentes industriais e sanitário (Cavallini et al., 2015; Vieira et al., 2021; Samsami et al., 2020; Nair K et al.,

2021). Esses processos de oxidação podem ser usados individualmente, bem como em sinergia com outros processos de tratamento. Este sinergismo é denominado como tecnologias híbridas de processo de oxidação avançado (Holkar et al., 2016).

O processo Fenton é um importante tipo de POA, é comumente utilizado no tratamento de efluentes diversos. Numerosos esforços foram dedicados a melhorar a eficiência de oxidação da reação de Fenton em termos de promover a geração radicais hidroxila, acelerando o ciclo redox do ferro e estendendo a faixa de pH aplicável (Lin et al., 2022). Desta forma, pesquisas são desenvolvidas para a otimização de processos que derivam da metodologia de Fenton como é o caso dos processos Fenton heterogêneos, fotocatalisados e coagulação-Fenton (Lin et al., 2022).

O sinergismo é realmente benéfico e um excelente recurso para evitar as deficiências no tratamento prático de efluentes, como fluxo de processo longo, alto custo de investimento, alta quantidade de dosagem e gerenciamento difícil (Lin et al., 2022).

Holkar e seus colaboradores (2016) realizaram estudos com efluentes da indústria têxtil e observaram que o tratamento Fenton combinado com tratamentos biológicos tem custo mais baixo em comparação com o ozônio combinado aos tratamentos biológicos.

Nos casos em que os contaminantes não são biodegradáveis, a utilização de processos como a coagulação/floculação é mais recorrente. Além disso, a utilização de íons ferro no processo Fenton facilitam a combinação entre o processo Fenton e a coagulação.

O processo de coagulação é comumente utilizado no tratamento de água e efluentes industriais para a remoção de turbidez e matéria orgânica. Trata-se de um processo que combina pequenas partículas em agregados maiores (flocos) e adsorve matéria orgânica dissolvida em agregados particulados para que essas impurezas possam ser removidas em processos subsequentes de separação sólido/líquido (Jiang, 2015).

A coagulação possui diferentes aspectos relacionados ao mecanismo de remoção de matéria orgânica: íons metálicos carregados positivamente e colóides orgânicos carregados negativamente são eletricamente neutralizados, desestabilizados e agregados; íons metálicos e moléculas de matéria orgânica solúvel formam complexos insolúveis e precipitados (Cui et al., 2020; Teh et al., 2016).

Águas residuárias da indústria química não são biodegradáveis e possuem grande quantidade de sólidos suspensos, fatores que reduzem a eficiência e aumentam o custo do processo de tratamento. O processo de coagulação, que já um método de tratamento convencional consolidado, pode ser amplamente aplicado como pré-tratamento para

remoção principalmente de sólidos suspensos totais, cor e orgânicos para reduzir a carga do processo subsequente (Guvenc et al., 2023).

A coagulação pode ser associada a outro tipo de tratamento para melhorar seu desempenho e eficiência. Com isso, os processos oxidativos avançados, em especial o processo Fenton, vem se tornando um excelente aliado ao processo de coagulação, sendo designado como, coagulação Fenton ou coagulação tipo-Fenton no caso da substituição dos reagentes tradicionais (Sayin et al., 2022).

Os processos de Fenton e do tipo-Fenton demonstraram estar entre os POAs mais econômicos, energeticamente eficientes e menos tediosos, sendo utilizados sozinhos ou em conjunto com métodos convencionais (Venâncio et al., 2023).

Desempenhando um importante papel na remoção de poluentes, os efeitos sinérgicos de oxidação, coagulação e adsorção no processo Fenton, podem acontecer simultaneamente, proporcionando novas ideias para o tratamento de efluentes complexos e refratários (Lin et al., 2022).

Diferentes tipos de reagentes e formas de aplicação do processo Fenton em conjunto com a coagulação vem sendo desenvolvidas amplamente. Com isso, as propostas de processos semelhantes e adaptados do processo Fenton, levando em consideração a utilização de um agente oxidante e um catalisador, estão cada vez mais frequentes.

Os contaminantes tratados por estes processos podem ser diversos como: águas residuárias da indústria farmacêutica (Lin et al., 2023), química (Guvenc et al., 2023 e Han et al., 2020), frigorífica (Domingues et al., 2021 e Zhao et al., 2021) e esgoto sanitário (Cavallini et al., 2015 e Venâncio et al., 2023).

A COAGULAÇÃO FENTON

A coagulação Fenton é composta por duas etapas que se complementam. A primeira é a de coagulação/floculação que compreende a adição de um coagulante férrico ou ferroso, para formação de flocos. Em seguida, os flocos maiores e mais pesados sedimentam e promovem a primeira etapa de tratamento (Teh et al., 2016; Venâncio et al., 2023). Após a remoção do lodo formado, a etapa subsequente é a oxidação, promovida pelo processo Fenton. Nesta etapa ocorre a adição de um oxidante, geralmente peróxido de hidrogênio, o qual reagirá com os íons de ferro remanescentes do processo de coagulação/floculação para a formação de radicais hidroxila (Cavallini et al., 2015; Pavas

et al., 2017). Assim, a combinação desses dois processos tem como finalidade aumentar a eficiência do tratamento e a redução do consumo de reagentes, uma vez que, o ferro residual do processo de coagulação/floculação pode ser utilizado como catalisador do processo Fenton (Venâncio et al., 2023).

A coagulação Fenton também pode ser realizada invertendo a ordem das etapas, assim o oxidante é utilizado primeiramente para promover a pré-oxidação, em seguida, o coagulante férrico ou ferroso é adicionado para que ocorra a coagulação simultaneamente a oxidação. A formação dos radicais ocorre pela reação dos íons férricos ou ferrosos com a concentração residual do oxidante (Texeira et al., 2022).

O cloreto férrico é uma importante fonte de íons Fe^{3+} , que por sua vez é um floculante bem conhecido. Com o aprofundamento das pesquisas, percebeu-se que a hidrólise do Fe^{3+} também contribui para a remoção de poluentes no processo Fenton, pois durante o processo de hidrólise, alguns poluentes podem ser removidos pela sua coagulação e adsorção (Lin et al., 2022).

Em estudo com águas residuárias de processos de impressão e embalagem, Sayin et al. (2022) examinaram as eficiências dos procedimentos de coagulação com FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ combinados com os processos Fenton e foto-Fenton, em que o FeCl_3 apresentou melhor resultado.

Para promover a eficiência na coagulação, o tipo de coagulante, a dose de coagulante, o pH, a velocidade e duração da mistura (rápida ou lenta), a temperatura e o tempo de sedimentação devem ser otimizados para cada tipo de efluente (El-Taweel et al., 2023).

A crescente utilização de ácido peracético (APA) como agente oxidante estimulou a investigação em processos oxidativos avançados (POAs) que fazem o seu uso para melhorar a desinfecção da água e a degradação de micropoluentes (Ao et al., 2021).

Assim, o APA vem sendo utilizado em POAs e processos de coagulação tipo-Fenton para que, com seu alto poder de oxidação, produza espécies reativas de oxigênio (Da Silva et al., 2020) e atue de forma mais eficiente na degradação dos contaminantes orgânicos (Ao et al., 2021).

Estudos comprovam que o APA, com um alto potencial de oxidação (1,76 V) (Zhang et al., 2018), é um bom oxidante utilizado em processos de oxidação de alguns compostos, como é o caso dos corantes azul de metileno (Carlos et al., 2021) e laranja G (Wu et al., 2020).

Em estudos com água de lago resultante de uma barragem, Texeira et al., (2022), utilizando a pré-oxidação com ácido peracético demonstraram sua contribuição no processo de coagulação com sulfato de alumínio ferroso, reduzindo os valores de turbidez, resultando na remoção total de cor e inativação total de coliformes totais (APA 4 mg.L⁻¹) e E. coli (APA 1 mg.L⁻¹). O pré-tratamento é usado para a oxidação parcial da parte não biodegradável para tornar os compostos biodegradáveis dependendo dos componentes nas águas residuárias (Holkar et al., 2016).

Em ensaios realizados com o processo de coagulação de efluente sanitário pré-tratado por reator UASB, a eficiência do cloreto férrico (CF) +APA foi superior a CF + peróxido de hidrogênio quando avaliados os parâmetros e turbidez, DQO, cor aparente, oxigênio dissolvido e fósforo, concluindo que os resultados estão relacionados a ação coagulante dos íons Fe³⁺, os quais são mais eficiente em meio ácido (Cavallini et al., 2015).

COAGULAÇÃO FENTON: IMPACTOS AO AMBIENTE E SEU MONITORAMENTO

Vale ressaltar que o lodo proveniente da coagulação é perigoso e representa alto risco de contaminação ao ambiente, o que justifica a busca frequente por alternativa de reaproveitamento destes resíduos ao invés do descarte. Esta toxicidade é atribuída a concentração dos contaminantes e a elevada concentração dos íons metálicos proveniente do coagulante, no entanto, não há relato de que a coagulação Fenton amplie esta toxicidade.

Na coagulação Fenton, além do lodo, o efluente tratado também pode conferir toxicidade, pois os POAs têm a capacidade de transformar quimicamente os contaminantes, e nesse processo pode ser gerado subprodutos ainda mais tóxicos.

Os ensaios ecotoxicológicos são importantes parâmetros para avaliação da toxicidade de efluentes bruto e pós-tratado. Esses bioensaios fazem uma avaliação do impacto de efluentes em espécies vivas e avaliam o desempenho dos processos de tratamento de águas residuárias visto que, as análises químicas não detectam as interações sinérgicas, antagônicas ou aditivas entre os contaminantes (Aydin et al., 2015; Methneni et al., 2021).

Muitos organismos de solo e aquáticos são bioindicadores sensíveis de contaminação. Os testes de toxicidade podem ser realizados com organismos tanto de

solo quanto aquáticos com objetivo de detectar e prever os efeitos nocivos dos produtos químicos na população, nas comunidades e nos ecossistemas (Aydin et al., 2015).

Em estudos com aplicação do processo coagulação-Fenton (Fe^{2+} +peróxido de hidrogênio) para o tratamento de efluentes da indústria cosmética, utilizando bioensaios com bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri*, Perdígón-Melón et al. (2010) concluíram que a combinação de ambos os processos reduziu significativamente a ecotoxicidade do efluente bruto e aumentou acentuadamente a sua biodegradabilidade.

CONCLUSÃO

O processo de coagulação Fenton tem se mostrado promissor no tratamento de efluentes industriais e urbanos. As vantagens do seu uso estão relacionadas a capacidade de redução da toxicidade, remoção de parâmetros como a cor, turbidez e DQO, aumento da biodegradabilidade do efluente, redução da quantidade de reagente utilizado e reaproveitamento do lodo.

A eficiência de descarte do efluente tratado pelo processo de coagulação Fenton e suas derivações, pode ser garantida através de análises químicas e testes ecotoxicológicos, que garantirão a segurança do ecossistema aquático que receberá o efluente pós-tratado.

REFERÊNCIAS

- AO, X. W.; ELORANTA, J.; HUANG, C.H.; SANTORO, D.; SUN, W. J.; LU, Z. D. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v.188, 2021.
- AYDIN, E.; AYDIN, S.; TONGUR, S.; KARA, G.; KOLB, M.; BAHADIR, M. Application of simple and low-cost toxicity tests for ecotoxicological assessment of industrial wastewaters. **Environmental Technology**, v. 36:22, p. 2825-2834, 2015.
- CARLOS, T. D., BEZERRA, L. B., VIEIRA, M. M., SARMENTO, R. S., PEREIRA, D. H., CAVALLINI, G. S. Fenton-type process using peracetic acid: Efficiency, reaction elucidations and ecotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123949, 2021.
- CAVALLINI, G. S.; VIDAL, C. M. S.; SOUZA, J. B. S.; CAMPO, S. X. Fenton Coagulation/Oxidation Using Fe^{2+} and Fe^{3+} Íons and Peracetic Acid for the Treatment of Wastewater. **Orbital: Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, p. 253-263, 2015.
- CUI, H.; HUANG, X.; YU, Z.; CHEN, P.; CAO, X. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. **RSC Advances**, China, v. 10, n. 34, p. 20231-20244, 2020.

DA SILVA, W. P.; CARLOS T. D.; CAVALLINI, G. S.; PEREIRA, D. H. Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment. **Water Research**, v. 168, p. 115143, 2020.

DOMINGUES, E.; FERNANDES, E.; GOMES, J.; MARTINS, R. C. Swine wastewater treatment by Fenton's process and integrated methodologies involving coagulation and biofiltration. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, p. 126105, 2021.

EL-TAWHEEL, R. M.; MOHAMED, N.; ALREFAEY, K. A.; ABDEL-AZIZ, S. H. A. B.; SALIM, A. I.; MOSTAFA, N. G.; SAID, L. S.; FAHIM, I. S.; RADWAN, A. G. A review of coagulation explaining its definition, mechanism, coagulant types, and optimization models; RSM, and ANN. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 100358, 2023.

GUVENT, S. Y.; CAN-GÜVEN, E.; ÇİFÇİ, D. I.; VARANK, G. Biodegradability enhancement and sequential treatment of real chemical industry wastewater by chemical coagulation and Electro-Fenton processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 194, p. 109598, 2023.

HAN, X.; LU, H.; GAO, Y.; CHEN, X.; YANG, M. The role of in situ Fenton coagulation on the removal of benzoic acid. **Chemosphere**, v. 238, p. 124632, 2020.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J. D.; PINJARI, V., MAHAMUNI, N. M.; PANDITA, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

JIANG, J. Q. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 8, p. 36-44, 2015.

LIN, R.; LI, Y.; YONG, T.; CAO, W.; WU, J.; SHEN, Y. Synergistic effects of oxidation, coagulation, and adsorption in the integrated Fenton-based process for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 306, p. 114460, 2022.

LIN, R.; LV, F.; ZHANG, H.; LI, Y.; LU, J.; LI, J. Synergizing Fenton oxidation and in-situ coagulation over a wide pH range for the simultaneous removal of multiple pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, p. 140340, 2023.

METHNENI, N.; MORALES-GONZÁLEZ, J. A.; JAZIRI, A.; MANSOUR, H. B.; FERNANDEZ-SERRANO, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 110956, 2021.

NAIR K, S.; MANU, B.; AZHONI, A. Sustainable treatment of paint industry wastewater: Current techniques and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 296, p. 113105, 2021.

PAVAS, E. G.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E. Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly

polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127-132, 2010.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SAYIN, F. E.; KARATAS, O.; ÖZBAY, I.; GENGEÇ, E.; KHATAEE, A. Treatment of real printing and packaging wastewater by combination of coagulation with Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 306, p. 135539, 2022.

SIMÃO, F. C. P.; GRAVATO, C.; MACHADO, A. L.; SOARES, A. M. V. M.; PESTANA, J. L.T. Toxicity of different polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the freshwater planarian *Girardia tigrina*. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115185, 2020.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4363-4389, 2016.

TEIXEIRA, K. C., CARLOS, T. D., SARMENTO, R. A., SOUZA, N. L. G. D., PEREIRA, D. H., & CAVALLINI, G. S. Tratamento de água para abastecimento público utilizando pré-oxidação com ácido peracético e coagulação com sulfato de alumínio. **Conjecturas**, v. 22, p. 1505-1519, 2022.

VENÂNCIO, J. P. F.; RIBEIRINHO-SOARES, S.; LOPES, L. C.; MADEIRA, L. M.; NUNES, O. C.; RODRIGUES, C. S. D. Disinfection of treated urban effluents for reuse by combination of coagulation/flocculation and Fenton processes. **Environmental Research**, v. 218, p. 115028, 2023.

VIEIRA, M. M.; DORNELAS, A. S. P.; CARLOS, T. D.; PALLINI, A.; GRAVATO, C.; PEREIRA, D. H.; SARMENTO, R. A.; CAVALLINI, G. S. When treatment increases the contaminant's ecotoxicity: A study of the Fenton process in the degradation of

WU, J.; LI, M. The use of freshwater planarians in environmental toxicology studies: Advantages and potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 45-56, 2018.

WU, W.; TIAN, D.; LIU, T.; CHEN, J.; HUANG, T.; ZHOU, X.; ZHANG, Y. Degradation of organic compounds by peracetic acid activated with Co_3O_4 : A novel advanced oxidation process and organic radical contribution. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, 2020.

ZHANG, C.; BROWN, P. J. B.; HU, Z. Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid. **Science Total Environmental**, v. 621, p. 948-959, 2018.

ZHAO, C.; ZHOU, J.; YAN, Y.; YANG, L.; XING, G.; LI, H.; WU, P. WANG, M.; ZHENG, H. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 142795, 2021.