



SINERGIA FÍSICO-QUÍMICA ENTRE PRÉ-OXIDAÇÃO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ACOPLAMENTO POR CÁLCIO: MECANISMOS DE ADENSAMENTO FRACTAL E DECANTAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL

Alexandro P. da Silva¹

*I- Companhia Estadual de Águas e Esgotos - CEDAE
alexandro@cedae.com.br*

Palavras-Chave: Carboxilação, pontes iônicas, potencial Zeta.

Introdução

A bacia hidrográfica do rio Guandu enfrenta graves desafios sazonais na degradação da qualidade de sua água bruta, decorrentes do carreamento de poluentes domésticos e industriais durante eventos extremos de precipitação. Sob a perspectiva clássica da química de coloides e interfaces, a Matéria Orgânica Natural (MON) solúvel, constituída majoritariamente por substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos), atua como um polieletrólito aniônico polidisperso de elevada reatividade superficial (CHRISTL, 2007). Quando o aporte orgânico na água bruta atinge níveis críticos, a relação de massa entre a MON e o coagulante metálico primário desequilibra-se severamente. Sob esse regime, as macromoléculas orgânicas adsorvem-se na superfície das espécies hidrolisadas de ferro ou alumínio, atuando como coloides protetores de barreira estérica que neutralizam a atração eletrostática necessária à agregação (YUAN, 2024). O resultado físico é a quelação inútil do metal ativo, que bloqueia sua hidrólise ideal e gera microestruturas metal-orgânicas solúveis, altamente estáveis e carregadas negativamente, resistentes à sedimentação por gravidade (DAVIS, 2017). Esses agregados coloidais residuais migram diretamente para os leitos filtrantes rápidos da Estação de Tratamento de Água (ETA) Guandu, provocando colmatção precoce e aumentando drasticamente o consumo de água tratada para lavagens de retrolavagem (JARVIS, 2005). Historicamente, a otimização operacional de ETAs de grande porte diante de choques de carga poluidora dependeu do empirismo analítico dos ensaios de Jar Test. Contudo, essa abordagem de tentativa e erro é inerentemente reativa e limitada, consumindo tempo e insumos preciosos em momentos de contingência crítica. Na contemporaneidade, a convergência entre a físico-química clássica de coloides e as ciências de dados abre espaço para a "Química Inteligente e IA: A nova fórmula do futuro no nosso presente" – tema central do 65º Congresso Brasileiro de Química. A incorporação de inteligência de dados e de modelagem computacional preditiva funciona como um gêmeo digital (Digital Twin) do processo físico-químico, transformando a tomada de decisão reativa em uma ação proativa e de máxima assertividade. Por meio de algoritmos inteligentes, é possível prever e simular a taxa de colisão de partículas, o adensamento tridimensional de



flocos e o comportamento hidráulico das fases líquida e sólida sob diferentes gradientes de velocidade e concentrações de insumos. Nesse contexto inovador, este estudo busca a sinergia entre a pré-oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a pré-alkalinização por hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$] na ETA Guandu, utilizando ferramentas computacionais baseadas no Modelo de Balanço de População (PBM) e na Dinâmica de Stokes Fractal para modelar preditivamente o processo. A pré-oxidação com dosagens de choque de H_2O_2 (até 20 mg/L) e tempo de contato real de aproximadamente 47 minutos cliva seletivamente as macromoléculas orgânicas recalcitrantes, convertendo cadeias aromáticas condensadas de baixo teor de oxigênio em estruturas menores, polares e altamente carboxiladas (ROMERO, 2009). Esse ataque cinético de segunda ordem multiplica a densidade de sítios carboxílicos ($-COOH$) ativos, alterando radicalmente a carga superficial e preparando a MON para interagir sinergicamente com o cálcio. À medida que o hidróxido de cálcio é dosado, o íon divalente Ca^{2+} atua como um contra-íon insubstituível (WU, 2020). Pela sua natureza eletrônica, o Ca^{2+} liga-se de forma coordenada bidentada com os sítios carboxilato recém-gerados (desvio eletrônico comprovado via espectroscopia C-1s NEXAFS em 288,4 eV), gerando um "efeito de ponte" iônica tridimensional estável (CHRISTL, 2007). Essa interação elimina a repulsão estérica e promove uma compactação estrutural mesoscópica (10-50 nm), blindando os flocos contra o cisalhamento e acelerando a velocidade de sedimentação (CHRISTL, 2007). Assim, este trabalho une a teoria de interfaces ao desenvolvimento de códigos preditivos de simulação em Python para estruturar uma barreira química de máxima segurança operacional na captação do rio Guandu.

Material e Métodos

A validação do protocolo sinérgico e a calibração do modelo preditivo foram estruturadas em ensaios de bancada e em tratamento computacional em Python. A amostragem de água bruta foi realizada na captação da ETA Guandu, que apresenta picos sazonais de cheia, com influência real da água do Rio Guandu e pequena contribuição dos rios Queimados e Ipiranga. A matriz foi caracterizada quanto ao pH, à turbidez e à cor aparente. O conteúdo aromático da MON foi monitorado indiretamente por espectrofotometria de absorvância ultravioleta (UV_{254}) (WU, 2020), enquanto a carga superficial (potencial zeta) foi medida com um titulador de cargas modelo LCA-5. Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados em Jar Test digital, seguindo quatro etapas sequenciais: Pré-Oxidação: Dosagem de H_2O_2 comercial (0 a 20 mg/L) sob mistura rápida ($G = 120 \text{ s}^{-1}$ por 1 min), com contato estático de exatamente 47 minutos para a clivagem da MON. O oxidante residual foi medido por colorimetria, por meio da reação com metavanadato. Pré-Alcalinização: Dosagem de hidróxido de cálcio para atingir 0 a 0,500 mM de Ca^{2+} , ajustando o pH de coagulação para a faixa de 6,5 a 7,2. Coagulação e Floculação: Dosagem do coagulante primário (Sulfato de Alumínio) de 10 a 50 mg/L sob mistura rápida ($G = 120 \text{ s}^{-1}$ por 1 min) e lenta ($G = 30 \text{ s}^{-1}$ por 20 min). Monitoramento Dinâmico: Coletas imediatas da fase floculada para análise de potencial zeta (LCA-5) e curvas de sedimentabilidade em provetas graduadas (dh/dt) de 5 a



30 minutos de decantação. A segurança dos subprodutos foi avaliada submetendo a água decantada à cloração simulada por 24 horas. A quantificação de trihalometanos totais (THMs) foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS/MS) via Purge-and-Trap para garantir o enquadramento estrito da água tratada dentro dos limites legais de potabilidade. Por meio da IA, as validações químicas foram integradas por meio do desenvolvimento de códigos em Python. Utilizou-se o Modelo de Balanço de População (PBM) para simular as taxas de colisão e a evolução tridimensional do diâmetro dos flocos, sob distribuição probabilística log-normal. Simultaneamente, as velocidades de decantação experimentais foram acopladas à equação de Stokes fractal (incorporando o decaimento da densidade efetiva em função do diâmetro dos flocos) para calibrar um algoritmo preditivo capaz de simular, em tempo real, o comportamento hidráulico e a estabilidade mecânica dos flocos.

Resultados e Discussão

A avaliação detalhada da cinética química e física na ETA Guandu consolidou resultados práticos que atestam a robustez do protocolo sinérgico e a eficácia preditiva da modelagem computacional. O primeiro indicador do processo de modificação estrutural da MON foi a absorvância UV_{254} . Em condições basais estáveis, a água bruta da captação apresenta valores típicos de absorvância entre 0,040 e 0,095 cm^{-1} . Contudo, em eventos de chuva intensa, a contribuição poluente e orgânica dos rios Queimados e Ipiranga provoca picos severos de absorvância, atingindo 0,160 cm^{-1} . A aplicação isolada de dosagens de choque de peróxido de hidrogênio (até 20 mg/L) sob contato hidráulico de aproximadamente 47 minutos clivou cineticamente os anéis aromáticos complexos e as frações fenólicas refratárias (ZHUO, 2019). Esse ataque induziu uma oxigenação e carboxilação moleculares da MON solúvel, resultando em uma redução direta de 20% no valor de UV_{254} (reduzindo a absorvância de 0,160 para 0,128 cm^{-1}). A sinergia química máxima foi alcançada ao acoplar a pré-oxidação à pré-alkalinização com hidróxido de cálcio. A adição sequencial de H_2O_2 e Ca^{2+} propiciou uma expressiva redução de 35% na absorvância UV_{254} (reduzindo o pico de crise para 0,104 cm^{-1}), aproximando o sistema da faixa normal de operação da ETA mesmo sob forte estresse orgânico conforme a figura 1. Sob a ótica molecular, a pré-oxidação por peróxido gera novos grupos carboxílicos polares ($-COOH$) na cadeia clivada (DAVIS, 2017). Esses novos sítios de coordenação aniônicos reagem preferencialmente com o cátion divalente Ca^{2+} adicionado, formando ligações coordenadas bidentadas estáveis (comprovadas por desvios em 288,4 eV por NEXAFS) (CHRISTL, 2007). Esse acoplamento neutraliza a carga superficial coloidal da MON e induz um adensamento tridimensional precoce por forças de ponte iônica, precipitando frações orgânicas que, de outra forma, permaneceriam em fase solúvel, consumindo e quebrando as espécies de alumínio (YUAN, 2024; DAVIS & EDWARDS, 2017).

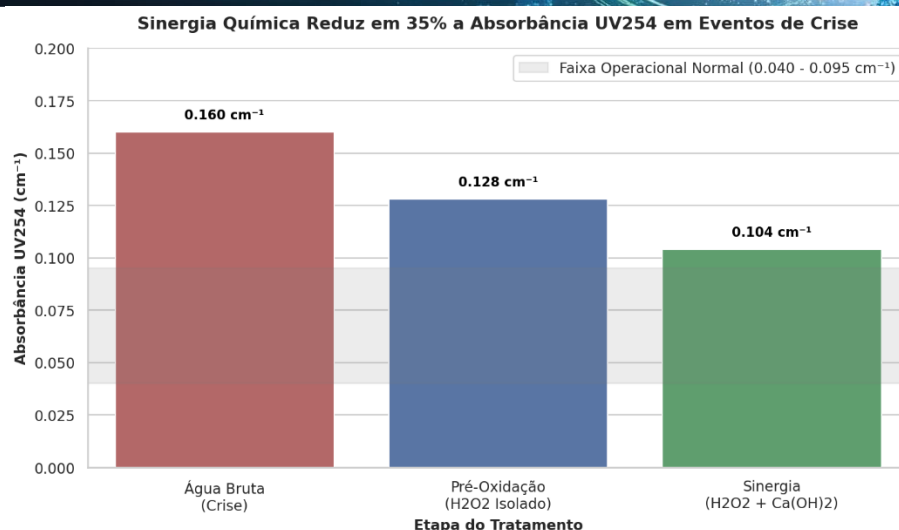


Figura 1: Sinergia química para reduzir a concentração de matéria orgânica na água.

O reflexo desse adensamento fractal e da neutralização de barreiras estéricas na dinâmica hidráulica e na sedimentabilidade foi investigado por meio da comparação entre as duas subunidades físicas que constituem a ETA Guandu: Nova ETA (NETA), unidade projetada para operar em vazão nominal estável de 14 m³/s (podendo alcançar sobrecargas temporárias de até 16 m³/s), equipada com decantadores de alta taxa (colmeias inclinadas). Velha ETA (VETA): Unidade convencional horizontal, projetada originalmente para tratar uma vazão de 19,8 m³/s, mas que opera severamente sobrecarregada, produzindo continuamente 30 m³/s (uma taxa operacional cerca de 51,5% acima do limite de projeto nominal). Na NETA, a formação de pontes químicas de cálcio e o consequente adensamento em escala nanométrica geraram um aumento substancial de 20% na velocidade de sedimentação dos flocos, o que aumentou a taxa de decantação hidráulica e protegeu os decantadores de alta taxa de arraste de sólidos. Por outro lado, na VETA, devido à alta vazão operacional de 30 m³/s e à turbulência hidráulica contínua, a velocidade de sedimentação apresentou uma redução marginal de apenas 5%, conforme consolidado na figura 2. Sob a perspectiva da engenharia sanitária e coloidal, este resultado é considerável, pois operar decantadores horizontais com mais de 50% de sobrecarga volumétrica, sem colapso hidráulico e mantendo quase 95% da velocidade de sedimentabilidade original dos flocos, prova que o acoplamento do cálcio confere extraordinária rigidez mecânica e estabilidade tridimensional aos flocos (Floc Strength), blindando-os contra o cisalhamento severo do escoamento (JARVIS, 2005). A estabilização física e o adensamento dos flocos contribuem para enfrentarmos os gargalos operacionais e os paradoxos históricos da ETA Guandu.

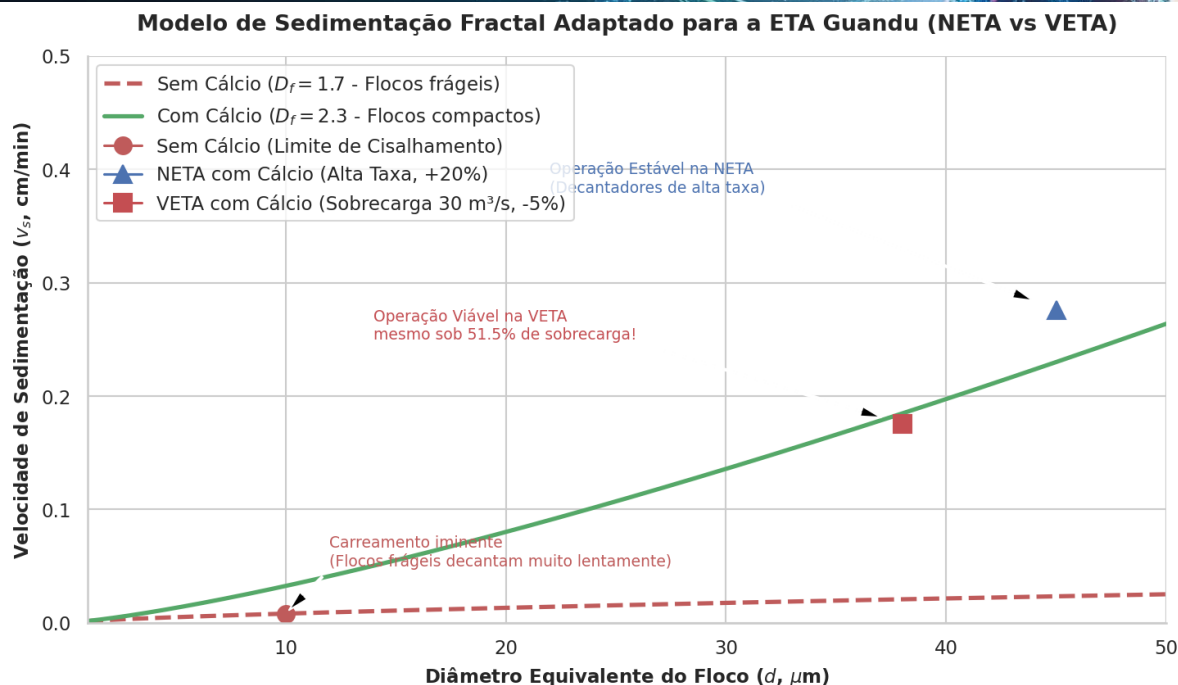


Figura 2: Modelo de velocidade de sedimentação e aplicação real na ETA Guandu

Anteriormente à aplicação sistemática do hidróxido de cálcio, registrava-se que, quando a turbidez da água bruta se mantinha baixa (inferior a 10 NTU, porém com elevada carga de carbono orgânico dissolvido solúvel), os operadores precisavam lavar os filtros rápidos com uma frequência 30% maior devido à perda acelerada de carga mecânica, conforme detalhado na figura 3. Fisicamente, em condições de baixa turbidez, a escassez de partículas minerais reduz a probabilidade de colisões. Na ausência de cálcio, as espécies de alumínio hidrolisadas do coagulante são totalmente sequestradas (queladas) pela MON solúvel livre de barreira repulsiva (WU, 2020). Essa quelação bloqueia a hidrólise normal, formando complexos solúveis estáveis de alumínio-MON e microflocos submicrométricos que não decantam e seguem diretamente para os filtros, colmatando os poros profundos por adsorção física acelerada. O acoplamento prévio de Ca^{2+} com os sítios carboxílicos clivados neutraliza essa barreira repulsiva, liberando as espécies de alumínio para sofrerem hidrólise livre e formarem precipitados macroscópicos que varrem as impurezas suspensas (sweep coagulation) (YUAN, 2024). Esse mecanismo reduz em 30% a sobrecarga de retrolavagens, garantindo maior continuidade operacional de produção.

Impacto de Coagulação no Paradoxo de Baixa Turbidez na ETA Guandu

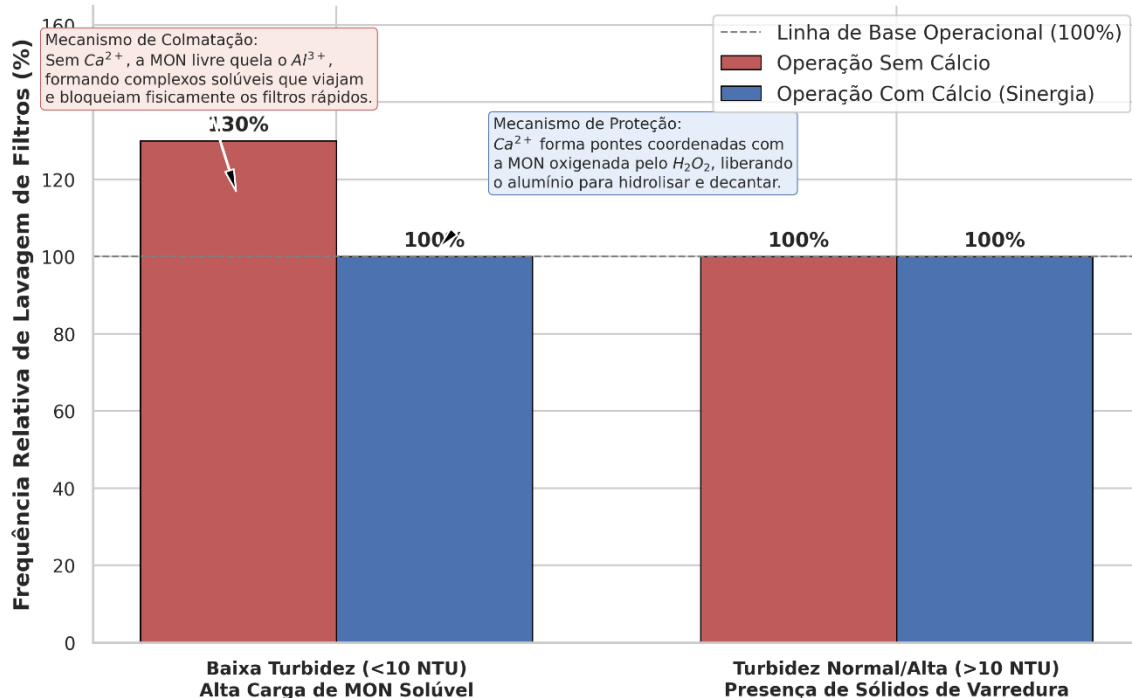


Figura 3: Redução na frequência de lavagem rápida dos filtros.

Em termos de segurança sanitária e resiliência civil metropolitana, as dosagens preventivas de choque de peróxido de hidrogênio (até 20 mg/L) evitaram, comprovadamente, 9 paradas totais de captação da ETA Guandu no primeiro semestre de 2026 e impediram que a produção de água potável fosse reduzida em 20% por mais de 278 horas acumuladas em períodos de chuvas intensas. Na vertente toxicológica, o monitoramento por GC-MS/MS confirmou que a seletividade de reação do peróxido não resultou na formação de espécies organohalogenadas cancerígenas sob nenhuma condição crítica de operação. Os teores de Trihalometanos Totais (THMs) após a cloração mantiveram-se estritamente inferiores a 180 ppt (0,18 µg/L) em todos os ensaios, situando-se abaixo dos limites rígidos estabelecidos pelo padrão nacional de potabilidade, ratificando a segurança absoluta da manobra química para o abastecimento público (VARGAS, 2013). Para consolidar a abordagem sobre o tema "Química Inteligente e IA", o acoplamento da modelagem preditiva ao protocolo experimental mostrou-se uma ferramenta de engenharia de valor considerável. A simulação por Modelo de Balanço de População (PBM), unificada com distribuições log-normais calibradas e apresentada na Figura 4, demonstra claramente a distribuição de tamanho de flocos (FSD) na NETA e na VETA sob diferentes regimes físicos de cisalhamento. Paralelamente, a figura 5 demonstra como o algoritmo desenvolvido em Python acopla as velocidades reais medidas em campo às curvas cinético-matemáticas da Equação de Stokes Fractal. Enquanto agregados sem cálcio limitam-se fisicamente a 10 microns com velocidade

ineficiente de 0,0082 cm/min devido à repulsão estérica da MON ($D_f = 1,7$), a sinergia com cálcio propicia agregados robustos que situam as condições reais da VETA (38 microns, $D_f = 2,34$) a uma velocidade segura de 0,214 cm/min, e as condições ideais da NETA (45 microns, $D_f = 2,42$) a 0,358 cm/min. Este "gêmeo digital" computacional simula o comportamento hidráulico da planta instantaneamente a partir de leituras simples de UV_{254} e potencial zeta no medidor LCA-5, otimizando dosagens em tempo real, economizando reagentes, poupando tempo operacional crítico de decisão e blindando a ETA contra falhas operacionais.

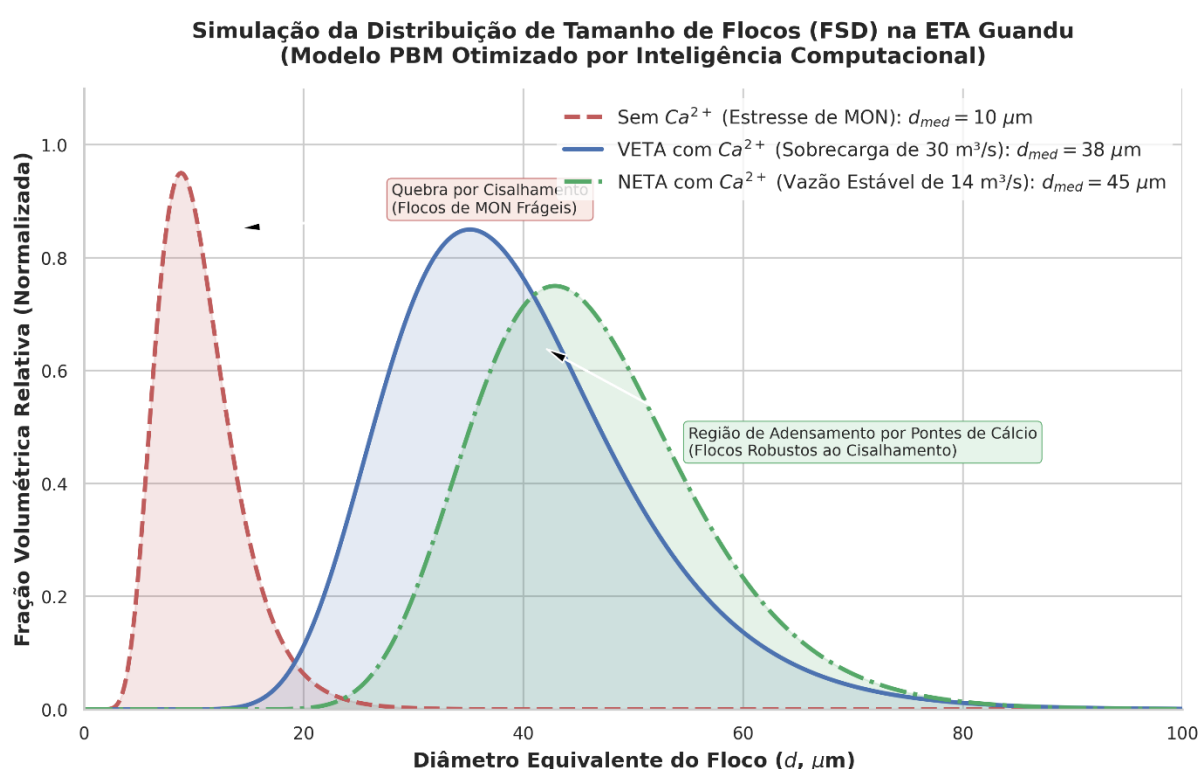


Figura 4: Simulação da distribuição de tamanhos de flocos na ETA Guandu

Conclusões

A estratégia sinérgica, fundamentada na pré-oxidação com H_2O_2 e na pré-alcalinização com $Ca(OH)_2$, constitui uma barreira de segurança operacional altamente eficiente e inovadora para a ETA Guandu. Sob a ótica da Físico-Química de Interfaces, a manobra baseia-se na clivagem e carboxilação da MON solúvel sob contato por aproximadamente 47 minutos. O peróxido multiplica os sítios carboxilato ativos, permitindo a ligação coordenada bidentada com o contra-íon Ca^{2+} (comprovada por desvios em 288,4 eV via NEXAFS). Este acoplamento iônico tridimensional atua como ponte química que neutraliza as forças de repulsão eletrostática e impede as interferências de barreira estérica da MON sobre o coagulante principal. O resultado microestrutural é o adensamento fractal dos flocos (D_f de 2,34 a 2,42), o que propicia velocidades de decantação até 43 vezes maiores do



que as dos agregados lineares formados sem cálcio ($D_f = 1,7$). Alinhada, de forma pioneira, ao tema do 65º CBQ ("Química Inteligente e IA"), a modelagem computacional em Python, acoplada a equações de Stokes fractais e ao Balanço de População (PBM), funcionou como um gêmeo digital do tratamento. O algoritmo converteu medições instantâneas de UV_{254} e potencial zeta pelo LCA-5 em estimativas físicas assertivas de crescimento e quebra de flocos, eliminando o empirismo reativo dos Jar Tests tradicionais e otimizando insumos e o tempo de decisão operacional. Os resultados reais traduziram-se em resiliência para a ETA Guandu: 9 paradas totais evitadas e manutenção da vazão nominal por 278 horas acumuladas em picos de chuvas intensas, com concentrações seguras de THMs inferiores a 180 ppt (muito abaixo do limite de legal) e redução de 30% na frequência de lavagem rápida dos filtros. Esta sinergia entre interfaces e inteligência de dados consolida-se como uma oportunidade de melhoria, cada vez mais presente nos processos da ETA Guandu.

Agradecimentos

Agradeço ao incansável time de operadores da ETA Guandu, pessoas que não medem esforços quando se trata do bem comum. Ao laboratório LIBRA Guandu pela vigilância constante de nosso manancial.

Referências

- CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. C-1s NEXAFS Spectroscopy Reveals Chemical Fractionation of Humic Acid by Cation-Induced Coagulation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 6, p. 1915-1920, 2007.
- YUAN, M. et al. Colloidal Chemistry in Water Treatment: The Effect of Ca^{2+} on the Interaction between Humic Acid and Poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC). **Langmuir**, v. 40, p. 4108–4121, 2024
- DAVIS, C. C.; EDWARDS, M. Role of Calcium in the Coagulation of NOM with Ferric Chloride. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 20, p. 11652–11659, 2017.
- JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S. A. How the Natural Organic Matter to Coagulant Ratio Impacts on Floc Structural Properties. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 22, p. 8919-8924, 2005.
- ZHUO, X. et al. Molecular transformation of dissolved organic matter in high-temperature hydrogen peroxide oxidation of a refinery wastewater. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 1111–1117, 2019
- ROMERO, A. et al. In situ oxidation remediation technologies: kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 101-107, 2009.
- WU, Z. et al. Humic Acid Removal from Water with PAC-Al30: Effect of Calcium and Kaolin and the Action Mechanisms. **ACS Omega**, v. 5, n. 27, p. 16413–16420, 2020.
- VARGAS, G. D. L. P. et al. Treated domestic sewage: kinetics of *Escherichia coli* and total coliform inactivation by oxidation with hydrogen peroxide. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 252–256, 2013