

# TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO VISANDO AO REUSO <sup>(1)</sup>

*Luiz Alberto Cesar Teixeira <sup>(2)</sup>*

## **Resumo**

São apresentadas as características físico-químicas e considerações econômicas de tratamento de águas e efluentes comparando processos convencionais à base de cloro / hipoclorito e /ou bissulfito com processos baseados em peróxido de hidrogênio. São apresentados casos visando a remoção de ferro, manganês, cromo, sulfetos, cianetos, fenóis e DQO de maneira geral.

Observa-se que o peróxido de hidrogênio apresenta-se como um potente oxidante limpo (não-contaminante), que empregado em processos de tratamento de águas e efluentes acarreta em melhoria de qualidade ambiental pelo aumento do índice de reuso de águas, e redução de custos de tratamento.

Palavras chave: tratamento de águas; tratamento de efluentes; reuso de águas; peróxido de hidrogênio

(1) Trabalho submetido ao XXV Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades - Florianópolis – Brasil – agosto 2004

(2) Prof; Associado, Eng. Met., MSc, PhD. PUC-Rio, Depto. de Ciência dos Materiais e Metalurgia, e consultor da Peróxidos do Brasil Ltda.

## 1 Introdução

### 1.1 Reuso de águas na indústria

A maior parte dos processos industriais metalúrgicos utiliza expressivos volumes de água como insumo de produção. A preocupação da sociedade em conservar esse precioso recurso vem-se traduzindo em dispositivos legais que tanto obrigam a indústria a descontaminar suas águas residuárias (efluentes) antes do seu descarte sobre os corpos hídricos, como também estabelecem a partir de 2003, modos de cobrança pela captação e descarte de águas. Os dispositivos legais que limitam o conteúdo de poluentes nos efluentes descartados são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) . E a política de proteção da qualidade de águas, sua outorga para uso industrial e sua correspondente cobrança vem sendo estabelecidas pela recém criada Agência Nacional de Águas (ANA). Nesse contexto, a indústria vem manifestando grande interesse em adotar novos processos de tratamento de suas águas residuárias que permitam a sua reutilização dentro do próprio processo produtivo. Os objetivos visados são essencialmente de redução de custos de produção, e os benefícios para a sociedade são a conservação de recursos naturais.

### 1.2 Tratamento Oxidativo de Águas e Efluentes

Em diversas operações de tratamento de soluções de processos, assim como em expressiva parte dos processos de remoção de contaminantes de efluentes líquidos e emissões gasosas, faz-se uso de oxidantes químicos. Estes, em geral, cumprem alguma das seguintes funções:

- Conversão de poluentes em produtos finais não-poluentes
- Conversão de poluentes em substâncias bio-degradáveis
- Tratamento pós-biológico de poluentes recalcitrantes
- Precipitação de certos metais pesados
- Remoção de cor e odor de águas e efluentes
- Absorção de compostos gasosos em água

Atualmente, a sociedade exige da indústria posturas cada vez mais condizentes com os princípios do chamado desenvolvimento sustentável, o que leva à necessidade de se praticar os já reconhecidos princípios de produção mais limpa.

Nesse contexto, torna-se relevante, a utilização de insumos químicos (em particular os oxidantes), que além de cumprirem adequadamente suas funções químicas nos processos, evitem contaminar o meio em que atuam.

A seguir encontram-se listados os principais oxidantes utilizados nas indústrias metalúrgicas, e a sua caracterização quanto à sua compatibilidade ambiental:

#### Oxidantes Contaminantes:

Sistema Oxidante	Problemas Associados
Cloro / Hipoclorito	Co-geração de organo-clorados, cloraminas, etc...
Ácido Crômico / Dicromato	Resíduos contendo cromo
Ácido Nítrico / Nitrato	Geração de gases NOx
Permanganato	Resíduos contendo manganês

### Oxidantes Limpos:

Oxigênio (Ar Comprimido ou O <sub>2</sub> puro)
Peróxido de Hidrogênio
Ozônio
Radical OH (Processos de Oxidação Avançada)

Os aqui denominados Oxidantes Limpos são aqueles que não agregam ao meio a tratar (ar ou água), nada além de água e oxigênio, sendo assim naturalmente mais indicados para uso no atual contexto de conservação ambiental.

Dada a sua relevância, apresenta-se a seguir (Tabela 1), características técnicas e econômicas relativas aos mesmos. Cabe destacar que não se pode dizer de maneira geral que um oxidante seja melhor que outros. Cada caso irá requerer o uso de um oxidante que conjugue adequadamente eficiência, velocidade de oxidação, e os mais baixos custos possíveis.

Nesse cenário, por motivos de custos, o Oxigênio apresenta-se como o oxidante que deve ser considerado em primeira opção. O seu emprego em forma de ar comprimido, inclusive, tem o mais baixo custo devido a necessitar somente dos gastos de energia, manutenção e depreciação de compressores.

O Oxigênio, pode ser utilizado em forma de ar comprimido até gás puro. Pode ser utilizado de maneira quimicamente ou bioquimicamente catalisado. Entretanto, um fator limitante na sua utilização é a muito baixa solubilidade em água - o que faz com que sua atuação seja sempre lenta.

Já o Peróxido de Hidrogênio não tem o seu preço tão baixo quanto o do oxigênio, porém sua atuação pode ser muito mais rápida e mais enérgica. O Ozônio é termodinamicamente mais enérgico do que o Peróxido e o Oxigênio, entretanto sofre também do problema da baixa solubilidade em água e do alto custo de geração.

Por último, os radicais livres HO<sup>•</sup>, os quais são gerados nos chamados Processos de Oxidação Avançada, são os de mais alta capacidade oxidativa.

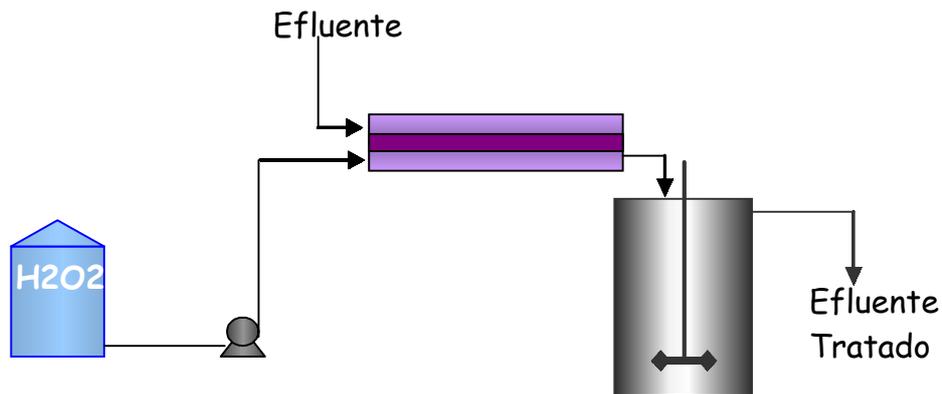
**Tabela 1:** Características Técnicas e Econômicas de Oxidantes Limpos

Oxidante	Potencial Redox (e <sub>H</sub> <sup>o</sup> (V)) (*)	Solubilidade em Água (mg/L) (**)	Preço Típico (US\$/t)	Investimento típico em gerador (US\$)
O <sub>2</sub> (ar comprimido)	1.23	10	1	100'000 +
O <sub>2</sub>	1.23	10	100 (***)	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.76	1'000'000	800	0
O <sub>3</sub>	2.07	15	2000	200'000 +
Radical OH	2.80	10'000	770 - 2700	0 - 200'000 +

(\*) O potencial redox mede a capacidade oxidativa da substância.

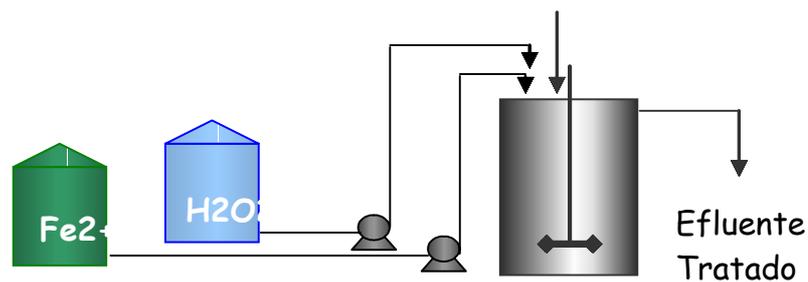
(\*\*) A Solubilidade da substância em água tem efeito direto na velocidade máxima da reação de oxidação de um composto poluente:  
 $-d[\text{Poluente}]/dt = k [\text{Poluente}] [\text{Oxidante}]$ , onde  $[\text{Oxidante}] = \text{solubilidade}$   
 (\*\*\*) Preço do gás puro

### 1.3 Esquemas de Processos de Oxidação Avançada



**Figura 1: Processo de Oxidação Avançada UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Reação: Contaminante (aq) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + fótons UV → Descontaminação



**Figura 2: Processo de Oxidação Avançada Fenton**

Reação: Contaminante (aq) + [ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe (aq) ] → Descontaminação + Fe(OH)<sub>3</sub> (s)

## 2 Tratamento de Águas Industriais <sup>(4)</sup>

O Peróxido de Hidrogênio substitui o cloro gás ou hipoclorito de sódio em tratamento de águas industriais em que se objetiva:

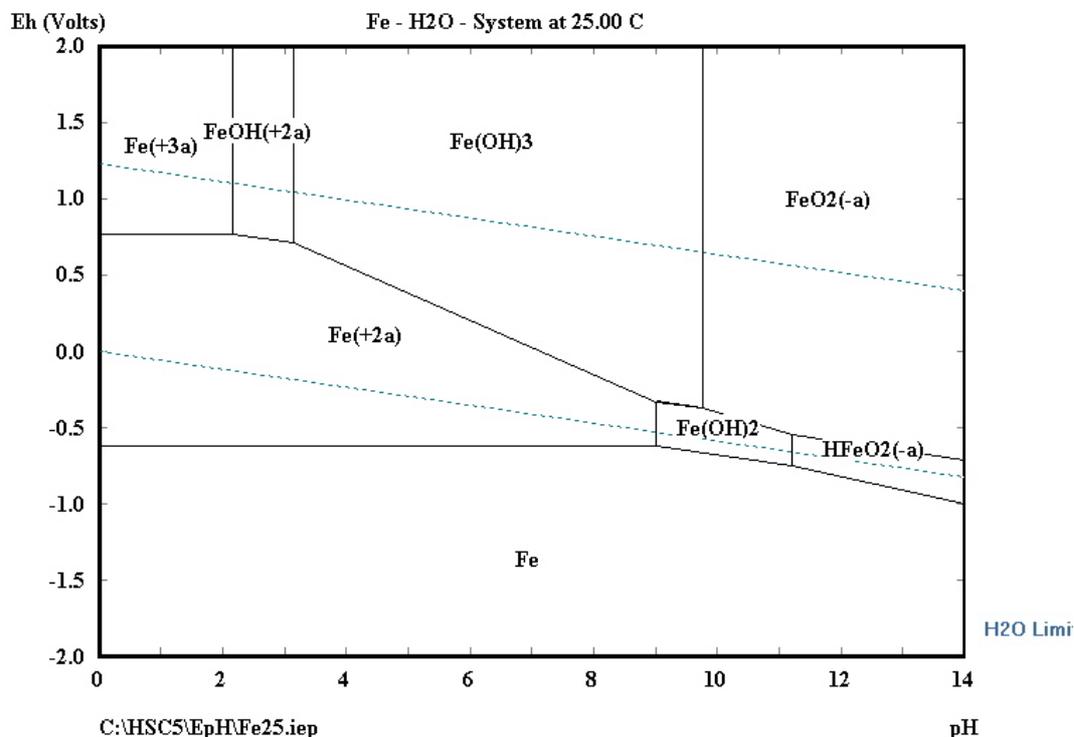
- Oxidação de matéria orgânica dissolvida.
- Desinfecção (ação microbiocida).
- Ação algicida.
- Oxidação e precipitação de ferro e manganês.

As vantagens do peróxido de hidrogênio sobre os oxidantes clorados são de:

- Não agregar íons cloreto à água.
- Aumentar o grau de reciclabilidade da água no processo industrial.
- Evitar a formação de organoclorados.
- Ter estocagem, manuseio e dosagem mais seguros.
- Em geral, apresentar custos de tratamento mais baixos.

## 3 Remoção de Ferro e Manganês <sup>(4)</sup>

Soluções de processos e águas residuárias de processos metalúrgicos são frequentemente contaminadas com íons ferro.



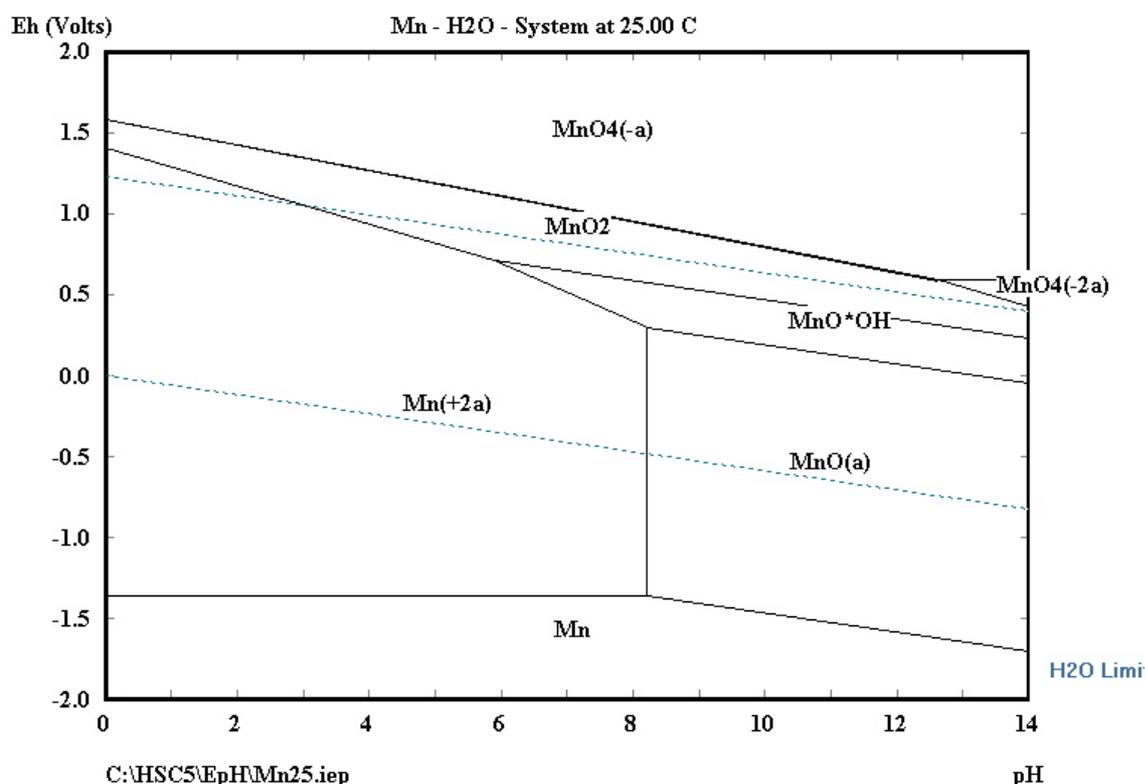
**Figura 3:** Diagrama de Pourbaix do Sistema Fe – H<sub>2</sub>O ( $\{Fe(aq)\}_{total} = 1 \times 10^{-6} M$ ).

Apesar da remoção desse contaminante por precipitação de hidróxido ser um processo simples e amplamente conhecido, é conveniente assegurar que todo o

ferro dissolvido esteja no estado de oxidação 3+, para que o seu hidróxido possa ser eficientemente precipitado a partir de pH = 3 na forma de Fe(OH)<sub>3</sub>, com baixo consumo de base – ao invés de ter que se precipitar Fe(OH)<sub>2</sub> a pH de 9 a 11, como mostra a Figura 3 acima: A oxidação com Peróxido de Hidrogênio é praticamente instantânea, ocorrendo de acordo com a reação:



No que toca à remoção de manganês de águas ou efluentes, de modo a atingir-se um residual de [Mn] = 1x10<sup>-6</sup> M, o diagrama na Figura 4 abaixo, mostra que não se consegue atingir esse objetivo apenas por precipitação do hidróxido Mn(OH)<sub>2</sub>, o qual não é suficientemente insolúvel, e nem apresenta campo de predominância no diagrama. O Mn(OH)<sub>2</sub> nestas condições é substituído pela espécie aquosa mais estável MnO(aq).



**Figura 4:** Diagrama de Pourbaix do Sistema Mn – H<sub>2</sub>O ( $\{\text{Mn}(\text{aq})\}_{\text{total}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ).

Neste tipo de situação, o diagrama mostra que faz-se necessário adicionar um oxidante à solução de modo a precipitar Mn.OH (s) ou MnO<sub>2</sub> (s).

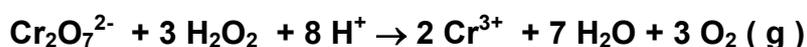
Com o uso de peróxido de hidrogênio como oxidante a reação toma alguns minutos e ocorre de acordo com:



#### 4 Remoção de Cromo <sup>(2,3)</sup>

Um dos processos mais utilizados para tratar efluentes contendo cromo (VI), é a redução química para cromo (III) seguida de precipitação do seu hidróxido. Os agentes redutores convencionalmente utilizados na indústria são o bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>) e o metabissulfito de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Estes agentes, apesar de eficientes, possuem a desvantagem de agregar aos efluentes tratados, cargas adicionais de sulfito residual (não reagido), o que gera um indesejável aumento do nível de DQO do efluente.

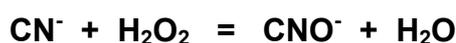
O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como agente redutor do cromo (VI) em meio ácido – com a vantagem de ser uma substância não-contaminante, ou seja, seus produtos de decomposição são apenas oxigênio e água. As seguintes equações representam o processo global de tratamento:



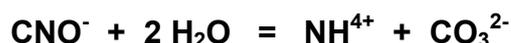
#### 5 Oxidação de Cianetos <sup>(1)</sup>

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é indicado para o tratamento de efluentes clarificados, em especial se os mesmos contiverem íons Cu dissolvidos em concentração superior a 20 mg/L. Na ausência de íons Cu, a reação de oxidação de cianeto tende a ser lenta, requerendo excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para proceder mais rapidamente.

Tanto cianeto livre quanto os chamados complexos metálicos WAD são oxidados de acordo com as seguintes reações, gerando inicialmente a espécie cianato (CNO<sup>-</sup>):



O cianato nas águas dos corpos receptores hidrolisa-se espontaneamente produzindo-se carbonato e amônio, os quais se apresentarão tão diluídos quanto maior for a vazão do corpo receptor:



Eventuais níveis residuais do oxidante empregado em excesso decompõe-se espontaneamente gerando oxigênio:

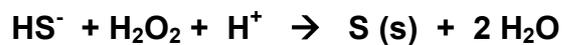


Ao contrário do processo convencional de tratamento com hipoclorito, no tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não ocorre a formação de cloraminas (tóxicas e persistentes no ambiente aquático) ou cloreto de cianogênio gasoso.

## 6 Oxidação de Sulfetos <sup>(4,5)</sup>

O Peróxido de Hidrogênio oxida íons sulfeto produzindo enxofre elementar ou íons sulfato dependendo das condições de reação.

Em meio ácido a neutro:



Em pH neutro, a seguinte reação também pode ocorrer, pela adição de uma maior quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

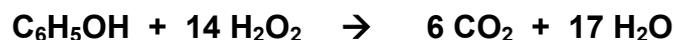


Em meio fortemente alcalino a reação é:



## 7 Oxidação de Fenóis

O tratamento de efluentes contendo fenóis com Peróxido de Hidrogênio é altamente eficaz em atingir os limites da legislação ambiental. É realizado de acordo com a reação abaixo empregando o sistema Fenton ou o sistema UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



## 8 Abatimento de DQO

O enquadramento de níveis de DQO (e DBO) em efluentes, para descarte de acordo com a legislação ambiental geralmente pode ser efetivado por operações de tratamento biológico (tais como de lodo ativado) que levam à redução da DBO contida. Nos casos em que o efluente contém níveis excessivos de substâncias não biodegradáveis, o tratamento biológico não é suficiente, tornando-se necessário a adoção de tratamento adicional com sistemas oxidantes mais potentes. Nestes casos o Peróxido de Hidrogênio (por adição direta ou em Processos de Oxidação Avançada) pode ser empregado para a oxidação dos compostos ditos recalcitrantes, levando ao enquadramento do valor da DQO aos limites das normas ambientais.

Obs: Em análises de efluentes tratados com  $H_2O_2$ , deve-se notar que a presença de eventuais níveis residuais de  $H_2O_2$  resultará em interferência positiva no resultado de determinação de DQO. Torna-se necessário assim, assegurar que ao final do tratamento não haja presença de  $H_2O_2$  residual.

## 9 Conclusões

No tratamento oxidativo de soluções de processos, efluentes líquidos e emissões gasosas, deve-se sempre que possível empregar oxidantes não-contaminantes tais como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio, o ozônio, ou suas combinações em processos de oxidação avançada.

As reações são geralmente rápidas, e eficientes dependendo da correta seleção de oxidante e condições para os contaminantes a remover. Com o uso de oxidantes limpos normalmente evita-se a geração de resíduos sólidos perigosos, o que contribui para possibilitar o reuso de água na indústria, reduzir os custos globais de tratamento e atender à legislação ambiental.

## 10 Referências

- 1) TEIXEIRA, L. A. C., "Cyanide Destruction By Chemical Oxidation" In: Effluent Treatment in The Mining Industry..Concepcion, Chile : Universidad de Concepcion, , pg.389-399, 1998
- 2) TEIXEIRA, L. A. C., "Remoção de Cobre, Cromo, Ferro, Níquel, Zinco e Cianetos de Efluentes" In: 38 Seminário de Laminação, ABM, CD ROM, 2001, Florianópolis.
- 3) M.X. REIS, "Tratamento de Efluentes Contendo Cromo", Dissertação de Mestrado, Dep. Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, dezembro 2000
- 4) Peróxidos do Brasil Ltda, "Boletim Técnico – Peróxidos em Usinas Metalúrgicas e Siderúrgicas", 2003
- 5) TEIXEIRA, L.A., YOKOYAMA, L.; SCORZELLI, I. B.; "Treatment of Effluents and Waste Gases in Steelmaking Plants", 14<sup>th</sup> Conference of Rolling and 1st Conference on Uses of Steel, IAS – 10-13, San Nicolas, Argentina, pg 123-131, 2003

# TREATMENT OF WATERS AND EFFLUENTS WITH HYDROGEN PEROXIDE AIMING AT WATER REUSE <sup>(1)</sup>

Luiz Alberto Cesar Teixeira <sup>(2)</sup>

## *Abstract*

*This paper presents physico-chemical features and economical considerations of processes of water and wastewater treatment, comparing conventional processes based on chlorine / hypochloride and/or bisulfite, with processes based on hydrogen peroxide. There are presented cases of removal of iron, manganese, chromium, sulphides, cyanides, phenols and COD in general.*

*It is observed that hydrogen peroxide is a powerful and clean oxidant, that employed in water and wastewater treatment processes implies in superior environmental quality of operations through the increase in the level of water reuse, and reduction in treatment costs.*

**Key-words:** water treatment; effluent treatment; water reuse; hydrogen peroxide

(1) Paper submitted to the XXV Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades - Florianópolis – Brazil – August 2004

(2) Associate Professor, Eng. Met., MSc, PhD. PUC-Rio, Dept. of Materials Science and Metallurgy, consultant to Peróxidos do Brasil Ltda.