

# TRATAMENTO DE EFLUENTES ATRAVÉS DO USO CONJUGADO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Job Tolentino Jr.<sup>1</sup> e Luiz Alberto Teixeira<sup>2</sup>

1 - Geólogo, M.Sc., Aluno de doutorado PUC-Rio, Dep. Ciência dos Materiais e Metalurgia

2 - Eng. Met., Ph.D., Prof. Associado, PUC-Rio, Dep. Ciência dos Materiais e Metalurgia  
e consultor Peróxidos do Brasil Ltda.

## Resumo

A foto-ativação de peróxido de hidrogênio com radiação UV produz radicais livres OH•. O radical OH• tem um potencial de oxidação muito maior se comparado ao do próprio peróxido, e com a vantagem de ser um composto também compatível com o meio ambiente. A combinação de peróxido de hidrogênio e radiação UV pode ser usada para destruir uma larga faixa de compostos orgânicos que podem ser encontrados em efluentes de processos de extração e manufatura metalúrgica.

## Palavras-chave

tratamento de efluentes - peróxido de hidrogênio - radiação ultravioleta

## Abstract

Photo-activation of hydrogen peroxide with UV radiation yields OH• free radicals. The OH• radical has a much higher oxidation potential compared to that of the peroxide itself. And, like hydrogen peroxide, it is an environmentally-friendly compound. The combination of hydrogen peroxide and UV radiation can be used to destroy a wide range of organic compounds commonly present in effluents of metal extraction and manufacturing processes.

## Key-words

effluent treatment - hydrogen peroxide - UV radiation

## Introdução

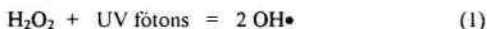
Atualmente encontram-se em uso diversas tecnologias de tratamento de efluentes com peróxido de hidrogênio. Os poluentes abatidos são, na maioria dos casos, compostos orgânicos, cianetos, arsênio, óxidos nitrosos e sulfetos.

Por mais satisfatórios que sejam esses processos, a prática de utilização mostra que ainda existe espaço para melhorar aspectos operacionais, bem como para ampliar o espectro de poluentes que podem ser abatidos.

Um desenvolvimento que vem ganhando importância nos últimos três anos é o que faz uso da foto-ativação do peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (Processo  $H_2O_2/UV$ ) para o tratamento oxidativo de efluentes.

O processo  $H_2O_2/UV$  mantém as características de elevada compatibilidade ambiental típicas dos tratamentos convencionais com peróxido. O peróxido de hidrogênio ao se decompor deixa como resíduo apenas água e oxigênio. A radiação ultravioleta além da conhecida ação microbicida, tem a capacidade de induzir a decomposição de diversos compostos químicos. Assim, nos processos  $H_2O_2/UV$ , não se introduz contaminantes no meio que está sendo tratado.

Nesta tecnologia, os principais oxidantes no sistema são radicais hidroxila, produzidos por fotólise direta do peróxido de hidrogênio pela radiação UV de acordo com a reação:



## Produção fotoquímica de radicais livres

Algumas reações químicas se processam rapidamente quando seus reagentes são expostos à luz. Entretanto, na ausência da luz e à mesma temperatura, a velocidade da reação não é apreciável. Reações dessa espécie, isto é, que requerem luz para se processar, são chamadas reações fotoquímicas. Muitas destas reações são bastante conhecidas, como por exemplo: o escurecimento de uma película fotográfica quando exposta à luz; a decadência gradual das cores dos tecidos na presença de luz e o processo da fotossíntese no qual o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  presentes na atmosfera, na presença de clorofila, são transformados em carboidratos e  $\text{O}_2$ . [1]

Basicamente as propriedades dos processos fotoquímicos advêm da natureza quântica da radiação eletromagnética e da sua interação com a matéria. Como é bem conhecido [2], uma dada frequência de luz pode ser emitida ou absorvida em unidades de energia dada pela relação:

$$E = hv \quad (2)$$

onde  $v$  é a frequência e  $h$  é a constante de Planck, uma relação a qual pode também ser expressa na forma:

$$(2,8579 \times 10^8) / (\text{Comprimento de onda em } \text{Å}) = E \text{ ( cal / mol )} \quad (3)$$

Como conseqüência, a luz de uma dada frequência pode somente ser absorvida ou emitida por uma molécula se esta puder simultaneamente doar ou receber uma energia igual a  $hv$ .

Como a luz é uma forma de energia, quando uma molécula ou íon poliatômico a absorve, seu nível de energia interna aumenta. A molécula ou íon podem ser excitados rotacional, vibracional ou eletronicamente. E em algumas ocasiões uma ou mais ligações covalentes do íon ou molécula se rompem. Esse rompimento da ligação resulta na formação de

átomos ou grupos de átomos que tem um elétron desemparelhado e são denominados radicais livres.

Pode-se portanto definir um radical livre como uma entidade química que tem um ou mais elétrons desemparelhados e que pode existir durante um intervalo de tempo suficiente para tomar parte em uma etapa de uma reação química [1].

A maioria das substâncias que se dissociam em radicais por meio de aquecimento a temperaturas moderadas, também se dissociam quando absorvem luz ultravioleta.

Um grande número de exemplos do uso dos peróxidos como foto-iniciadores de polimerização tem sido descritos [2]. Não obstante existe o obstáculo de somente absorverem em comprimentos de ondas menores que 3200 Å, o que o dificulta o seu uso eficiente em equipamentos de vidro comum.

Outras classes de substâncias que prontamente se decompõem em radicais por meio térmico e fotoquímico são os compostos organometálicos tais como o dimetilmercúrio e o tetraetilchumbo.

### **Aspectos tecnológicos [3]**

O equipamento necessário para o tratamento de efluentes pelo processo  $H_2O_2$  / UV consiste de: uma unidade de oxidação; um módulo de alimentação de peróxido de hidrogênio; um módulo de alimentação de ácido; um módulo de alimentação de base; um módulo de geração de luz UV; e um painel de controle.

As unidades de oxidação são arranjadas em série, e os módulos de geração de luz UV são montados no interior destas unidades de forma que fiquem envolvidos pelo fluxo de efluentes. Limpadores devem ser montados com o objetivo de remover os sólidos que eventualmente venham a se acumular sobre as unidades de geração de UV. Estes sólidos

podem ser produzidos de diversas formas. Podem, por exemplo, resultar da oxidação e hidrólise de íons metálicos presentes (tais como ferro e manganês).

### **Alguns exemplos**

Nos dias de hoje, e nos anos que estão por vir, tanto a água potável quanto a de uso industrial tendem a se tornar um insumo cada vez mais caro. Isto porque sua demanda cresce a cada ano, e apesar de recurso renovável, suas fontes são finitas. Somente o parque industrial norte americano consome diariamente algo em torno de 35 bilhões de litros de água. Uma parcela significativa deve ter níveis de pureza muito elevados, com impurezas na faixa de ppb. Isto levou ao desenvolvimento de processos para a produção de água ultrapura para utilização na indústria [4].

Estes processos [4] demandam o uso de métodos químicos, membranas para filtração e ultrafiltração, deionização por osmose reversa, troca iônica, deionização contínua e eletrodialise. Nestes casos, após passarem por estes métodos, a água deverá passar pela etapa conhecida como pós-tratamento, visando eliminar contaminantes orgânicos, partículas, bactérias, gases dissolvidos e íons remanescentes na água purificada pela deionização. Nestes casos, utiliza-se o UV para o controle de bactérias, associado ao gás ozônio em conjunção com os métodos de deionização para a remoção de orgânicos. No caso específico do uso do UV para o controle de bactérias, utiliza-se radiação na faixa de 200-300 nm, o que pode provocar modificações no material genético do microorganismos. Neste tipo de aplicação, o comprimento de onda de 260 nm é considerado, para a maioria dos microorganismos, o mais eficiente. As lâmpadas produzidas comercialmente geram UV na faixa de 254 nm. Analisando-se o efeito da luz UV numa coluna de troca iônica onde circula água contendo 20 ppb de carbono orgânico total, constatou-se que este teor caiu para níveis de 5-6 ppb [4].

O processo conhecido como "perox-pure chemical oxidation technology" [3] foi submetido a um teste com duração de 3 semanas onde foram tratados 120000 litros de água subterrânea contaminada com compostos orgânicos voláteis (VOC). A área de estudo tinha 1000 m<sup>2</sup>. Os compostos orgânicos voláteis eram: tricloroeteno (TCE), e tetracloroeteno

(PCE). A água subterrânea contaminada com VOC apresentava níveis de: 1000 g/l de TCE e 100 g/l de PCE. Cartuchos de filtro foram usados para remover sólidos suspensos maiores que 3  $\mu\text{m}$  da água subterrânea antes desta entrar no tratamento. A elevada eficiência na remoção de substâncias contaminantes permitiu alcançar os limites impostos pela legislação da Califórnia em níveis de confiança estatística superiores a 95 %. A instalação está esquematizada na Figura 1.

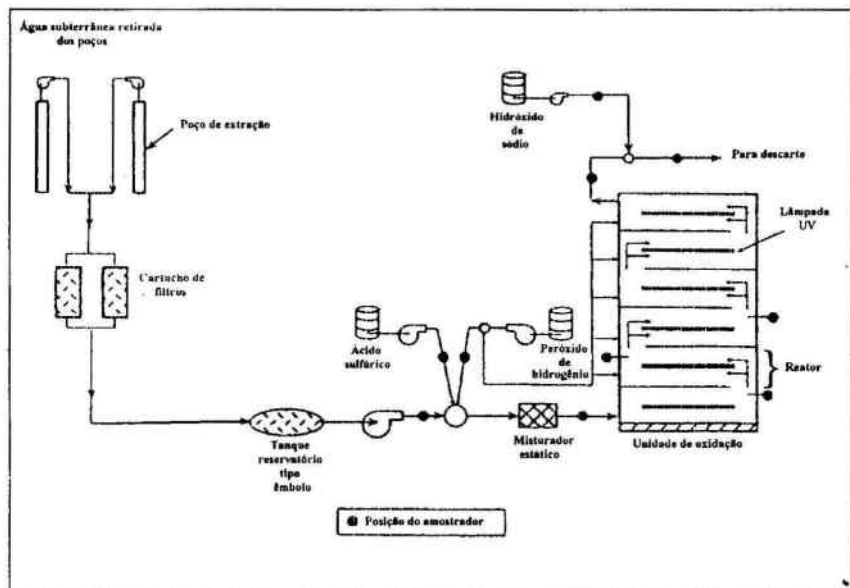


Figura 1: Equipamentos do Processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  utilizados em teste de descontaminação de águas subterrâneas [3].

No processo desenvolvido pela Mitsubishi-Gas-Chem-Co[5], o peróxido de hidrogênio é adicionado ao efluente aquoso que contém fósforo ou ácido hipofosforoso. A luz UV é irradiada sobre o efluente e converte os contaminantes em ácido fosfórico. Neste processo, 1 litro de efluente contendo Ni com  $\text{pH}=4$  contendo 31,2 g/l de ácido hipofosforoso, 29,8 g/l de ácido fosfórico, e 5,1 g/l de ions de Ni foram tratados com 152,3 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 35%. A mistura

foi aquecida a 25 °C e iluminada com 100 W de lâmpadas UV durante 1 hora. Resultou que as concentrações de ácido hipofosforoso e fosforoso foram reduzidos a menos de 0,1 g/l.

Um estudo recente realizado na PUC-Rio sobre destruição de cianetos pelo uso combinado de peróxido de hidrogênio e luz UV solar [6] mostra que a degradação natural de efluentes em barragens de rejeitos, reforçada com o tratamento químico oxidante, faz aumentar significativamente a velocidade do processo.

Um mecanismo foi apresentado segundo as reações [7]:

- (1)  $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{uv}} 2\text{OH}\bullet$
- (2)  $\text{OH}\bullet + \text{CN}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CN}\bullet$
- (3)  $\text{CN}\bullet + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{HOCN}$
- (4)  $\text{HOCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCN}^-$
- (5)  $\text{CN}\bullet + \text{CN}\bullet \rightarrow (\text{CN})_2$
- (6)  $(\text{CN})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCN} + \text{OCN}^-$
- (7)  $\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$
- (8)  $\text{CN}\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$
- (9)  $\text{OH}\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$
- (10)  $2\text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

Nesse estudo foram utilizadas soluções sintéticas. Para estudar a taxa de degradação do cianeto livre, todas as experiências partiram de uma mesma concentração inicial de 26 mg/l, a 25 °C seguindo um plano fatorial estatístico a dois níveis, para verificar o efeito das variáveis pH, % de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e comprimento de onda do UV. Os resultados desse estudo [6] podem ser parcialmente ilustrados pelas curvas [CN] versus tempo, apresentadas na Figura 2, a seguir:

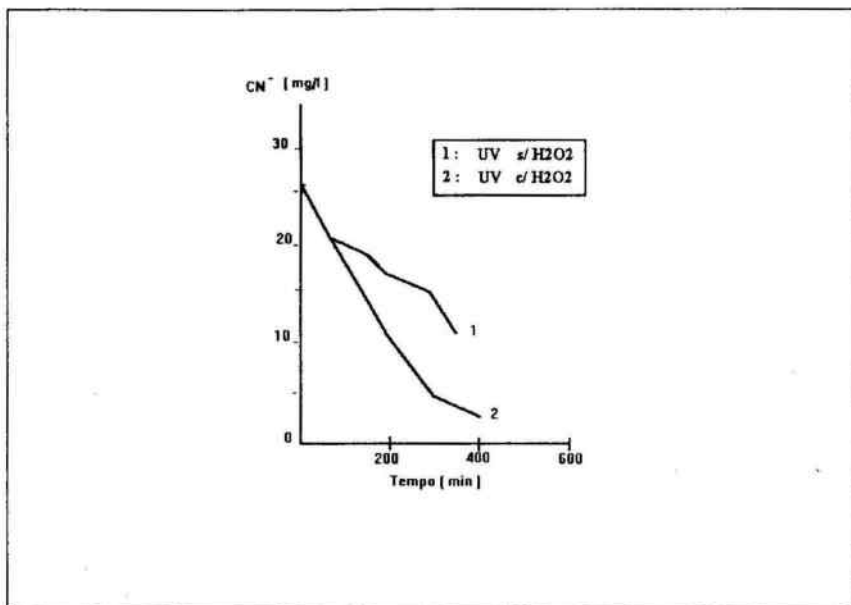


Figura 2: Efeito de UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na destruição de  $\text{CN}^-$  em água a  $\text{pH} = 9$  e  $T = 25^\circ \text{C}$ .

O processo desenvolvido pela Nulite [8] propõe a degradação de poluentes orgânicos em presença de dióxido de titânio. O reator consiste de uma jaqueta de aço inoxidável contendo uma lâmpada UV que emite luz com comprimento de onda na faixa de 300-400 nm. Esta lâmpada é montada axialmente dentro da jaqueta. Uma manga fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  revestida com uma malha de fibra de vidro é envolvida em torno da lâmpada. Água contaminada, especificamente com 2, 4 - diclorofenol ou nitrobenzeno, foi bombeada através da jaqueta. Ao ser iluminado, o  $\text{TiO}_2$  era ativado e catalisava uma reação com água adsorvida formando radicais hidroxila que oxidavam os orgânicos a constituintes atóxicos tais como  $\text{CO}_2$  e água. Prevendo a possível desativação do  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado como um receptor de elétrons. Com o peróxido, observou-se a duplicação das taxas de degradação da solução com 10 ppm de 2,4 - DCP, e um aumento de sete vezes da taxa de degradação da solução com 60 ppm de nitrobenzeno.



No processo desenvolvido pela Sandia National Laboratories [9], o  $H_2O_2$  aumentou as taxas de degradação de orgânicos nos seus reatores fotocatalíticos em escala piloto. Estas unidades eram constituídas de espelhos de rastreamento solar parabólicos e lineares que concentravam a luz solar, e principalmente o UV, para o interior de um tubo de transmissão. Água contendo tricloroetileno (TCE) como poluente e 0,1% de  $TiO_2$  em suspensão, foi bombeada através do tubo. O sistema efetivamente reduziu 5ppm de TCE para 5ppb em 4 minutos a uma vazão de 42 l/min, e 100ppb de TCE foi reduzido para 5ppb em 3 minutos a uma vazão de 95 l/min.

### **Conclusão**

O Processo  $H_2O_2$  / UV destaca-se como uma nova geração de tratamento oxidativo de efluentes. Suas principais características revelam:

- (1) um sistema de oxidação potente - a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 0$ , o potencial redox do radical  $OH\bullet$  é de aproximadamente 2,8 V, contra 1,8 V do  $H_2O_2$  (ambos referidos ao eletrodo padrão de hidrogênio);
- (2) elevada compatibilidade ambiental - o emprego desse sistema oxidativo deixa como resíduo final apenas água e oxigênio;
- (3) os equipamentos necessários para operar o processo são relativamente simples, de fácil montagem, operação e manutenção.

### **Referências Bibliográficas**

- 1- QUAGLIANO, J.V. VALLARINO, L. M., Quimica, Editora Guanabara Dois S.A., 855p., Rio de Janeiro, Brasil

- 2- WALLING, C., Free Radicals in Solution, John Wiley & Sons Inc., EUA, 631p., 1957
- 3- Technology Demonstration Summary, Perox-Pure Chemical Oxidation Technology, Peroxidation Systems, Inc., United States Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, EPA/540/SR-93/501, EUA; 1993.
- 4- Parekh, B. S., Get Your Process Water To Come Clean, Chemical Engineering; McGraw-Hill Publication, p.70-85, jan. 1991.
- 5- Treating Wastewater Discharge From Platin Process Comprises Irradiating With UV Light To Convert E. G. Phosphoric Acid, After Adding Hydrogen Peroxide To Solution, Mitsubishi-Gas-Chem-Co, Demande de brevet (DBREV) JP 04/338284; Japão; 1991
- 6- HERMANN, G. R., Destrução de cianetos pelo uso combinado de peróxido de hidrogênio e luz UV solar, Projeto final de graduação, Dep. C. Materiais e Metalurgia PUC-Rio, Rio de Janeiro; Brasil; 45p., 1993
- 7 - SERPONE, N. BORGARELLO, E. BARBENI, M. PELZZETTI, E. PICHAT, P. HERMANN, J. M. FOX, M. A., Photochemical Reduction of Gold (III) on Semiconductor Dispersions of  $\text{TiO}_2$  in the Presence of  $\text{CN}^-$  Ions: Disposal of  $\text{CN}^-$  by Treatment with Hydrogen Peroxide; Journal of Photochemistry, v.36, p. 373-383, 1987
- 8 - AL-EKABI, H., A New Reactor For Photocatalytic of Organics (Esp. Dichlorophenol And Nitrobenzene) In Wastewaters in the Presence of Titanium Dioxide, UV Rays, and Hydrogen Peroxide; Chemical Engineering (CHENA), v. 97, NR9, p.17, EUA, 1990
- 9 - SANDIA NATIONAL LABORATORIES, Pilotscale Reactor For Photodecomposition of Organic Compounds (E.G. Trichloroethylene) by Catalytic Action of Titanium Dioxide Enhanced by Addition of Hydrogen Peroxide in Presence of UV Rays, Chemical Engineering (CHENA), v.97, NR9, p.17, EUA, 1990.