

I-303 - DIMINUIÇÃO NA DOSAGEM DE CLORO EM ETAS USANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Luiz Alberto Cesar Teixeira⁽¹⁾

Engenheiro e MSc pelo DEMa da PUC-Rio. PhD pelo Imperial College (Universidade de Londres). Professor Associado da PUC-Rio em Enga. de Materiais e Enga. Ambiental. Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay)

Mariana de Faria Gardingo

Bióloga pela USS Vassouras, MSc pela PUC-Rio, atualmente doutoranda no DEMa da PUC-Rio

José Mariano Bonfatti

Químico pela FSA Santo André, Assistente Técnico em P&D na Peróxidos do Brasil Ltda.

Pércia Patriarca

Química pela UFPR, Assistente Técnico em P&D na Peróxidos do Brasil Ltda.

Endereço⁽¹⁾: Rua Marques de São Vicente, 225 – 501 L – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 22451-040 - Brasil - Tel: (21) 3527-1233 - e-mail: teixeira@puc-rio.br

RESUMO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um potente oxidante líquido, que por não introduzir elementos contaminantes na água a tratar, não ser formador de organo-halogenados, e ser um dos oxidantes químicos de mais baixo custo, vem nos últimos 10 anos apresentando crescimento de sua aplicação em ETAs, em vários países do mundo.

As operações em escala industrial já estabelecidas no Brasil e em outros países têm, dependendo dos contaminantes contidos em cada manancial, revelado benefícios em:

- Diminuição da carga de cloro na água;
- Diminuição da formação de trihalometanos;
- Melhoria do gosto e odor da água;
- Remoção de micro-contaminantes;

No presente trabalho são apresentados casos de novas aplicações em curso de desenvolvimento de uso de peróxido de hidrogênio como pré-oxidante no tratamento de águas para:

- Remoção de Ferro e Manganês;
- Degradação de tensoativos;
- Redução de consumo de coagulantes.

PALAVRAS-CHAVE: Peróxido de Hidrogênio, Oxigênio Singlet, Per-Oxidação Avançada, Remoção de Ferro e Manganês, Degradação de Tensoativos, Redução de Consumo de Coagulantes, Diminuição de Dosagem de Cloro.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem o objetivo de divulgar aprendizados recentes no uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como pré-oxidante em Tratamento de Águas, e como o seu emprego em ETAs pode causar diminuição nas cargas aplicadas de cloro, cumprindo, sem formar organoclorados, funções químicas que antes teria o cloro que desempenhar.

O peróxido de hidrogênio vem há cerca de 10 anos sendo introduzido no tratamento de águas, em ETAs no Brasil, América do Norte, Europa e Japão [1 - 12].

Os pontos fortes do peróxido de hidrogênio no tratamento de águas são os seguintes:

- 1 – É um oxidante potente ($e_H = 1.8$ V); mais potente do que o oxigênio, o cloro, o dióxido de cloro, o permanganato, e menos potente do que o ozônio).
- 2 – É uma substância que não introduz elementos contaminantes na água.
- 3 – É uma substância que não é persistente no meio ambiente; decompõe-se espontaneamente em água e oxigênio; é uma substância limpa.

4 – É um produto químico produzido em larga escala, custando aproximadamente o mesmo que o cloro, mais barato do que o hipoclorito, do que o dióxido de cloro, do que o permanganato, e do que o ozônio (comparações baseadas em preço por kg de 100 % de princípio ativo nos produtos comerciais).

Embora o seu potencial de oxidação seja elevado, seu desempenho cinético é relativamente mais lento do que os outros oxidantes. Daí que para ser eficaz, necessita maiores tempos de reação, ou de ativação através dos chamados Processos de Oxidação Avançada (POA), onde o mesmo decompõe-se gerando radicais livres HO^* e O_2^* , os quais são bem mais potentes e reativos do que todos os outros oxidantes citados.

Na Europa, Estados Unidos e Japão, o H_2O_2 em ETAs é dosado em POAs, associado à ozonização (em ETAs mais antigas), e associado à fotólise com radiação ultravioleta (nas ETAs mais modernas). Nesses tratamentos, a dosagem de um pequeno excesso de H_2O_2 (até 5 ppm) assegura que não resultará bromato residual na água tratada (limitado a 10 ppb na EU e USA e em 25 ppb no Brasil), bromato esse que é gerado pela ozonização de águas de mananciais contendo mesmo baixas concentrações de brometo.

No Brasil, as atuais aplicações do peróxido de hidrogênio no tratamento de águas são:

1 – Pré-oxidação em reservatórios e pontos de captação para o controle / inativação de microalgas (cianobactérias) e moluscos (mexilhão dourado).

2 - Pré-oxidação em ETAs com aplicação direta do H_2O_2 ou em POA Fenton com o objetivo de oxidar ferro, manganês, matéria orgânica dissolvida, em particular tensoativos dissolvidos, e substâncias que comunicam gosto e odor objetáveis (MIB e geosmina).

Em geral, o interesse de tratadores de águas no peróxido de hidrogênio e em outros oxidantes poderia ser traduzido em: poder fazer tudo que o cloro faz, sem causar os problemas que o cloro em dosagens excessivas pode causar, tais como lise de células de cianobactérias; formação de organoclorados tóxicos tais como a classe dos trihalometanos (THM); e, além disso, poder alcançar alguns benefícios que o cloro nas baixas dosagens usuais não consegue, tais como a oxidação de MIB e geosmina.

E é sobre esses benefícios que o H_2O_2 mostra utilidade a custos mais baixos do que os outros oxidantes citados, e, além disso, ainda pode acarretar em redução de consumo de coagulantes.

APRESENTAÇÃO DE CASOS

A seguir são apresentados resultados de testes de jarro com amostras de águas brutas de ETAs de algumas cidades brasileiras, onde havia por parte dos tratadores, interesse em aperfeiçoar a remoção de alguns contaminantes específicos.

Remoção de Ferro e Manganês

Estudamos a alternativa de substituir total ou parcialmente a utilização de cloro na pré-oxidação de uma água que sazonalmente apresenta aumento de concentração de ferro e manganês no manancial.

Tabela 1: Precipitação de Ferro e Manganês – Pré-Oxidação com H_2O_2 e com NaClO

Teste	Dose H_2O_2 mg/L	Dose NaClO mg/L	[Fe] mg/L	[Mn] mg/L
Água Bruta			0.658	0.125
3	4	0	0.137	0.040
4	0	4	0.135	0.022
5	2	2	0.119	0.000

A remoção de manganês na ETA é geralmente difícil, exigindo uma dosagem de cloro na pré-oxidação de 4 ppm ou mais para enquadrar a $[\text{Mn}] < 0,1$ mg/L. Os resultados mostraram que a substituição parcial e total da

dosagem de 4 ppm de cloro por até 4 ppm de H_2O_2 permitiu, conforme reportado na Tabela 1, alcançar valores de [Fe] e de [Mn] dentro dos padrões da Portaria 518, reduzindo a carga de cloro aplicada no tratamento.

Degradação de Tensoativos

A degradação em águas e efluentes de surfactantes como o SLS (Lauril Sulfato de Sódio - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$), os quais são empregados em grande escala em produtos de uso industrial e doméstico, é um processo que requer o uso de oxidação avançada. Em ETAs que produzem água para consumo humano a partir de mananciais impactados por descarte de esgotos, a solução atual consiste em degradar os surfactantes em uma etapa de pré-oxidação com Fenton. O processo é eficaz e nesse caso gera um resíduo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mas que pouco contribui ao resíduo usual da ETA. O processo Fenton, porém demanda, além da etapa de oxidação, uma primeira etapa de acidificação, e uma etapa final de neutralização, manobras essas que acarretam custos químicos.

Estudamos a alternativa do uso da Per-Oxidação-Avançada (PER-POA) pela combinação peróxido + hipoclorito. O processo mostrou-se simples e muito eficiente com relativamente baixa dosagem do sistema oxidante. O gráfico da Figura 1 a seguir mostra as curvas cinéticas de degradação do SLS nas três condições oxidantes testadas: (i) somente H_2O_2 ; (ii) somente NaClO ; e (iii) O_2^* gerado pela reação $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClO}^-$:

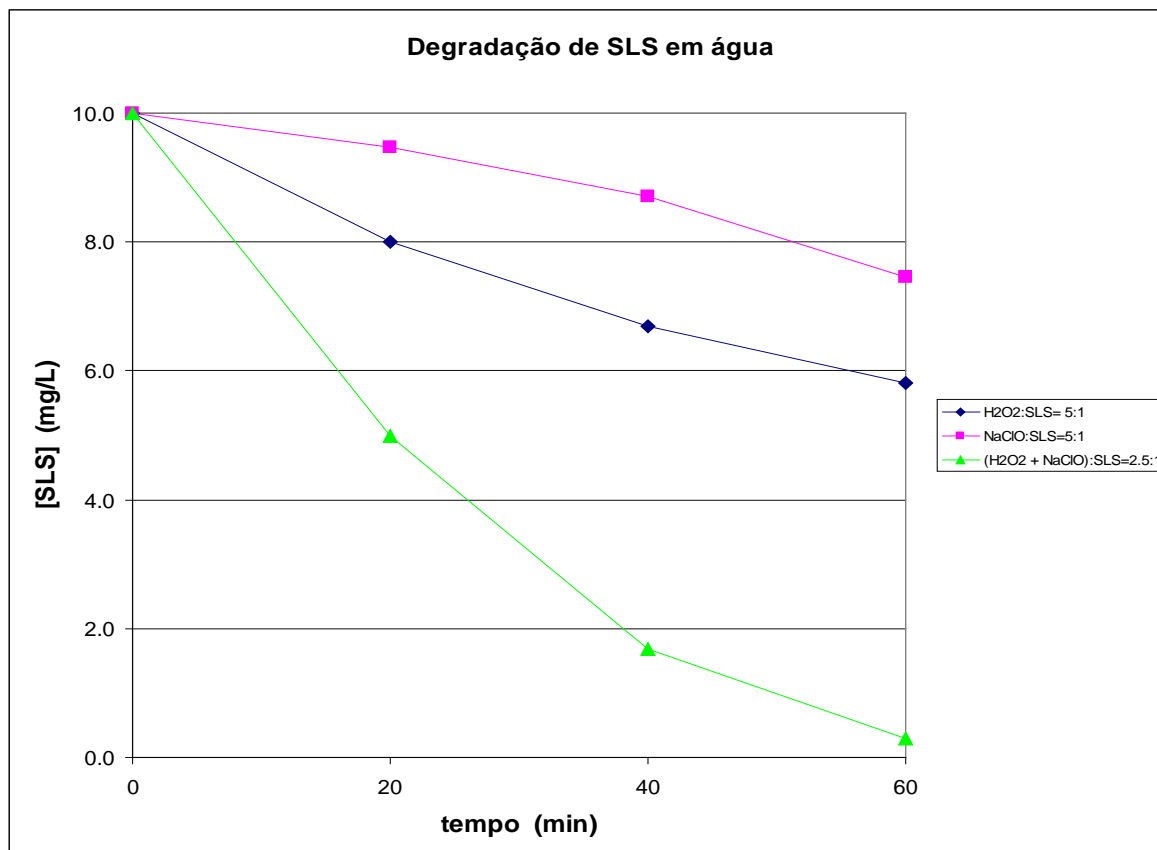


Figura 1: Comparação de reações de degradação de [SLS] inicial = 10 mg/L pelos oxidantes peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio separados e pela sua combinação PER-POA; em relações de oxidantes = ([NaClO] ou [H₂O₂]) : [SLS] = 5:1, ou ([H₂O₂] + [NaClO]) : [SLS] = 2,5:1.

Em 60 minutos de reação, a meta de se reduzir a [SLS] de 10 mg/L para menos do que 0.5 mg/L foi alcançada na Per-Oxidação-Avançada, enquanto que os dois oxidantes em dosagens iguais, mas separadamente, chegaram a apenas 5 mg/L; evidenciando assim a ação sinérgica entre o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito, que gerando o oxigênio singlet, degradou eficientemente o contaminante. A reação de geração do oxigênio singlet responsável pelo ataque às moléculas do SLS é a equação 1 a seguir:



Redução de Consumo de Coagulantes

Em uma ETA que opera sem pré-oxidação, existe interesse em avaliar o uso de pré-oxidantes não clorados com o objetivo de oxidar matéria orgânica dissolvida e controlar o crescimento de algas e limo, sem aumentar o potencial de formação de THMs.

Os testes reportados nas Tabelas 2 e 3 abaixo ilustram o efeito do H_2O_2 em um estudo que atualmente ainda se encontra em andamento quanto ao acompanhamento de parâmetros hidrobiológicos, bacteriológicos, e de demanda de cloro e cal (ano 2010).

Tabela 2: Teste de Jarro Sem Adição de Pré-Oxidante – Turbidez de Água Decantada

ENSAIO	Dosagem $Al_2(SO_4)_3$ (ppm)	Dosagem $FeCl_3$ (ppm)	pH coagulação	Turbidez (UNT)
1	10	2	6,49	2,78
2	12	2	6,36	2,71
3	14	2	6,29	2,66
4	16	2	6,19	3,08
5	18	2	6,11	3,21
6	20	2	5,96	4,29

Neste teste da Tabela 2, a dosagem ideal do coagulante encontrada foi a de 14 ppm de $Al_2(SO_4)_3$, para levar ao menor valor uma turbidez.

Um teste de jarro adicional, reportado a seguir, foi realizado com pré-oxidação em 1.5 h com de 0,5 ppm de H_2O_2 , antes da adição dos coagulantes. Na Tabela 3 abaixo estão apresentados os resultados.

Tabela 3: Testes de Jarro com Pré-Oxidação com H_2O_2 – Turbidez de Água Decantada

ENSAIO	Dosagem $Al_2(SO_4)_3$ (ppm)	Dosagem $FeCl_3$ (ppm)	Dosagem $[H_2O_2]$ (ppm)	Residual H_2O_2 após 30 min (ppm)	pH coagulação	Turbidez (UNT)
7	10	2	0,5	0,1	6,49	2,58
8	12	2	0,5	0,0	6,36	1,89
9	14	2	0,5	0,0	6,29	1,57
10	16	2	0,5	0,0	6,19	1,59
11	18	2	0,5	0,0	6,11	1,56
12	20	2	0,5	0,0	5,96	2,12

No Ensaio 7, utilizando-se a pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, observou-se que a dosagem de $Al_2(SO_4)_3$ pode ser reduzida de 4 ppm obtendo-se um valor de turbidez ainda menor do que a de menor valor (ensaio 3) obtida sem a pré-oxidação. Num caso assim, só a redução no consumo de coagulante paga a dosagem do H_2O_2 . E caso o interesse seja apenas na redução da turbidez da água decantada, sem intuito de reduzir a carga de coagulante, conclui-se que a pré-oxidação com o H_2O_2 causa uma diminuição expressiva na turbidez, de 2,66 para 1,57 UNT.

CONCLUSÕES / CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização em larga escala do Peróxido de Hidrogênio no tratamento de água potável, é relativamente recente e vem crescendo em várias regiões. Desde o ano 2000, em países como os Estados Unidos, França, Holanda, Japão e Brasil, aplica-se o produto em reservatórios e ETAs. Atualmente no Brasil, mais de 20 milhões de pessoas já são diariamente atendidas, consumindo água potável de estações que aplicam peróxido de Hidrogênio na pré-oxidação, controle de algas e remoção de tensoativos.

As operações em escala industrial já estabelecidas no Brasil e em outros países têm, dependendo dos contaminantes contidos em cada manancial, revelado benefícios em:

- Diminuição da carga de cloro na água.
- Diminuição da formação de trihalometanos.
- Melhoria do gosto e odor da água.
- Remoção de micro-contaminantes.
- Redução no consumo de coagulantes e floculantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MIYAGAKI, T., Bromate Formation and its Control in Advanced Water Treatment System, Bureau of Waterworks, Tokyo Met. Gov, Japan, 2006
2. La Qualité de L'Eau du Robinet, CENTRE D'INFORMATION SUR L'EAU, Document CIEAU, France, 2007
3. RIVELINO, V.O., RIVELINO, O., SOUZA, W.F.R., MONDONI, M., TEIXEIRA, L.A.C., "The use of Hydrogen Peroxide as Algaecide", VII Intl Conf on Toxic Cyanobacteria, Rio de Janeiro, September, 2008, pg 64
4. BRANDÃO, C.C.S. e AZEVEDO, S.M.F.O, Cianobactérias tóxicas: Impactos na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano, Relatório do MS/FUNASA, Brasília, 2001
5. SABESP – Companhia de Saneamento Básico de Estado de São Paulo, Edital do Pregão SABESP ON-LINE CSS 33.193/06, baixado de http://www.jacoby.pro.br/ED33193_06.pdf, em 14/5/2009
6. EMBASA – Empresa Baiana de Águas e Saneamento, INFOOPE OM-PQGF 2005, baixado de http://www.embasa.ba.gov.br/download/infoope_OM-PQGF2005.pdf, em 14/5/2009
7. KRUIHOF, J.C., KAMP, P.C. and BELOSEVIC, M., UV/H₂O₂-treatment: the ultimate solution for pesticide control and disinfection, Water Supply Vol 2 No 1 pp 113–122 © IWA Publishing 2002
8. ROYTE, E., A Tall, Cool Drink of ... Sewage ?, baixado de <http://www.nytimes.com/2008/08/10/magazine/10wastewater-t.html?pagewanted=print>, em 15/5/2009
9. WILLIAMS, G., KAMP, P., KRUIHOF, J., Advanced Oxidation for Organic Contaminant Control at PWN's Andijk Water Treatment Plant – UV/H₂O₂ – GAC Pilot Scale Experience, IOA 17th World Ozone Congress – Strasbourg 2005
10. Meirie de Metz, METZ INVESTIT DANS UNE EAU DE QUALITE !, baixado de http://www.mairie-metz.fr/METZ/ENVIR/ENVIR_EAU.html, em 15/5/2009
11. GALEY, C., PASLAWSKI, D., Reporte Compagnie Générale des Eaux, Revue L'Eau, Industrie, les Nuisances, n. 161, pg. 46-49, 2005
12. SOVERAL, C., WOLFF, M.L., DMAE investe em tecnologia para garantir qualidade de água, Revista Ecos, no. 26, Agosto, 2007, pg 18-23