

NOVOS DESENVOLVIMENTOS EM TRATAMENTO DE SOLUÇÕES DE PROCESSOS E AFLUENTES COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Luiz Alberto C. Teixeira

Prof. Associado: PUC-Rio - Depto. de Ciência dos Materiais e Metalurgia - Laboratório PeroxiTec

Consultor: Peróxidos do Brasil Ltda

E-mail: teixeira@dcm.puc-rio.br

RESUMO

No trabalho são apresentados aspectos físico-químicos de operações industriais relativos a:

- Purificação de Soluções:

Remoção de Ferro, Remoção de Cl, Remoção de Cobalto, Remoção de Manganês,

- Tratamento de Efluentes e Emissões Gasosas:

Remoção de CN, Remoção de Cromo, Remoção de Arsênio, Oxidação de Sulfetos, Oxidação de Fenóis, Absorção de NO_x, Absorção de SO₂.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de efluentes, tratamento de gases, peróxido de hidrogênio

1. OXIDANTES PEROXIDADOS

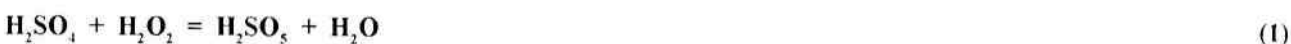
Compostos peroxidados são potentes oxidantes à base de H₂O₂ ou seus derivados. Cada vez mais vem sendo empregados no tratamento de soluções de processos, efluentes líquidos e emissões gasosas nos mais diversos segmentos de produção industrial. Além de rápidos e eficientes para o abatimento de uma gama de espécies, são não-tóxicos e não-contaminantes, o que em muitos casos viabiliza a re-utilização de águas tratadas.

1.1 Sistemas Peroxidados

A aplicação de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) – de forma direta ou combinada (Ácido de Caro (H₂SO₄), foto-ativado com radiação UV, e Reagente de Fenton), constitui os chamados Sistema Peroxidados.

O peróxido de hidrogênio é comercializado em bombonas, IBCs plásticos de 1 m³ e iso-tanks em concentrações de até 70% H₂O₂.

O Ácido de Caro é uma solução contendo H₂SO₅ (ácido peroxo-mono-sulfúrico) produzido pela mistura de reagentes concentrados H₂SO₄ (mínimo 95%) e H₂O₂ (50 - 70%) de acordo com a reação:



O Ácido de Caro é gerado continuamente - sob demanda do processo de tratamento de efluentes, em um gerador compacto desenvolvido pela Solvay / Peróxidos do Brasil. A reação de produção é praticamente instantânea e altamente exotérmica. O produto é gerado a temperaturas entre 110 e 120°C e deve ser imediatamente dosado no(s) tanque(s) de tratamento.

O reagente de Fenton é gerado a partir da mistura de H₂O₂ com íons Fe em meio aquoso, resultando na produção de radicais livres OH:



A foto-ativação do peróxido de hidrogênio com radiação ultra-violeta em 254 nm, provoca a ruptura da molécula de H₂O₂, gerando radicais livres OH[·], de acordo com a equação:



Os radicais livres OH gerados in situ tanto no sistema Fenton quanto na foto-ativação são também oxidantes limpos (não-

contaminantes), porém com um muito mais elevado poder oxidante ($e^{\circ} = 2.8 \text{ V}$).

Eventuais níveis residuais dos oxidantes empregados em excesso nos processos decompõem-se espontaneamente gerando oxigênio:



Na Tabela I são apresentados os potenciais redox em estado padrão dos Sistemas Peroxidados e de outros oxidantes empregados em soluções aquosas.

Tabela I – Potenciais redox padrão de agentes oxidantes (referidos ao eletrodo padrão de hidrogênio)

Espécies	Potencial Redox, e° (Volts)
Flúor, F_2	3,06
Radical Hidroxila, OH^{\bullet}	2,80
Ozônio, O_3	2,07
Ácido de Caro, H_2SO_5	1,84
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	1,77
Permanganato, MnO_4	1,67
Hipoclorito, ClO_1	1,43
Cloro, Cl_2	1,36
Oxigênio, O_2	1,23

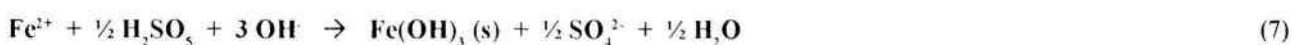
2. PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES DE PROCESSOS

2.1. Remoção de Ferro:

Soluções de processos e águas residuárias de processos metalúrgicos são frequentemente contaminadas com íons ferro. 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 $\text{pH} = 3.5$, com baixo consumo de base, como mostra o diagrama a seguir:

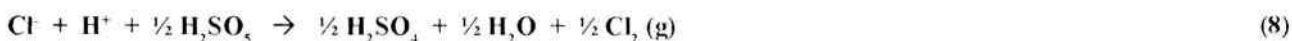


ou:



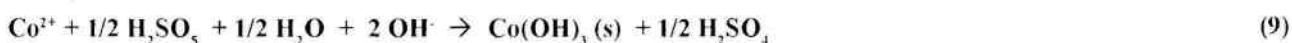
2.2. Remoção de Cloreto:

Na eletro-recuperação de alguns metais como cobre, em meio sulfúrico, pode haver necessidade de controle da impureza Cl^- . O Ácido de Caro pode ser utilizado para oxidação do cloreto a gás cloro, levando à remoção do mesmo da solução. O gás gerado é em seguida absorvido em lavador de gases.



2.3. Remoção de Cobalto:

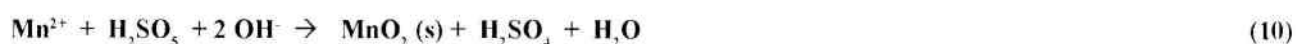
Cobalto (II) pode ser seletivamente removido em meio ácido, de soluções de processo em meio sulfúrico, por oxidação com Ácido de Caro, o qual conduz à precipitação do hidróxido de cobalto (III).



2.4. Remoção de Manganês:

Manganês (II) pode ser seletivamente removido em meio ácido, de soluções de processo em meio sulfúrico, por oxidação

com Ácido de Caro, o qual conduz à precipitação de MnO_2 .



3. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

3.1. Oxidação de Cianetos:

Tanto o Peróxido de Hidrogênio quanto o Ácido de Caro podem ser utilizados, dependendo do tipo de efluente.

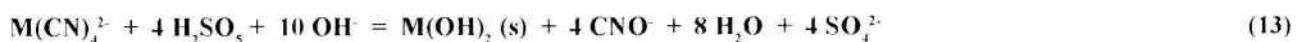
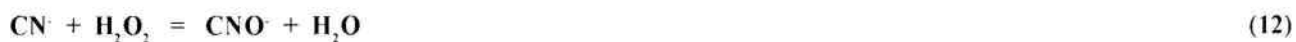
O Ácido de Caro imprime uma alta velocidade de oxidação de cianetos, não necessita de adição de catalisadores, além de ser eficiente tanto no tratamento de efluentes clarificados quanto no de polpas. Além disso, o Ácido de Caro é um reagente ambientalmente limpo, que não gera co-produtos tóxicos no tratamento (ao contrário do hipoclorito que conduz à geração de cloro-aminas - tóxicas e persistentes no meio ambiente aquático), nem deixa residuais de excesso no efluente tratado que possam causar impacto nos corpos receptores. Por se tratar de um ácido, o processo pode requerer a co-adição simultânea de uma base ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou NaOH) para manter o pH do efluente tratado usualmente na faixa de 9 a 9,5 (Teixeira 1998).

O H_2O_2 é indicado para o tratamento de efluentes clarificados, em especial se os mesmos contêm 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 um apreciável excesso de H_2O_2 para proceder mais rapidamente - de modo que nestes casos o Ácido de Caro tende a ser mais custo-eficaz.

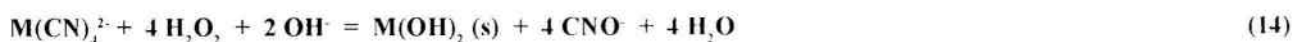
Tanto cianeto livre quanto os chamados complexos metálicos WAD são oxidados de acordo com as seguintes reações, gerando inicialmente a espécie cianato (CNO^-):



ou



ou



O cianato em seguida hidrolisa-se espontaneamente produzindo-se carbonato e amônio:



Os muito estáveis complexos de ferro-cianeto não se oxidam porém precipitam de acordo com a reação, onde M pode ser Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, etc.:



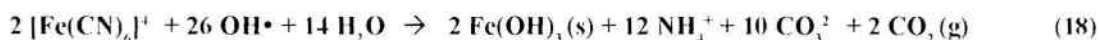
3.2. Foto-Oxidação de Ferro-Cianetos:

No tratamento de efluentes industriais contendo cianetos, os complexos hexacianoferratos (II) e (III) são refratários à oxidação química, sendo geralmente removidos por precipitação. Entretanto, esse procedimento não elimina a toxicidade do rejeito gerado, que confinado em barragens, pode liberar cianeto livre sob a ação da luz solar em meio aquoso. Para evitar este problema, um dos processos que se apresenta para destruir os complexos hexacianoferratos é o de foto-oxidação com UV + H_2O_2 .

O sistema H_2O_2 / UV está entre os chamados Processos de Oxidação Avançados, que são baseados na geração do radical livre (HO^\bullet). Este atua como um potente agente oxidante ($e^\circ = 2,8 \text{ V}$), e tem a importante característica de ser um sistema não-contaminante, haja visto que sua decomposição gera água e oxigênio.

Um estudo (Lima e Teixeira 2001) de tratamento de efluentes sintéticos contendo íons ferrocianeto com H_2O_2 foto-ativado com radiação ultra-violeta de baixa potência (22 W por L de solução irradiada) indicou viabilidade de processo a partir de soluções com $[Fe(CN)_6]^{4-} = 100 \text{ mg/L}$, em $pH = 8,5$ a $10,5$ e $T = 38^\circ C$. Alcançou-se uma eficiência de degradação de 95 % do complexo em 3 horas, em regime de batelada. Simultaneamente, os íons ferro do complexo são oxidados e precipitam na forma de $Fe(OH)_3$.

A equação global que descreve a reação de degradação do complexo ferrocianeto conforme desenvolvida no presente trabalho pode ser assim escrita:



3.3. Remoção de Cromo:

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 ($NaHSO_3$) e o metabissulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$). Estes agentes, apesar de eficientes, possuem a desvantagem de agregar aos efluentes tratados, cargas adicionais de sulfito (residual não reagido) e sulfato (produto de reação), os quais levam a potenciais impactos ambientais em águas de rios e lagos receptores.

O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como agente redutor do cromo (VI) em meio ácido – em substituição ao metabissulfito, 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 (Teixeira e Reis 2002):



A partir de efluentes com $[Cr(VI)]$, em $pH = 1$ a 2 , e T ambiente, alcança-se resultados finais de $[Cr(VI)] < 0,1 \text{ mg/L}$, e $[Cr]$ total $< 0,1 \text{ mg/L}$, em tempos totais de tratamento inferiores a 10 minutos.

Além disso, a substituição do metabissulfito pelo peróxido de hidrogênio leva a uma redução de custos químicos da ordem de 20 a 30 % na etapa de redução do $Cr(VI)$ (Teixeira e Reis 2002).

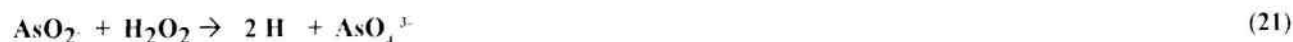
Como o peróxido em solução neutra re-oxida o cromo (III), torna-se necessário antes da etapa de precipitação, destruir o excesso de peróxido não reagido. Para se realizar esta destruição, pode-se adicionar um agente redutor tal como o metabissulfito de sódio, sulfato ferroso ou ferro metálico (aço). Com isso, além de destruir o peróxido residual, reduz-se algum cromo (VI) que ainda esteja presente na solução.

Em um processo em batelada, inicia-se por adicionar gradualmente o peróxido de hidrogênio, observando-se que a solução quase que instantaneamente passa de uma coloração alaranjada para azulada, devido à formação do peroxo-complexo de cromo. Em seguida, adiciona-se a massa de ferro ou solução de bissulfito para destruir o peróxido de hidrogênio residual por um tempo determinado. Finalmente, adiciona-se hidróxido de sódio em solução até $pH: 8$ a 9 , para promover a precipitação do hidróxido de cromo (III). Todas as etapas são conduzidas em temperatura ambiente.

Para tratamentos em modo contínuo, o controle do processo de redução pode ser automatizado com uso de eletrodo redox.

3.4. Remoção de Arsênio:

Arsênio pode ser removido de soluções de processo e efluentes por precipitação de $FeAsO_4$ em condições que esse precipitado se apresente como um resíduo inerte (Classe 3). Parte das condições necessárias para tal, incluem a plena oxidação tanto do agente precipitante $Fe(aq)$ ($FeSO_4$ ou $FeCl_3$), e do arsênio contido na solução. O peróxido de hidrogênio atua como um rápido e eficaz oxidante nesse processo, assegurando níveis residuais de As na solução inferiores aos limites da legislação ($[As] < 0,5 \text{ mg/L}$). As reações relevantes são:





3.5. Oxidação de Sulfetos e Sulfitos:

O Peróxido de Hidrogênio oxida ions sulfeto em águas e efluentes, produzindo enxofre elementar ou ions sulfato dependendo das condições de reação.

Em meio ácido a neutro:



Estas reações, dependendo da composição do efluente, podem ser lentas. Mas a presença ou adição de de ions Fe (aq) induz um efeito catalisador resultando em tempos de reação da ordem de poucos minutos, a temperatura ambiente.

Em pH neutro, as seguintes reações podem ocorrer, dependendo da quantidade adicionada de H_2O_2 :



Em meio alcalino:



Nestas condições, a reação é rápida, levando apenas alguns minutos para se completar, a temperatura ambiente, mesmo sem adição de catalisador.

Ions sulfito também podem ser oxidados:



Esta reação é rápida em meio ácido, levando apenas alguns minutos (dependendo da concentração inicial de sulfito), mas torna-se lenta em meio alcalino.

3.6. Oxidação de Fenóis em Efluentes:

O tratamento de efluentes contendo fenóis pode ser realizado com o sistema Fenton, com H_2O_2 foto-ativado ou com Ácido de Caro. Em qualquer um dos sistemas a reação global é a seguinte:



4. TRATAMENTO DE EMISSÕES GASOSAS

4.1. Supressão e Tratamento de Emissões de NOx:

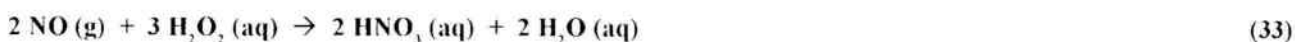
As emissões de gases nitrosos NOx, são reconhecidamente tóxicas, formadoras de chuva ácida, e contribuem para o efeito estufa, daí a necessidade de serem controladas. As estratégias de controle passam por: i) Supressão na fonte; ou ii) Abatimento (scrubbing) em colunas de absorção (Teixeira 2002 (b)).

A supressão de NOx na fonte pode ser alcançada com a adição de H_2O_2 aos banhos de tratamento superficial de ligas que utilizam HNO_3 , para que o NOx (g) gerado como produto de tratamento seja re-convertido a HNO_3 dentro do próprio banho – economizando HNO_3 e eliminando a necessidade de tratamento de gases.

O abatimento (scrubbing) em simples lavadores de gases constitui-se de absorção e oxidação dos gases nitrosos em uma solução aquosa em que se adiciona H_2O_2 , o qual oxida rápida e eficientemente NO e NO_2 , produzindo um efluente com

HNO₃ que pode ser re-utilizado ou facilmente neutralizado.

As reações relevantes são:



4.2. Abatimento de SO_x:

Gases contendo SO₂ e SO₃ são gerados em diversas operações pirometalúrgicas e de queima de combustíveis (carvão e óleo) e são reconhecidamente geradores de chuva ácida, daí a necessidade de terem suas emissões controladas.

O Peróxido de Hidrogênio pode ser eficientemente utilizado para o tratamento desses gases em colunas (scrubbers) convertendo o SO₂ em ácido sulfúrico utilizável com 50% de concentração – e com a importante característica de não gerar resíduos sólidos (Teixeira 2002 (a) e (b)).

A reação do processo é simples e muito rápida – mesmo a temperatura ambiente:



O processo permite atingir facilmente os limites de emissão impostos pela legislação ambiental em 2 kg de SO₂ por tonelada de H₂SO₄ produzida.

5. REFERÊNCIAS

- Lima, A. M., Teixeira, L. A., "Remoção de Ferrocianeto de Efluentes com Peróxido de Hidrogênio Foto-Ativado com UV", VI SHMMT / XVIII ENTMME - 2001 - Rio de Janeiro, 2001
- Teixeira, L. A.; Reis, M.X., "Remoção de Cromo de Efluentes: Comparação entre o Processo Peróxidos e o Metabissulfito", 10º Seminário de Metais Não-Ferrosos, Março 2002, ABM, S. Paulo, pg.407-414, 2002
- Teixeira, L. A., "Cyanide Destruction by Chemical Oxidation", Effluent Treatment in the Mining Industry, Ed. S. Castro, F. Vergara, M. Sanchez, Univ. of Concepción, pg.233-256, 1998
- Teixeira, L. A. (a), "Cleaning of Residual SO₂ Gas Emissions with Hydrogen Peroxide", Seminário Internacional Revisión de la Agenda: Nuevas Iniciativas en el Sector Minero, em CDRom, Santiago, Maio, 2002
- Teixeira, L. A. (b), "Tratamento de Gases NO_x e SO₂ sem Geração de Resíduos", 57º Congresso Anual da ABM, em CDRom, S. Paulo, Julho 2002