

## I-043 - DESENVOLVIMENTOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA USANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

**Luiz Alberto Cesar Teixeira<sup>(1)</sup>**

Engenheiro e MSc pelo DEQMA da PUC-Rio. PhD pelo Imperial College (University of London). Professor Associado da PUC-Rio em Enga. Química e de Materiais e Enga. Ambiental. Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay)

**José Mariano Bonfatti**

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

**Pércia Patriarca**

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

**Endereço<sup>(1)</sup>:** 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](mailto:teixeira@puc-rio.br)

### RESUMO

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é um potente oxidante líquido. Não introduz elementos contaminantes na água a tratar, não é formador de organoclorados, e por ser um dos oxidantes químicos de mais baixo custo, vem nos últimos 15 anos apresentando crescimento de sua aplicação no tratamento de águas, em vários países do mundo.

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

- Redução da carga de cloro aplicada no tratamento e Diminuição da formação de trihalometanos;
- Controle de microalgas (cianobactérias) e Melhoria do gosto e odor da água;
- Remoção de ferro e manganês;
- Redução de turbidez e Redução de consumo de coagulantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Peróxido de Hidrogênio, Pré-oxidação, Remoção de Ferro e Manganês, Redução de Consumo de Coagulantes, Diminuição de Dosagem de Cloro, Redução de formação de trihalometanos.

### INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem o objetivo de rever resumidamente os aprendizados dos últimos 5 anos 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 seria somente o cloro a 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 ( $E_h^\circ = 1.8 \text{ V}$ ); 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 no Brasil 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\*, os quais são bem mais potentes e reativos do que todos os outros oxidantes citados.

Na Europa, Estados Unidos e Japão, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (até 5 ppm) assegura que não resultará bromato residual na água tratada (limitado a 10 ppb), 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou em POA Fenton com o objetivo de oxidar ferro, manganês, matéria orgânica dissolvida, 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostra utilidade a custos mais baixos do que os outros oxidantes citados, e, além disso, ainda pode acarretar em redução de consumo de coagulantes.

## **FUNCIONALIDADES DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

### **Controle de Cianobactérias e do Mexilhão Dourado**

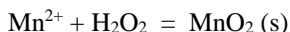
A aplicação de baixas doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mg/L) computadas sobre 1 m de profundidade da represa em tempos de contato de cerca de 4 hs é suficiente para inativar gêneros de cianobactérias como as Oscillatoriales em mananciais eutrofizados, evitando assim o potencial de liberação de cianotoxinas durante o tratamento na ETA, além de prevenir o aparecimento de gosto e odor objetáveis devido à liberação de MIB e geosmina. Note-se que uma vez presentes na água, o MIB e a geosmina requerem adsorção em carvão ativado ou degradação por oxidação avançada – a oxidação química direta com cloro ou peróxido não é suficiente para a sua remoção.

Quanto à prevenção da fixação e crescimento de larvas do mexilhão dourado, a simples aplicação de uma dose de 1 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na entrada de adutoras é suficiente para proteger as superfícies de grades, tubulações e demais equipamentos do crescimento descontrolado do molusco e seus efeitos.

### **Oxidação de Ferro e Manganês**

A remoção de Fe e Mn normalmente é feita por oxidação / precipitação de Fe(OH)<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub>. A presença de matéria orgânica dissolvida pode causar inibição de processo por efeito de formação de íons complexos desses metais. Enquanto a oxidação / precipitação de Fe(OH)<sub>3</sub> é geralmente rápida e eficiente em ampla faixa de pH, a oxidação / precipitação eficiente de MnO<sub>2</sub> requer pH > 8.5.

Com peróxido, as reações são as seguintes:



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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com NaClO, pH = 9**

Teste	Dose H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 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 mg/L ou mais para enquadrar a [Mn] < 0,1 mg/L. Os resultados mostraram que a substituição parcial e total da dosagem de 4 mg/L de cloro por até 4 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permitiu, conforme reportado na Tabela 1, alcançar valores de [Fe] e de [Mn] dentro dos padrões da Portaria 2914, reduzindo a carga de cloro aplicada no tratamento.

#### Oxidação de Matéria Orgânica e Redução de Turbidez

O termo matéria orgânica dissolvida é uma designação ampla e genérica de um universo de substâncias orgânicas naturais ou de origem antrópica que podem existir nos mananciais. De modo geral, substâncias orgânicas em água bruta para tratamento para consumo humano preocupam pela toxicidade que podem carregar. Algumas podem até não ser tóxicas mas podem atrapalhar a eficiência da etapa de floculação, por exemplo.

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 na Tabela 2 a seguir ilustram o efeito do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em um estudo que atualmente ainda se encontra em andamento quanto ao acompanhamento de parâmetros hidrobiológicos, bacteriológicos, e de demanda de cloro e cal.

**Tabela 2: Clarificação Sem e com Adição de Pré-Oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0,5 mg/L por 1,5 h a 25 °C – Turbidez de Água Decantada**

Teste	Dosagem Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (ppm)	Dosagem FeCl <sub>3</sub> (ppm)	pH coagulação	Turbidez (UNT) sem préox	Turbidez (UNT) com préox 0.5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	10	2	6,7	2,79	2,08
2	12	2	6,6	2,75	0,99
3	14	2	6,5	2,69	1,07
4	16	2	6,4	3,13	1,09
5	18	2	6,3	3,17	1,06
6	20	2	6,1	4,23	1,62

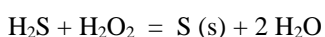
Observou-se que a pré-oxidação com 0,5 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causou diminuição na turbidez, de 2,69 para 0,99 UNT, permitindo, inclusive, uma redução de 2 mg/L no consumo de coagulante.

## **Oxidação de Matéria Orgânica e Redução do Potencial de Formação de Trihalometanos**

A capacidade de a pré-oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  causar redução na formação de THM foi recentemente demonstrada por pesquisadores da COMPESA (Bartholomeu Siqueira Jr e Simone F. da Silva, 2015) [13]. Numa das ETAs operadas pela empresa, a substituição do cloro na pré-oxidação por 1,22 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , causou uma redução de THM na água tratada de 0,074 mg/L para 0,043 mg/L, acompanhado de uma redução de custos químicos mensais de R\$ 65.580 para R\$ 59.627. Nessa aplicação o peróxido atua degradando a matéria húmica precursora da formação dos THM antes da etapa final de cloração.

### **Oxidação de $\text{H}_2\text{S}$**

Águas de superfície ou subterrâneas impactadas por esgoto podem conter sulfeto dissolvido como  $\text{HS}^-$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ . A pré-oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxida em poucos minutos o conteúdo de sulfeto à forma precipitada de enxofre elementar, removível na decantação / filtração. A reação é a seguinte:



### **Pontos de Aplicação**

Dependendo do contaminante a oxidar, o peróxido de hidrogênio pode necessitar de tempos de pré-oxidação desde poucos minutos até 4 hs. Assim, pode ser, em algumas funções - como a de controle de cianobactérias, a aplicação se dar num reservatório em área a 4 hs distante da tomada de captação para a ETA, ou na entrada de canal ou tubulação adutora da ETA, como nos casos de controle do mexilhão dourado. Analogamente, para a oxidação de substâncias orgânicas dissolvidas, de modo geral, quanto mais tempo de reação for possível prover, mais eficiente será a pré-oxidação.

Para reações mais rápidas como a de oxidação de Fe, a aplicação do peróxido pode se dar na própria calha de entrada da água na ETA.

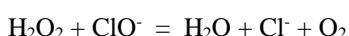
### **Doses típicas**

A dose de pré-oxidante depende da concentração das substâncias a serem oxidadas e da velocidade a ser imprimida às reações. Por exemplo, a oxidação de 1 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  requer estequiometricamente 0.3 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no entanto por necessidade de se operar uma reação rápida, com menos de 5 minutos, a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aplicada poderá ter que ser maior que 2 mg/L.

### **Peróxido Residual na Saída da Filtração**

Atenção deve ser dada a evitar a chegada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aos filtros em casos que os mesmos possam estar contaminados por utilização no passado de permanganato na ETA, visto que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio de levemente ácido a neutro irá causar a dissolução do  $\text{MnO}_2$  impregnado nos leitos filtrantes levando Mn à água filtrada.

Além disso, o peróxido residual em água filtrada irá reagir com o cloro aplicado na desinfecção de acordo com a reação:



Observa-se entretanto que essa reação denominada peroxi-cloração pode ainda ser aproveitada pela geração da espécie intermediária ativa de oxigênio singlete  $\text{O}_2^*$  para a oxidação de algumas substâncias orgânicas, tais como tensoativos.

## Compatibilização do Peróxido de Hidrogênio com Outros Pré-Oxidantes na ETA

O peróxido de hidrogênio tem utilização compatível com outros pré-oxidantes tais como o cloro, dióxido de cloro, ou ozônio, de modo que em uma ETA onde haja necessidade de impor condições de desinfecção mais potentes desde a pré-oxidação, o peróxido pode substituir parte da dose aplicada desses outros oxidantes, aplicado numa primeira etapa de pré-oxidação, seguida de uma segunda etapa (ainda de pré-oxidação com cloro, com dióxido de cloro, ou com ozônio).

## 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 30 milhões de pessoas já são diariamente atendidas, consumindo água potável de estações que aplicam peróxido de hidrogênio na pré-oxidação e no controle de algas.

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

- Prevenção e controle de floração de cianobactérias.
- Melhoria do gosto e odor da água.
- Diminuição da carga de cloro na água.
- Diminuição da formação de trihalometanos.
- 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 Algicide", 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 ONLINE CSS 33.193/06, baixado de [http://www.jacoby.pro.br/ED33193\\_06.pdf](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](http://www.embasa.ba.gov.br/download/infoope_OM-PQGF2005.pdf), em 14/5/2009
7. KRUTHOF, 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, KRUTHOF, 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](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, lês 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



13. SIQUEIRA JR, B., SILVA, S.F., Estudo de viabilidade da utilização do peróxido de hidrogênio líquido em substituição ao cloro gasoso como oxidante no tratamento de água para abastecimento público, 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Rio de Janeiro, 2015