



**Mariana de Faria Gardingo**

**Tratamento de águas e efluentes contendo  
surfactantes através do sistema peróxido  
de hidrogênio / hipoclorito**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da PUC - Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro  
Março de 2010



**Mariana de Faria Gardingo**

**Tratamento de águas e efluentes contendo  
surfactantes através do sistema peróxido de  
hidrogênio / hipoclorito**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC - Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira**

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUCRio

**Lídia Yokoyama**

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

**Fabiana Valéria da Fonseca Araújo**

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro  
Técnico Científico da PUC - Rio

Rio de Janeiro, 02 de março de 2010.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

**Mariana de Faria Gardingo**

Graduou-se em Ciências Biológicas pela Universidade Severino Sombra, Vassouras, Rio de Janeiro, Brasil.

Ficha Catalográfica

Gardingio, Mariana de Faria

Tratamento de águas e efluentes contendo surfactantes através do sistema peróxido de hidrogênio / hipoclorito. Mariana de Faria Gardingo; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira – 2010.

80f. : il. (color.); 30 cm

Dissertação (Mestrado)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia dos Materiais.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Oxigênio Singlete, 3. Tratamento de Água e Efluentes. 4. Processo oxidativo avançado. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio e Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais III. Título.

CDD: 620.11

Para meu marido Rodrigo e meu filho Rodriguinho.

## Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Luiz Alberto Cesar Teixeira, pela orientação e estímulo para realização deste trabalho.

A minha família, e muito especialmente ao meu marido Rodrigo e meus pais Sheila e Manoel, pela atenção, paciência e carinho em todos os momentos.

Aos meus amigos brasileiros e peruanos, pela ajuda, incentivo, amizade.

A CNPq e a PUC-Rio e ao convênio PUC – Peróxidos do Brasil, pelo apoio concedido para realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais.

## Resumo

Gardingo, Faria Mariana; Teixeira Cesar Luiz. **Tratamento de águas e efluentes contendo surfactantes através do sistema peróxido de hidrogênio / hipoclorito**. Rio de Janeiro, 2010. 80p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Águas e efluentes industriais contaminadas com detergentes são de difícil tratamento visto que esse tipo de contaminante apesar de comumente ser biodegradável, necessitaria de tempos de reação de dezenas de horas para tratamento por oxidação química ou biológica. Tais tempos longos não estão usualmente disponíveis nas estações de tratamento de águas que em geral operam com tempos totais de cerca de 2 h. Nesse contexto, existe interesse em se dispor de processos de remoção de tensoativos de águas e efluentes que possam ser rápidos e de baixo custo. Dentre os possíveis processos que possam oferecer essas características situam-se os chamados processos de oxidação avançada (POA). O presente projeto teve como objetivo, avaliar um POA obtido pela combinação do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com o hipoclorito de Sódio ( $NaClO$ ) como sistema gerador de oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) para a degradação de surfactantes em águas e efluentes industriais. Foram avaliados sobre a eficiência de remoção do surfactante lauril sulfonato de sódio (SLS), os efeitos das possíveis variáveis operacionais: concentração inicial de tensoativo; pH; dose de  $H_2O_2$  e dose de  $NaClO$ , em temperatura ambiente. O sistema combinado peróxido de hidrogênio + hipoclorito de sódio gerando oxigênio singlete, mostrou-se efetivo na degradação do lauril sulfato de sódio (SLS) em água, permitindo que em condições de  $[SLS]_i$ : 5 ou 10 mg/L, pH = 6 a 8, razão molar ( $[H_2O_2] + [NaClO]$ ) :  $[SLS] = 2,5:1$ , atinja-se uma concentração final de  $[SLS] < 0,5$  mg/L em um  $t = 60$  minutos – em batelada.

## Palavras-chave

Oxigênio Singlete; tratamento de água e efluentes; processo oxidativo avançado.

## Abstract

Gardingo, Faria Mariana; Teixeira Cesar Luiz. **Treatment of waters and effluents containing surfactantes through the system peróxido of hydrogen / hipoclorito.** Rio de Janeiro 2010. 80p. MSc. Dissertation. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Waters and wastewater polluted with detergents are of difficult treatment. In spite of that contaminant being biodegradable, times of reaction of several hours of treatment would be necessary for bio or chemical degradation. Such long times are not usually available in the water treatment plants, that in general operate with residence times of about 2 h. In that context, interest exists in studying processes for degradation of surfactants from waters and effluents that can be fast and have low cost. Among the possible processes that can offer those features are the advanced oxidation processes (AOPs). The present study had the objective, to evaluate an AOP driven by the combination of the hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) with hypochlorite ( $NaClO$ ) as generating system of oxygen singlet ( $^1O_2$ ), for the degradation of surfactants in waters and wastewaters. The effects of the possible operational variables investigated were: initial concentration of surfactant; pH; dose of  $H_2O_2$  and dose of  $NaClO$ , at room temperature. The combined system hydrogen peroxide + sodium hypochlorite generating oxygen singlet, was effective in the degradation of sodium lauryl sulphate (SLS) in water, allowing in conditions of [SLS]<sub>i</sub>: 5 or 10 mg/L, pH = 6 to 8; and molar ratio ( $[H_2O_2] + [NaClO]$ ) : [SLS] = 2,5:1, the achievement of a final concentration of [SLS] < 0,5 mg/L a t = 60 minutes – in batch reaction.

## Keywords

Singlet Oxygen; water and effluent treatment; advanced oxidation process.

## Sumário

1.Introdução	14
1.1.Objetivos	16
2. Fundamentos Teóricos	17
2.1.Detergentes	17
2.1.1.Surfactantes	19
2.1.2.SLS e LAS	22
2.1.3.Físio-químicos dos Surfactantes	24
2.1.4.Efeitos ambientais e toxicológicos dos surfactantes	25
2.1.5. Mecanismos de remoção dos surfactantes do meio ambiente	27
2.2.Técnicas de degradação de detergentes	29
2.2.1. Mecanismos de remoção de surfactantes em efluentes industriais	29
2.2.1.1. Estado atual da técnica de remoção de surfactantes	30
2.2.2. Adsorção	30
2.2.3. Oxidação Ar Úmido	31
2.2.4. Processos Oxidativos Avançados	32
2.2.4.1. Sistemas Homogêneos sem Irradiação	36
2.2.4.1.1 Sistema $H_2O_2 / O_3$	36
2.2.4.1.2 Reagente de Fenton	37
2.2.4.1.3 Sistema $H_2O_2/NaClO$	38
2.3. Peróxido de Hidrogênio	39
2.4. Hipoclorito de Sódio	40
2.5. Oxigênio Singlete	40
3. Metodologia Experimental	43
3.1. Metodologias de Análises	
3.1.1.1. Método de quantificação de surfactantes – MBAS	43
3.1.1.2. Princípios e aplicabilidade	43
3.1.1.3. Interferências	44
3.2. Características das Amostras	44

3.3. Reagentes e Equipamentos	44
3.4. Planejamento Experimental	45
3.5. Procedimento Experimental	47
4. Apresentação e Discussão dos Resultados	48
4.1. Discussão dos resultados de velocidade inicial de oxidação de SLS	48
4.2. Considerações sobre a cinética das reações estudadas	48
4.3. Influência da Razão Molar Relativa (Oxidante:SLS).	49
4.3.1 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio e com Hipoclorito de Sódio Separadamente	49
4.3.2. Oxidação com Peróxido de Hidrogênio e com Hipoclorito de Sódio Combinados.	52
4.4. Influência do pH.	57
4.4.1 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio e com Hipoclorito de Sódio Separadamente.	57
4.4.2. Oxidação com Peróxido de Hidrogênio e com Hipoclorito de Sódio Combinados	59
4.5. Influência da [SLS]	61
4.5.1 Oxidação com Peróxido de Hidrogênio e com Hipoclorito de Sódio Separadamente	61
4.5.2. Oxidação com Peróxido de Hidrogênio e com Hipoclorito de Sódio Combinados	63
4.6. Análise comparativa entre a degradação SLS com Peróxido de Hidrogênio e Hipoclorito de Sódio aplicados separadamente e com o sistema combinado Peróxido de Hidrogênio + Hipoclorito de sódio	64
4.7. Discussão de resultados de [SLS] residual em $t = 60$ min.	70
5. Conclusões	72
6. Referências Bibliográficas	73
7. Apêndice	78

## Lista de Figura

Figura 1- Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato linear (LAS)	20
Figura 2- Estrutura molecular do Lauril Sulfato de Sódio (SLS)	21
Figura 3 - Representação dos orbitais moleculares	37
Figura 4 - Quimioluminescência da reação	39
Figura 5 - Fontes, reações e alvos do $^1\text{O}_2$ .	40
Figura 6 - Gráfico da degradação de [SLS] = 10 mg/L pelo oxidante peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); pH = 7 e razão molar de oxidantes = $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}]$ (5:1 e 1:1)	48
Figura 7- Gráfico da degradação de [SLS] = 10 mg/L pelo oxidante hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ); pH = 7 e razão molar de oxidantes = $[\text{NaClO}] : [\text{SLS}]$ (5:1 e 1:1)	48
Figura 8. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante peróxido de hidrogênio nas condições de pH = 7; [SLS] = 10 mg/L	49
Figura 9 . Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante hipoclorito de sódio nas condições de pH = 7; [SLS] = 10 mg/L	50
Figura 10. Gráfico da degradação de [SLS] = 10 mg/L pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ); pH = 7 e razão molar de oxidantes = $[\text{NaClO}] : [\text{SLS}]$ (2,5:1 e 0,5:1)	51
Figura 11. Gráfico de comparação das degradações de [SLS] = 10 mg/L pelos oxidantes peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio separados e pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio; pH = 7 e razão molar de oxidantes = $[\text{NaClO}]$ ou $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}]$ ( $[\text{H}_2\text{O}_2]+[\text{NaClO}] : [\text{SLS}]$ ) (2,5:1 e 0,5:1)	51
Figura 12. Velocidade inicial da degradação de SLS pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio / hipoclorito de sódio nas condições de pH = 7; [SLS] = 10mg/L	52
Figura 13. Degradação de [SLS] = 10 mg/L com os oxidantes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{NaClO}$ em função do pH. Nas seguintes condições: pH = 6 e 7; razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}] = 5:1$	

e $[\text{NaClO}] : [\text{SLS}] = 5:1$	54
Figura 14. Gráfico de velocidade inicial versus pH. Nas seguintes condições: $[\text{SLS}] = 10 \text{ mg/L}$ ; razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}] = 5:1$ e $[\text{NaClO}] : [\text{SLS}] = 5:1$	55
Figura 15. Degradação de $[\text{SLS}] = 10 \text{ mg/L}$ com os oxidantes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{NaClO}$ combinados gerando oxigênio singlete, em função do pH Nas seguintes condições: $\text{pH} = 6, 7$ e $8$ ; razão molar $([\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]) : [\text{SLS}] = 2,5:1$	55
Figura 16. Degradação de $[\text{SLS}] = 5 \text{ mg/L}$ com os oxidantes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{NaClO}$ combinados gerando oxigênio singlete, em função do pH. Nas seguintes condições: $\text{pH} = 6, 7$ e $8$ ; razão molar $([\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]) : [\text{SLS}] = 2,5:1$	56
Figura 17. Gráfico de velocidade inicial versus pH. Nas seguintes condições: $[\text{SLS}] = 10 \text{ mg/L}$ ; razão molar $([\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]) : [\text{SLS}] = 2,5:1$	57
Figura 18. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante peróxido de hidrogênio nas condições de $\text{pH} = 7$ ; $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}] = 5:1$	58
Figura 19. Velocidade inicial da degradação de SLS pelo oxidante hipoclorito de sódio nas condições de $\text{pH} = 7$ ; $[\text{NaClO}] : [\text{SLS}] = 5:1$ .	59
Figura 20. Velocidade inicial da degradação de SLS pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio/hipoclorito de sódio nas condições de $\text{pH} = 7$ ; $([\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]) : [\text{SLS}] = 2,5:1$	59
Figura 21. Velocidade inicial da degradação de SLS pela combinação dos oxidantes peróxido de hidrogênio/hipoclorito de sódio nas condições de $\text{pH} = 7$ ; $([\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{NaClO}]) : [\text{SLS}] = 2,5:1$	61
Figura 22. Degradação de SLS com peróxido de hidrogênio em diferentes razões molares. Nas seguintes condições : $[\text{SLS}]_i = 10 \text{ mg/L}$ ; $\text{pH} = 7$ e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}] = 5:1$ e $1:1$	62
Figura 23. Degradação de SLS com hipoclorito de sódio em diferentes razões molares. Nas seguintes condições : $[\text{SLS}]_i = 10 \text{ mg/L}$ ; $\text{pH} = 7$ e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SLS}] = 5:1$ e $1:1$	63
Figura 24. Degradação de SLS com sistema peróxido de hidrogênio/hipoclorito de sódio e os mesmo oxidantes	

aplicados separadamente. Nas seguintes condições:  
[SLS]<sub>i</sub> = 10 mg/L; pH = 7; razão molar ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]+[NaClO]):  
[SLS] = 2,5:1; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[SLS] = 5:1 e [NaClO]:[SLS] = 5:1

64

Figura 25. Degradação de SLS com sistema peróxido de hidrogênio/hipoclorito de sódio e os mesmo oxidantes aplicados separadamente. Nas seguintes condições:  
[SLS]<sub>i</sub> = 5 mg/L; pH = 7; razão molar ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]+[NaClO]):  
[SLS] = 2,5:1; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[SLS] = 5:1 e [NaClO]:[SLS] = 5:1

65

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos homólogos com isômeros internos e externos de LAS.	22
Tabela 2. Sistemas Típicos de Processos Oxidativos.	27
Tabela 3. Potenciais-padrão de redução de várias substâncias.	28
Tabela 4. Ocupação dos orbitais moleculares antiligantes para os estados eletrônicos de O <sub>2</sub> .	36
Tabela 5. Reagentes usados no procedimento experimental.	42
Tabela 6. Variáveis estabelecidas no planejamento experimental, nos seus níveis inferior e superior respectivamente.	43
Tabela 7. Velocidades iniciais de reação em (mg/L.min).	45
Tabela 8. Condições para cálculo dos valores da ordem da reação (p).	50
Tabela 9. Condições para calculo dos valores da ordem da reação (p) no sistema combinado.	53
Tabela 10 . Condições para calculo dos valores da ordem da reação (m).	60
Tabela 11. Condições para calculo dos valores da ordem da reação (m) no sistema combinado.	61
Tabela 12. Resultados de [SLS] em t=60 min .	66