

Ronald da Silva Reis

**Tratamento Oxidativo de Efluentes
Contendo Hidrazina**

Dissertação de Mestrado

**Departamento de Ciência dos
Materiais e Metalurgia**

**Programa de Mestrado do Departamento de
Ciência dos Materiais e Metalurgia**

**Rio de Janeiro
Dezembro de 2003**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Ronald da Silva Reis

Tratamento Oxidativo de Efluentes Contendo Hidrazina

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro, 22 de dezembro de 2003

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Ronald da Silva Reis

Tratamento Oxidativo de Efluentes Contendo Hidrazina

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador

Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Isabella Bernstein Scorzelli

Consultora Independente

Lídia Yokoyama

Escola de Química/UFRJ

Ney Augusto Dumont

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 22 de dezembro de 2004

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

Ronald da Silva Reis

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense; Técnico em Metalurgia e Mecânica pela Escola Técnica Pandiá Calógeras, onde também obteve a formação profissional de Eletromecânico.

Ficha Catalográfica

Reis, Ronald da Silva

Tratamento oxidativo de efluentes contendo hidrazina / Ronald da Silva Reis ; orientador: Luiz Alberto César Teixeira. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Engenharia Metalúrgica, 2003.

61 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia metalúrgica – Teses. 2. Tratamento de efluentes. 3. Hidrazina. 4. Peróxido de hidrogênio. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Metalúrgica. III. Título.

CDD: 669

*Em desculpas ao meu filho Roni Arthur, pelas muitas
ausências em decorrência deste trabalho*

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira, pelo estímulo, paciência e sagacidade para realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho da Eletronuclear pela ajuda em especial aos Eng. Marcos Melo, Eng. Milton Rubenich e técnico Rogério Vieira.

Aos meus pais, pela educação.

Ao meu irmão Nilson da Silva Reis, pelo apoio e incentivo, à minha tia Ivone dos Reis, mulher notória que sempre encarou os obstáculos como pequenos.

Aos meus colegas da PUC-Rio, do departamento e de toda engenharia.

Aos professores do DCMM, que sempre estão à disposição para orientar.

Resumo

Reis, Ronald da Silva; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Orientador). **Tratamento oxidativo de efluentes contendo hidrazina**. Rio de Janeiro, 2003. 61p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No Brasil está em larga expansão o uso de geração de eletricidade por termoelétricas. Na geração de eletricidade por usinas térmicas são utilizados grandes quantidades de água e produtos químicos, que após utilização geram efluentes.

A hidrazina é um produto químico usado para controle de corrosão em águas de caldeiras, sistemas de vapor e outros sistemas de usinas térmicas que após utilização acaba incorporada aos efluentes líquidos destas usinas.

Com intuito de promover uma sistemática de controle de efluentes produzidos nas usinas, procurou-se, nesta dissertação, estudar efluentes contendo hidrazina com enfoque tecnológico.

O processo abordado neste estudo consistiu no tratamento de efluentes contendo hidrazina, utilizando peróxido de hidrogênio com auxílio de catalisador de íons de cobre, para decomposição da hidrazina.

Os ensaios foram feitos em laboratório, utilizando-se efluentes sintéticos com concentrações pré-determinadas de hidrazina que variaram entre 10 e 100 mg/L, com controle do pH que variou em 7 e 9,5, temperatura fixada em 22^oC, com adição de concentrações calculadas de peróxido de hidrogênio e catalisador de sulfato de cobre.

Concluiu-se que o processo é viável para reduzir a concentração de hidrazina em efluentes a níveis inferiores aos limites da legislação (1 mg/L), utilizando-se quantidades estequiométricas de peróxido de hidrogênio em conjunto com sulfato de cobre em concentrações de 1 mg/L de Cu²⁺ como catalisador, em efluentes com pH 9,5, a temperatura ambiente, em tempos inferiores a 30 minutos.

Assim sendo, o trabalho mostrou-se adequado para satisfazer as condições de descarte de efluentes em águas brasileiras de acordo com a resolução CONAMA 20, carta P-031/01 cláusula 2 artigo V, de 9 de Fevereiro de 2001.

Palavras-chave

Tratamento de efluentes; hidrazina; peróxido de hidrogênio; termoelétricas.

Abstract

Reis Ronald da Silva; Teixeira Luiz Alberto César (Advisor). **Treatment wastewater effluents containing hydrazine**. Rio de Janeiro, 2003. 61p. Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgy, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In Brazil, the use of energy produced by power plant generators is in expansion. Power plants use large quantities of water and chemical products that after use end up in effluents.

Hydrazine is used in water systems for corrosion control, because of its excellent oxygen scavenging capacity.

The present work was conducted to study the treatment of effluents containing hydrazine, under a technological approach, with the purpose of contributing to a systematic of effluents control in power stations.

The process studied in this work was the decomposition of hydrazine with hydrogen peroxide in presence catalyst copper ion.

The experiments were made in laboratory scale, using synthetic effluents with initial concentration of hydrazine at the levels 10 and 100 mg/L, with initial pH values 7 and 9,5, temperature fixed at 22⁰C, with addition of stoichiometric amounts of hydrogen peroxide, with and without addition of copper ion catalyst.

It was concluded that the process is viable for reduction of hydrazine concentration in effluents with pH 9,5, below to levels under legislation (1mg/L), using stoichiometric amounts of hydrogen peroxide together with 1 mg/L of copper ion, in times less than 30 minutes and ambient temperature.

Therefore this work showed that the process is adequate in satisfying the Brazilian legislation for discharge of effluents into water bodies according to regulation CONAMA 20, letter P-031/01 clause 2 article V, 09 February 2001.

Keywords

Hydrazine; effluents; hydrogen peroxide; power station

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 – Emprego da hidrazina nas centrais elétricas	14
2.2 – Toxicidade	18
2.2.1 – Informações gerais	18
2.2.2 – Usos	18
2.2.3 – Sinônimos	18
2.2.4 – Grau de insalubridade	18
2.2.5 – Grau de risco à saúde	18
2.2.6 – Classificação de carcinogenicidade ocupacional	18
2.2.7 – Limites de tolerância	19
2.2.8 – Toxicocinética e toxicodinâmica	19
2.2.8.1 – Exposição aguda	19
2.2.8.2 – Exposição crônica	20
2.2.8.3 – Controle da exposição e prevenção da intoxicação	20
2.3 – Primeiros socorros	21
2.3.1 – Na inalação	21
2.3.2 – Na ingestão	21
2.3.3 – No controle com a pele	21
2.3.4 – No contato com os olhos	21
2.4 – Decomposição da hidrazina em efluentes	22
2.4.1 – Decomposição da hidrazina com ozônio	22
2.4.2 – Decomposição da hidrazina com oxigênio	24
2.4.3 – Decomposição catalítica da hidrazina	27
2.4.4 – Decomposição da hidrazina com hipoclorito de sódio	29
2.4.5 – Decomposição da hidrazina com ar catalisada por hidroquinona	30
2.4.6 – Decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio	31
2.4.7 – Decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio e catalisador de paládio	32
2.4.8 – Redução do teor de hidrazina na água do circuito de refrigeração intermediária convencional	35
2.5 – Conclusões sobre os processos reportados	36
2.6 – Aspectos cinéticos da reação entre peróxido de hidrogênio e hidrazina catalisada cobre em soluções aquosas	38
3. TRABALHO EXPERIMENTAL	40
3.1 – Objetivo	40
3.1.1 – Equipamentos	40
3.1.2 – Reagentes	40
3.2 – Procedimento para análise de hidrazina em espectrofotômetro	41
3.2.1 – Material	41
3.2.2 – Reagentes	41
3.2.3 – Procedimento	41

4. EXECUÇÃO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
4.1 – Programação experimental	42
4.1.1 – Programa fatorial	42
4.1.2 – Programa de testes	45
5. RESULTADOS DOS TESTES REALIZADOS	47
5.1 – Gráficos das experiências	48
5.1.1 – Experiências a pH 9,5	48
5.1.2 – Experiências a pH 7	49
5.1.3 – Observações sobre os gráficos de decomposição	50
5.2 – Análise estatística dos resultados	50
6. DISCUSSÃO FÍSICO-QUÍMICA	54
6.1 – Cinética da reação	54
6.2 – Efeito da concentração de hidrazina	54
6.3 – Efeito do pH	55
6.4 – Efeito do catalisador	56
7. INTERPRETAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
8. CONCLUSÕES	59
BIBLIOGRAFIA	60

Lista de Figuras

Figura 1 – Sistema simplificado de usina termonuclear	13
Figura 2 – Decomposição da hidrazina estabilizada, com catalisador, pura e levoxin na presença de oxigênio	15
Figura 3 – Emprego da hidrazina em um circuito de refrigeração	17
Figura 4 – Decomposição da hidrazina com ozônio	24
Figura 5 – Aparelhagem experimental para decomposição da hidrazina com ozônio	25
Figura 6 – Curvas da decomposição da hidrazina em função do tempo de eletrólise e permanência de contato	26
Figura 7 – Decomposição da hidrazina em diversos meios catalisados comparando tempo de reação	28
Figura 8 - Aparelho para decomposição de hidrazina	35
Figura 9 – Decomposição de hidrazina circuito de refrigeração intermediária	36
Figura 10 – Decomposição da hidrazina ao longo do tempo a pH 9,5 da experiência realizada	48
Figura 11 - Decomposição da hidrazina ao longo do tempo a pH 7 da experiência realizada	49
Figura 12 - Gráfico de Pareto gerado no programa Statistica 2000	52
Figura 13 – Gráfico 3 D gerado no programa Statistica 2000	53
Figura 14 – Gráfico eH x pH gerado no programa HSC do sistema hidrazina-água	56

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Concentrações de hidrazina em diversos sistemas de usina nuclear	17
Tabela 2 - Distribuição dos fatores para cálculo do programa Statistica 2000	44
Tabela 3 – Programas de testes	45
Tabela 4 – Resultados dos experimentos	47
Tabela 5 – Arranjo dos dados para cálculo do fatorial do programa statistica 2000	51
Tabela 6 – Cálculos de contribuição dos fatores	52
Tabela 7 – Dissociação do H_2O_2	57
Tabela 8 – Decomposição do H_2O_2	58
Tabela 9 – Formação de NO_3^- e H^+ na oxidação da hidrazina	58
Tabela 10 – Decomposição da hidrazina com formação de N_2 e H_2O	58