



Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Química – IQ

Laboratório de Química Ambiental – LQA

CADERNO TEMÁTICO

VOLUME 01

FUNDAMENTOS DA OXIDAÇÃO QUÍMICA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES E REMEDIAÇÃO DE SOLOS

Autores: Wilson F. Jardim (IQ/Unicamp)

Maria Cristina Canela (UENF/RJ)

Campinas, Junho de 2004

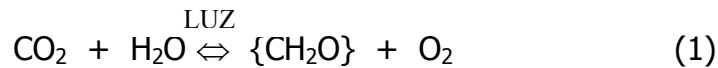
INTRODUÇÃO

Do ponto de vista químico, uma reação de oxidação/redução é aquela que envolve transferência de elétrons entre os reagentes. Para que isto ocorra, deve-se ter um elemento que perde elétrons (se oxida), enquanto um outro elemento ganha elétrons, ou seja, se reduz. Sob uma ótica mais aplicada, a do tratamento de efluentes e remediação de solos contaminados, a oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, para que estas possam ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza. A oxidação pode ser completa ou parcial. Algumas vezes, quando a oxidação se dá de modo incompleto, nem sempre se pode garantir que o subproduto (ou subprodutos) formado será menos tóxico que o composto de partida. No entanto, a oxidação total (também chamada de mineralização) de um composto orgânico gera como produto final dióxido de carbono, água e íons inorgânicos caso haja algum heteroátomo na molécula. Assim, quando num tema ambiental se fala em oxidação, à meta almejada é sempre a mineralização, muito embora nem sempre isto seja factível.

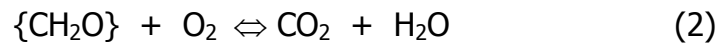
Há uma tendência em associar oxidação com condições drásticas de temperatura e pressão, uma vez que a incineração é quase sempre tida como o exemplo mais usual desta classe de reação. No entanto, vamos ver que esta associação não é válida, e há inúmeros processos naturais oxidativos que ocorrem em condições muito brandas: o escurecimento de uma maçã que foi cortada e exposta ao ar é um deles; a formação da ferrugem em um automóvel ou na esponja de aço usada na cozinha é outro exemplo de uma reação de oxidação que ocorre à temperatura e pressão ambiente.

1. PROCESSOS BIOLÓGICOS OXIDATIVOS:

Microrganismos são estruturas fascinantes sob o ponto de vista bioquímico, e capazes de realizar uma série de reações químicas ainda não imitadas pelo homem moderno e sua tecnologia considerada evoluída. Tomemos a fotossíntese, por exemplo, um processo no qual a luz absorvida é convertida em energia química pela molécula de clorofila. De forma resumida, temos:



onde $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ representa a nova biomassa produzida neste processo, o qual requer bastante energia ($\Delta G = + 475 \text{ kJ mol}^{-1}$). A reação inversa (2), ou seja, a degradação da matéria orgânica (oxidação ou respiração) libera a mesma quantidade de energia ($\Delta G = - 475 \text{ kJ mol}^{-1}$), a qual sustenta a vida:



O tratamento biológico de esgoto doméstico é outro exemplo do uso de consórcios de microrganismos que realizam o excelente trabalho de oxidar e/ou reduzir matéria orgânica a um custo baixíssimo e alta eficiência quando comparado a qualquer outro processo químico. A oxidação da matéria orgânica mediada biologicamente (reação 2) vem sendo explorada pelo homem desde os primórdios da civilização, e hoje a humanidade dispõe de uma série de processos aeróbios de tratamento de efluentes que usam a combinação de um receptor de elétrons barato e abundante, o oxigênio atmosférico, para oxidar moléculas orgânicas presentes nestas águas residuárias (para saber mais sobre o tratamento biológico de efluentes, consulte Guimarães e Nour [1]).

Muito embora a oxidação da matéria orgânica mediada por microrganismos seja a maneira mais barata e harmoniosa de diminuir o impacto destes compostos no ambiente, nem sempre o uso desta tecnologia é possível. Primeiro porque há inúmeras moléculas que não são biodegradáveis, ou seja, não são assimiladas biologicamente. Segundo, porque um efluente pode conter uma série de substâncias tóxicas aos microrganismos, o que inviabiliza este tratamento. Imagine um efluente rico em cianeto, ou mercúrio, ou algum pesticida potente: nenhum organismo vivo poderia desempenhar sua função oxidativa neste meio, e portanto, nestes casos, o tratamento biológico deve ser substituído por outro processo.

A tratabilidade biológica de um efluente é avaliada por um parâmetro operacional denominado Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Quanto maior o valor da DBO, maior a labilidade biológica dos compostos orgânicos presentes num dado efluente. Por outro lado, a recalcitrância desta mesma carga orgânica pode ser avaliada por outro parâmetro denominado Demanda Química de Oxigênio (DQO), a qual é obtida após uma oxidação drástica da matéria orgânica. Assim, para um

mesmo efluente, a relação DQO/DBO nos diz muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição da carga orgânica presente.

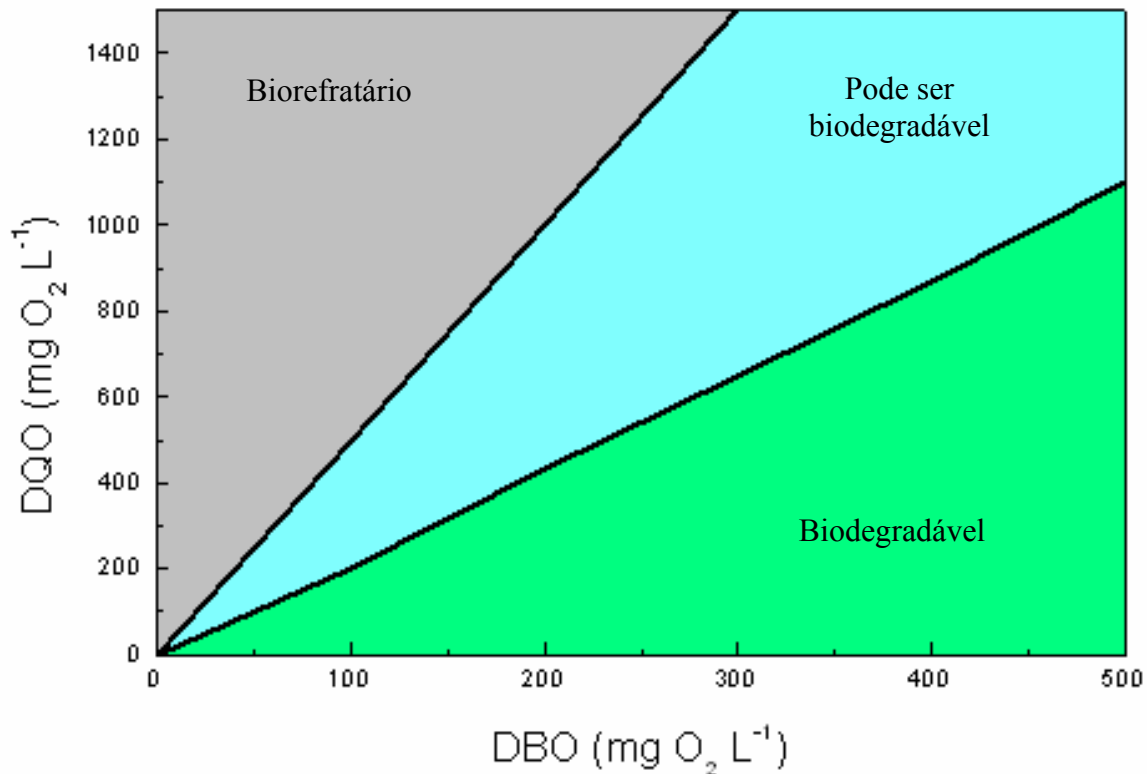


Figura 1: Valores de DQO e DBO indicativos da tratabilidade de um efluente

Para um dado efluente, se a relação $DQO/DBO < 2,5$ o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação $5,0 < DQO/DBO < 2,5$ este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica, e se $DQO/DBO > 5$, então o processo biológico tem muito pouca chance de sucesso, e a oxidação química aparece como um processo alternativo (vide Figura 1). Algumas vezes, como no caso de remediação de solos contaminados por derivados de petróleo, muito embora a oxidação biológica possa ser viável em muitos casos, a cinética da reação é geralmente muito lenta, e a oxidação química novamente aparece como a opção mais atrativa sob os aspectos risco/benefício e custo/benefício.

2. A OXIDAÇÃO QUÍMICA

Inúmeros oxidantes químicos são freqüentemente usados em tratamento de águas (como agentes de desinfecção e remoção de odor) e efluentes. Os mais comuns incluem:

Peróxido de hidrogênio	-	H ₂ O ₂
Ozônio	-	O ₃
Cloro	-	Cl ₂
Dióxido de cloro	-	ClO ₂
Permanganato	-	KMnO ₄ ⁻

Há também outros sistemas de oxidação que incluem processos físicos, tais como:

- Destruição eletroquímica
- Destruição fotoquímica - UV e UV-TiO₂
- Oxidação com ar úmido
- Oxidação supercrítica com água

O poder oxidante comparativo (dado em termos do potencial padrão) de alguns compostos mais comumente usados é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Potencial padrão para oxidantes mais comuns (em Volts).

Oxidante	Condições do meio	E _H (V)
Cl ₂	ácido	1,36
HOCl	ácido	1,49
	básico	0,89
ClO ₂	ácido	1,95
	básico	1,16
O ₃	ácido	2,07
	básico	1,25
H ₂ O ₂	ácido	1,72
KMnO ₄	ácido	1,70
	básico	0,59

Uma outra propriedade que sempre é requerida na prática quando se pretende usar um oxidante diz respeito a estequiometria oxidante/redutor, ou seja, ao número de moles de oxigênio disponível por unidade de peso (razão mássica) ou por mol (razão molar) do composto. A Tabela 2 traz um resumo do chamado oxigênio reativo disponível, e que é um ótimo ponto de partida para se avaliar custos em aplicações ambientais de oxidantes.

Tabela 2: Produção de oxigênio equivalente

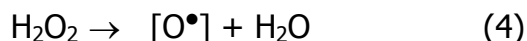
Semi reação	Oxigênio reativo equivalente	
	Moles [O] por mol de oxidante	Moles [O] por kg de oxidante
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{O}] + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	0,5	14,1
$\text{HOCl} \rightarrow [\text{O}] + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1,0	19,0
$2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5[\text{O}] + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	2,5	37,0
$\text{O}_3 \rightarrow [\text{O}] + \text{O}_2$	1,0	20,8
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$	1,0	29,4
$2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3[\text{O}] + 2\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$	1,5	9,5

3. ESTEQUIOMETRIA DE OXIDAÇÃO QUÍMICA

A estequiometria das reações redox pode ser comparada quando se usa o parâmetro oxigênio reativo disponível, $[\text{O}^\bullet]$, conforme já discutido acima. Por exemplo, se o oxigênio é usado como agente oxidante:

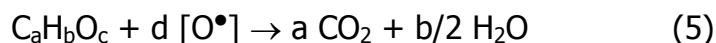


e para H_2O_2 :



onde n é o número de oxigênio reativo disponível por mol de oxidante (n = 2 para O_2 e 1 para H_2O_2).

Portanto, considerando a oxidação total de um contaminante de interesse, o cálculo estequiométrico pode ser feito para qualquer molécula usando como base de cálculo o oxigênio reativo disponível:



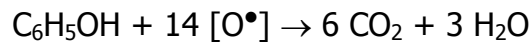
onde $d = 2a + b/2 - c$

Usando esta abordagem, a dose estequiométrica de oxidante pode ser calculada para qualquer oxidante escolhido frente a um composto orgânico específico, tendo em vista que a Dose Estequiométrica do Oxidante = d/n [orgânico], onde a concentração de orgânico é dada em mol L^{-1} .

EXEMPLOS:

Suponha um efluente rico em fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, numa concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (470 mg L^{-1}). Para se avaliar a demanda de oxidante necessária devemos seguir os seguintes passos:

1- Primeiramente balancear a reação de oxidação:



2- Em seguida, calcular a dose estequiométrica requerida:

$$\text{Dose} = 14/n (5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$$

para H_2O_2 ($n = 1$):

$$\text{Dose} = 14(5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

para O_2 ($n = 2$):

$$\text{Dose} = 7(5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, para uma dada vazão de efluente (por exemplo, $1 \times 10^5 \text{ L dia}^{-1}$)

2.a. Dose estequiométrica de O_2 (kg dia^{-1})

$$= (3,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})(32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) \times 10^5 \text{ L dia}^{-1} = \mathbf{112 \text{ kg O}_2 \text{ dia}^{-1}}$$

2.b. Dose estequiométrica de H_2O_2 (kg dia^{-1})

$$= (7,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})(34 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) \times 10^5 \text{ L dia}^{-1} = \mathbf{238 \text{ kg H}_2\text{O}_2 \text{ dia}^{-1}}$$

Com o auxílio dos dados mostrados na Tabela 3, podemos estimar os custos do oxidante (peróxido de hidrogênio) para este último caso:

Custo do insumo (tomado-se o valor médio) = **US\$ 238 x 1,60 = US\$ 361 dia⁻¹**

Tabela 3: Custos estimados de alguns oxidantes (mercado interno dos EUA)^(a)

Oxidante	\$ /kg	\$ / [O]
H ₂ O ₂	1,20-2,00	0,05-0,08
O ₃ ^(b)	3,50	0,19
Cl ₂	0,12 – 0,20	0,02-0,03
KMnO ₄ ^(c)	2,40 – 2,90	0,17-1,00
ClO ₂ ^(d)	3,10	0,13

(a): baseado somente no custo químico; (b): inclui amortização de equipamento; (c): faixa em \$/[O] inclui faixa de [O] para n=0,5; 1,5 ou 2,5, o menor custo é baseado em n=2,5 a pH < 3,5; (d): baseado na produção via $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$.

Portanto, para que a oxidação química seja a mais econômica possível, um ou mais dos seguintes critérios devem ser obedecidos:

1. Certifique-se de que o tratamento biológico é inviável.
2. A carga a ser destruída deve ser minimizada por melhoria de processo.
3. A oxidação parcial usando menos que a dose estequiométrica é viável? Gera produtos tóxicos? Enquadra o efluente dentro dos requisitos da legislação?
4. Doses em excesso (concentrações residuais significantes de oxidante) não devem ser usadas. Isto significa jogar dinheiro no corpo receptor.

4. SUB-PRODUTOS DA REAÇÃO

Quando um composto é colocado em contato com um oxidante, uma grande variedade de sub-produtos ou intermediários podem ser produzidos, dependendo do tipo de oxidante escolhido. A Tabela 4 mostra alguns sub-produtos comumente encontrados para os oxidantes mais comuns. Um outro ponto importante a ser considerado é que tanto para efluentes como para solos, é muito raro que o contaminante de interesse seja o único composto orgânico presente na matriz ambiental. Quando isto ocorre, precisamos avaliar qual a preferência do oxidante frente aos demais compostos que não aquele que estamos desejando destruir. Para tal, os ensaios de tratabilidade em escala de bancada são de extrema importância para se obter a chamada Demanda Endógena do Oxidante (DEO).

Considerando que os oxidantes não são seletivos, as estimativas da DEO são importantes para que se possa estimar custos, bem como comparar as demandas reais frente às demandas estequiométricas. Um outro ponto importante é que nestes ensaios de tratabilidade pode-se comparar a eficiência de dois ou mais oxidantes, os quais podem ter performances muito distintas dependendo do tipo de matriz onde se encontra o contaminante de interesse.

Tabela 4: Sub-produtos mais comuns decorrentes do uso de oxidantes.

<u>Oxidante</u>	<u>Sub-produtos</u>
H ₂ O ₂	Ácidos orgânicos (oxálico, fórmico, acético) e quinonas
O ₃	Orgânicos bromados? Ácidos orgânicos
Cl ₂	Orgânicos clorados
KMnO ₄	MnO _{2(s)}
ClO ₂	?

A tabela 5 mostra, de modo comparativo, a performance de três oxidantes convencionais frente a diversos compostos orgânicos, os quais foram hierarquizados em termos do número de oxidação médio do carbono na molécula. Note que muito embora o permanganato aparentemente apresente um poder de oxidação inferior aos demais oxidantes testados, o mesmo tem se mostrado muito eficiente na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de petróleo, além de ser o que apresenta menor risco de explosão. Por esta razão, tem sido largamente usado como o oxidante preferido em refinarias.

Finalmente, o sucesso da oxidação química depende se o objetivo final do tratamento é a eliminação de uma espécie química em particular, se é a redução da carga orgânica como um todo, remoção de cor ou redução de toxicidade. Sob o aspecto operacional, dependerá das condições em que o oxidante será aplicado e das possíveis conseqüências de sua aplicação para a ETE já existente, caso a oxidação química esteja sendo usada antes de um tratamento biológico. Lembrar sempre que um residual de oxidante poderá levar à formação de subproduto após o tratamento, além de ser economicamente muito desaconselhável.

Tabela 5: Dados comparativos do poder oxidante de compostos aromáticos usando H₂O₂, KMnO₄ e O₃

Compostos ^a	Estado de oxidação inicial ^b	Remoção de Carbono Orgânico Total (%) ^{c,d,e}			Remoção de DQO (%) ^{d,e}		
		H ₂ O ₂	KMnO ₄	O ₃	H ₂ O ₂	KMnO ₄	O ₃
Pirrolidina	-1,76	34,9	NR	32,1	72,1	NR	58,5
Ácido sulfanílico	-0,84	46,3	NR	57,5	74,9	NR	57,4
Naftaleno	-0,80	46,2	NR	0,0	80,4	NR	>99,0
Difenilamina	-0,66	69,4	NR	30,6	87,7	NR	90,0
3-metilindol	-0,66	0,0	NR	0,0	39,0	NR	38,1
Benzaldeído	-0,57	78,6	67,6	74,4	93,5	79,1	74,2
Indol	-0,50	62,3	60,3	60,9	95,5	91,0	77,2
Catecol	-0,33	57,0	52,2	22,0	80,5	66,3	30,7
Hidroquinona	-0,33	30,7	27,3	17,2	78,5	71,2	45,0
Resorcinol	-0,33	56,5	27,8	29,1	79,8	73,1	50,1
Vanilina	-0,25	70,3	53,4	63,6	87,8	55,2	63,6
Pirogalol	0,00	45,4	22,1	28,5	75,1	78,2	48,5
Ácido salicílico	0,00	28,6	31,6	31,2	74,6	49,8	41,6
Cumarina	0,22	25,9	NR	NR	65,3	NR	NR
Ácido Ftálico	0,25	37,0	NR	31,1	71,2	NR	52,0

(a): arranjo do mais baixo para o mais alto estado de oxidação do carbono orgânico. (b): medida do estado de oxidação do carbono orgânico calculado a partir da estrutura molecular. (c): corresponde à porcentagem convertida para CO₂, isto é, oxidação total. (d): todos os compostos estavam inicialmente a uma concentração de 5x10⁻³ mol L⁻¹. (e): NR - não reativo (redução não observada na carga orgânica).

REFERÊNCIAS

1. Guimarães, J. R.; Nour, E. A. A. (2001). Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 1, 19-30.
2. AOT Handbook Calgon Oxidation Technologies, Vol 1, 1, 1996.
3. Principles and Practices of Chemical Oxidation in Wastewater Treatment. Vanderbilt University, Nashville, 1996.