

Módulo 9

OXIDAÇÃO

(NOTAS DE AULA)

AUTOR: MARCO ANTONIO PENALVA REALI

**DISCIPLINA: SHS-0346 – OPERAÇÕES UNITÁRIAS E PROCESSOS NA ENGENHARIA
AMBIENTAL**

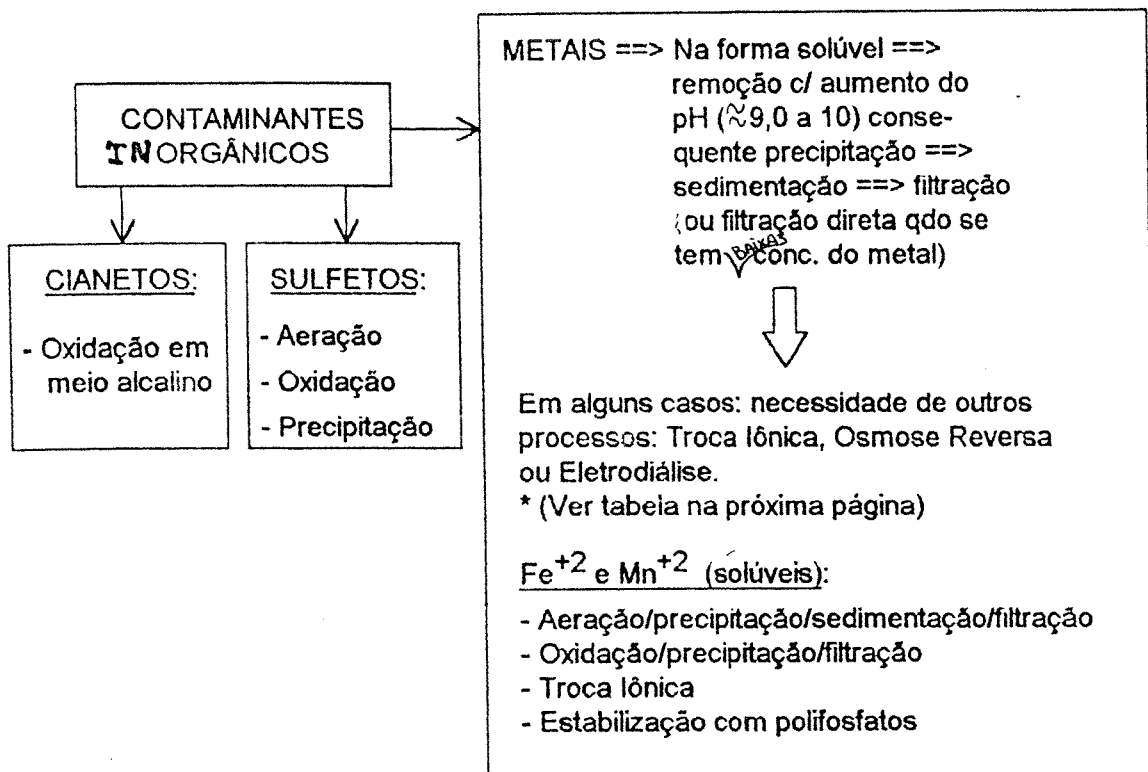
**DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP**

SÃO CARLOS - ABRIL/2007

OXIDAÇÃO QUÍMICA DE CONTAMINANTES

A presença de certos contaminantes orgânicos e inorgânicos na água pode requerer tratamento complementar, além do tratamento com as tecnologias usuais vista na primeira aula.

1. CONTAMINANTES INORGÂNICOS (PRINCIPAIS)



Exemplo de
TABELA 5.1 - REMOÇÃO DE METAIS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA COM USO DE CAL (4)
FONTE: DI BERNARDO, L. (1)

ONSTITUINTE	CONCENTRAÇÃO (mg/l)			
	AGUA BRUTA	AGUA TRATADA		
		pH=9,1	pH=9,9	pH=11,3
Arsênico	0,12	0,03	0,03	0,03
Bário	0,24	0,17	0,15	0,19
Cádmio	0,003	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cromo total	0,09	0,006	0,006	0,006
Chumbo	0,03	0,006	0,006	0,006
Mercúrio	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Selênio	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Prata	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ferro	3,52	0,07	0,07	1,05
Manganês	0,9	não	detectado	
Zinco	0,69	0,36	0,09	0,61

TABELA 5.2 - MÉTODOS DE TRATAMENTO CONSIDERADOS EFICIENTES
PARA REMOÇÃO DE CONSTITUENTES QUÍMICOS INORGÂNICOS (2)
FONTE: DI BERNARDO, L. (1)

CONSTITUINTE	MÉTODO DE TRATAMENTO
Arsênico - As ³⁺	coagulação com sulfato férrico (6 ≤ pH ≤ 8); com sulfato de alumínio (6 ≤ pH ≤ 7); excesso de cal ou oxidação
Arsênico - As ⁵⁺	mesmos anteriores, a menos da oxidação
Bário	excesso de cal (pH entre 10 e 11) ou troca iônica
Cádmio	coagulação com sulfato férrico (pH ≥ 8); excesso de cal
Cromo - Cr ³⁺	coagulação com sulfato férrico (6 ≤ pH ≤ 9); com sulfato de alumínio (6 ≤ pH ≤ 8) ou excesso de cal
Cromo - Cr ⁶⁺	troca iônica com alumina ativada ou carvão vegetal
Chumbo	coagulação com sulfato férrico (6 ≤ pH ≤ 8); com sulfato de alumínio (6 ≤ pH ≤ 8) ou excesso de cal
Mercúrio	coagulação com sulfato férrico (7 ≤ pH ≤ 8)
Nitrato	troca iônica
Selênio - Se ⁴⁺	coagulação com sulfato férrico (6 ≤ pH ≤ 7); troca iônica
Selênio - Se ⁶⁺	troca iônica ou osmose reversa
Prata	excesso de cal; coagulação com sulfato férrico (alumínio)

Tabela 5.3 - REMOÇÃO (%) DE ALGUNS CONTAMINANTES INORGÂNICOS (2)

CONTAMINANTE	FLOCULACAO		ABRANDORAMENTO		EM		: ADSORCAO : CARVAO :		: ELETRO-OSMOSE : REVERSA :	
	SULFATO FERRICO	SULFATO DE ALUMINIO:	CAL	EXC. CAL:	ALUMINA	GRANULAR:	IDNICA:	DIALISE:	REVERSA:	
: Arsenico	: 90-99 (pH:6-8)	: 90 (pH:6-7)	: 60-90	: 95	: 99	-	: 55-9	: 80	: 90-97	-
: Bario	-	-	-	-	-	-	-	: 80	: 90-97	-
: Cadmio (formas soluveis)	-	-	: 98	-	-	-	: 95	: 80	: 90-97	-
: Cadmio (formas insolueis)	: 90 (pH>8)	-	-	-	-	-	-	: 80	: 90-97	-
: Cromo (formas soluveis)	-	-	: 70-98	-	-	-	-	-	-	-
: Cromo (3+)(formas insolueis)	: 98 (pH:6-9)	: 90-98 (pH:7-9)	-	-	-	-	-	: 80	: 90-97	-
: Cromo (6+)(formas insolueis)	: 98-99 (pH:7-9)	-	-	: 30-70	: 95	-	: 95	: 80	: 90-99	-
: Fluor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: Chumbo (formas soluveis)	-	-	: 98	-	-	-	: 95-98	: 80	: 90-97	-
: Chumbo (formas insolueis)	: 95-97 (pH:6-9)	: 80-97 (pH:6-9)	: 60-80 (pH:10-11)	-	-	-	: 95-98	: 80	: 90-97	-
: Mercurio (formas inorganicas)	: 66-97 (pH:7-8)	-	-	-	-	-	: 97-99	: 80	: 90-97	-
: Mercurio (formas organicas)	: 80	-	-	-	-	-	: 95-97	: 80	: 90-97	-
: Nitratos	-	-	-	-	-	-	: 95-97	: 80	: 90-97	-
: Selenio (4+)	: 85-90 (pH:6-7)	-	-	-	-	-	: 95	: 80	: 90-97	-
: Selenio (6+)	: 70-90 (pH:7-9)	: 70-90 (pH:6-8)	: 70-90	-	-	-	: 95-98	-	: 90-99	-
: Prata	-	-	: 80-90 (pH>10)	-	-	-	: 75-96	-	: 90-97	-
: Radio	-	-	-	-	-	-	: 95	: 80	: 90-97	-
: Emissores (Beta e Foton)	-	-	-	-	-	-	: 95	: 80	: 90-99	: 90
: Cobre	-	-	-	-	-	-	: 95	: 80	: 90-99	: 90
: Ferro	-	-	-	-	-	-	: 97	: 80	: 99	-
: Manganês	: 90-97 (pH:9,4)	-	-	-	-	-	: >99	: 50-90	: 80-99	-
: Sulfatos	: 90-99 (pH:9,4)	-	-	-	-	-	: 95	: 80	: 90-95	-
: Solidos Dissolvidos Totais	-	-	-	-	-	-	: 100	: 100	: 99	-
: Zinco	: 95 (pH:4-6)	: 95 (pH:4-6)	-	-	-	-	-	-	-	-
: Cor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

OBS: M RAZORVEL A BOM

1.1-

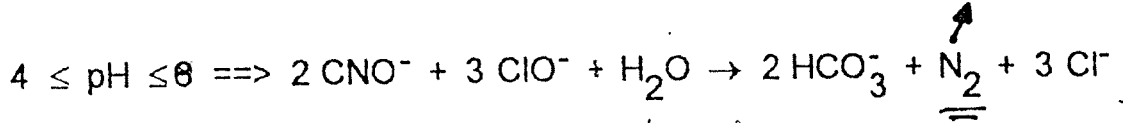
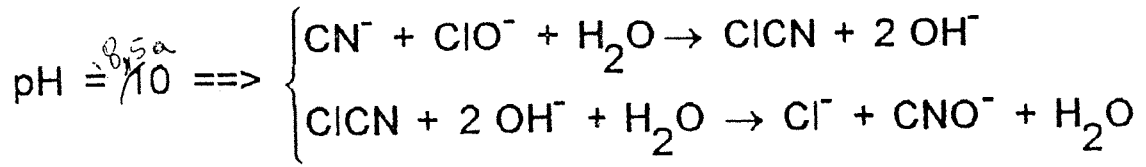
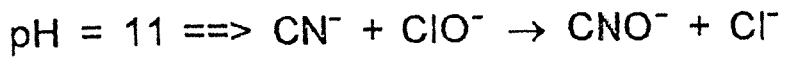
REMOÇÃO DE CIANETOS POR OXIDAÇÃO

(Extraído de : Di Bernardo (1))

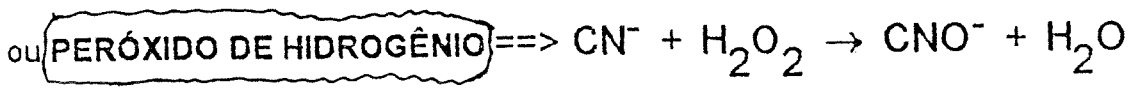
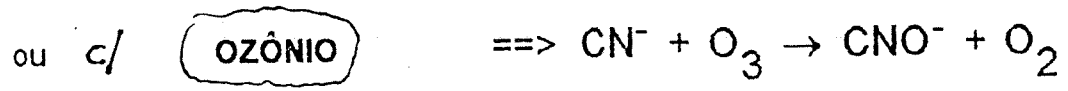
* Ocorrência: pouco comum em águas superficiais ==> porém pode haver contaminação, sendo necessária a oxidação em meio alcalino, pois os processos usuais de tratamento são ineficientes.



CLORAÇÃO ALCALINA

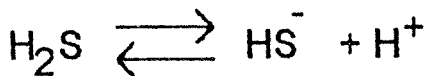
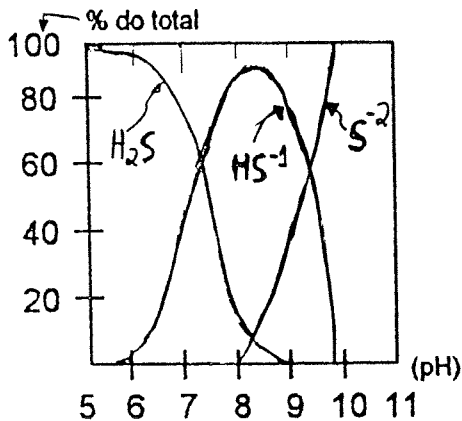
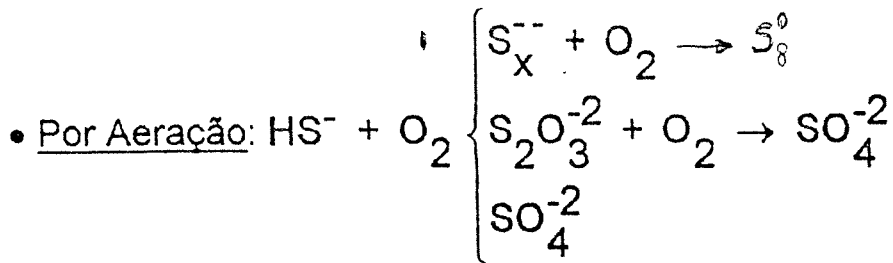


* APLICAR HIPOCLORITO em excesso (em relação à estequiometria)

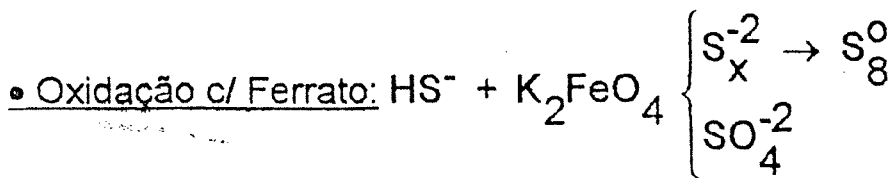
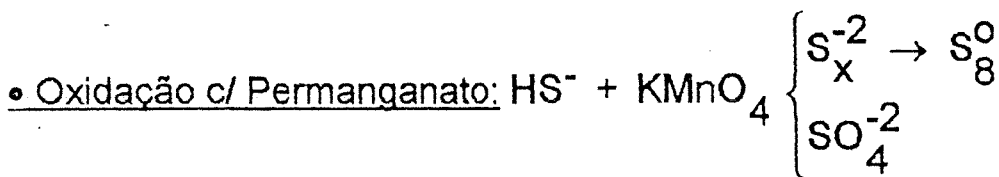
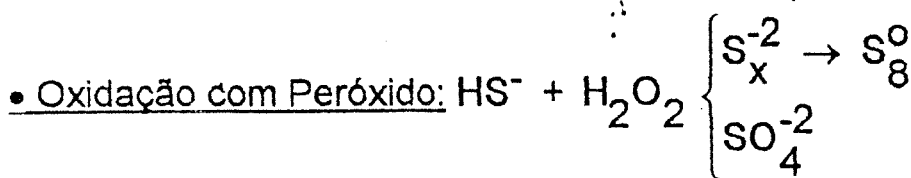
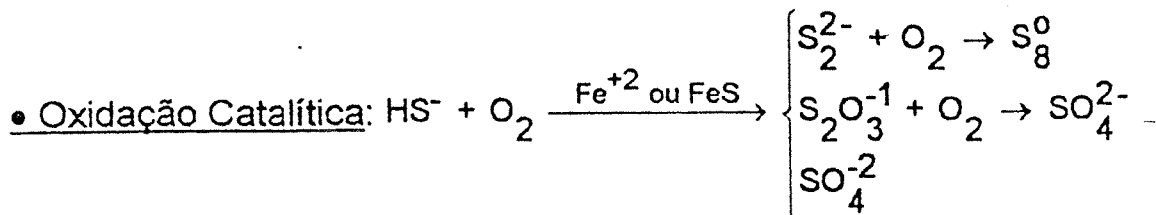
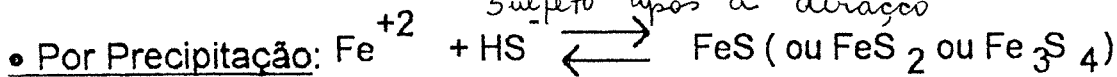


1.2 -

REMOÇÃO DE SULFETOS



↓ pH ==> formação de H₂S que através da aeração pode ser eliminado da solução. Entretanto, a aeração pode eliminar ^{PARTE DO} CO₂ e elevar novamente o pH. É recomendado efetuar oxidação adicional e/ou para remoção completa de sulfeto após a aeração



1.3-

FERRO E MANGANÊS

Geralmente: Fe solúvel associado a HCO_3^-
Mn solúvel associado a HCO_3^- ou SO_4^{2-}
(p.ex.: $\text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$)

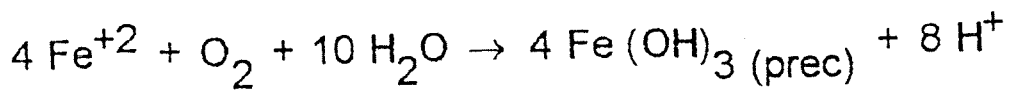
Remoção: Diversos processos (Troca iônica, Estab. c/Polifosfatos, etc), sendo o mais comum:

OXIDAÇÃO EM pH APROPRIADO COM
AERAÇÃO OU USO DE OXIDANTES QUÍMICOS



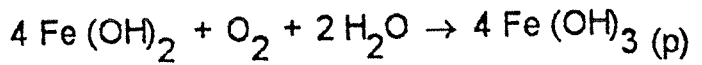
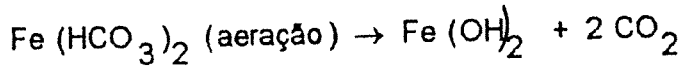
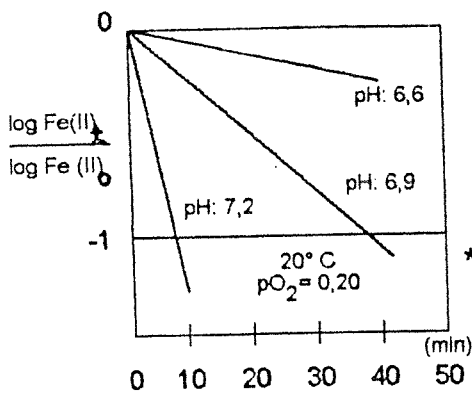
A) Aeração, precipitação e Filtração (sedimentação somente p/ concentração > 10 mg/l)

- em pH normal ==> Ferro no estado FERROSO (Fe^{+2}) é BASTANTE solúvel)
- adicionando-se O_2 ==> Fe^{+2} é OXIDADO p/ Fe^{+3} (pouco solúvel)



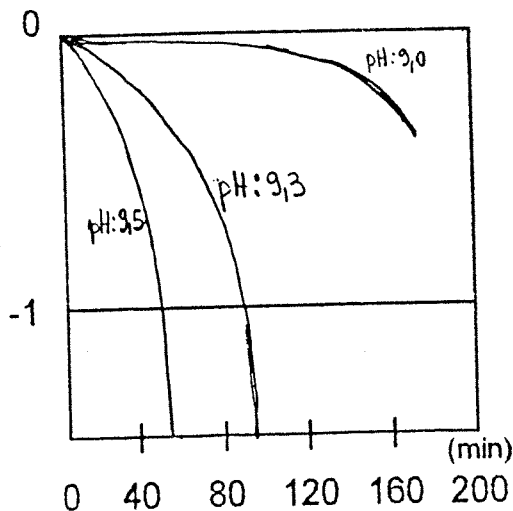
A TAXA DE OXIDAÇÃO do Fe⁺² pelo oxigênio é baixa para valores baixos de pH (abaixo de 7,0) valores de pH entre 7,5 e 8,0 são requeridos para completar a reação em ± 15 min.

(ferro orgânico não é removido por aeração, requerendo cloro ou permanganato para sua oxidação).



* teoricamente: 1 g de O₂ é requerida p/ oxidar 7 g de Fe (II)

* A TAXA DE OXIDAÇÃO de Mn(II) é ^{BAIXA} ↓ p/ pH < 9,5



* Teoricamente

1 g de O₂ p/ oxidar 3,5 g de Mn (II)

* OBS: O Ferro orgânico (complexos orgânicos e quelatos) ^{presente} nas águas não pode ser removido suficientemente por aeração, requerendo-se o emprego de oxidantes mais energéticos (como cloro ou permanganato de potássio, por exemplo)

* A precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Mn}(\text{OH})_3$ é LENTA

==> Portanto, é usual o emprego de CATALISADORES (aeradores de contato e filtros de contato) p/ acelerar a oxidação.



Água é "espalhada" sobre leitos de "coque" ou pedras britadas ou outros materiais: depósitos de óxidos hidratados de Fe ou Mn acumulam nas superfícies catalisando a reação

* Calcáreo e pirolusita (MnO_2) também tem sido usado

(MnO_2)



Os leitos de contato são arranjados em séries de bandejas (de 30 a 40 cm de profundidade) com o fundo perfurado ==> taxas usuais: 35 a 50 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$



P/ oxidação/floculação dos compostos de Fe e Mn deve-se prever tempo de detenção adequados (depende da água) em "câmaras de detenção" (sendo que câmaras de sedimentação só raramente são empregadas)

* Outros tipos de aeradores:

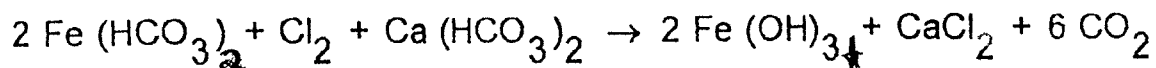
- "sprays"
- cascatas

REMOÇÃO DE Fe e Mn:

B)

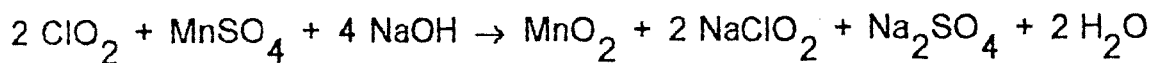
OXIDAÇÃO COM CLORO OU COM DIÓXIDO DE CLORO SEGUIDA DE PRECIPITAÇÃO/FILTRAÇÃO

- Cloro é mais utilizado devido a menor custo



Reação de oxidação/floculação requer certo tempo de detenção (no máximo 1 h) e ocorre numa ampla faixa de pH (4 - 10) sendo ótimo $\approx 7,0$

- O Cl_2 oxida facilmente complexos orgânicos de ferro
- É comum a pré-aeração para o arraste do CO_2 presente na água e conseqüente elevação do pH
- Para oxidação do Mn com $\text{Cl}_2 \Rightarrow$ pH de 7 a 8 (p/ pH = 8 o tempo é de ± 2 a 3 h, p/ pH = 6,0 o Td é de ± 12 h e para valores elevados de pH a reação ocorre em minutos).
- ~~Para~~ A oxidação do Mn ^{COM} o dióxido de cloro ocorre mais rapidamente. Devido ao \uparrow custo do ClO_2 usualmente é utilizada quando $[\text{Mn}] < 1 \text{ mg/l}$.

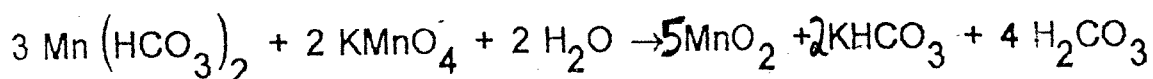
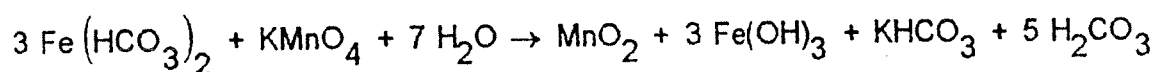


REMOÇÃO DE Fe e Mn:

c)

OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO SEGUIDA DE PRECIPITAÇÃO/FILTRAÇÃO

- O processo é acelerado c/ a formação de MnO_2 que atua como catalizador.
- O $KMnO_4$ em pequena quantidade oxida rápida e complet. tanto o Fe quanto o Mn, tornando o processo atrativo



- A oxidação do Mn ocorre em ± 5 min, numa ampla faixa de pH, sendo que para valores \uparrow de pH \Rightarrow \downarrow $[KMnO_4]$ requerida. Normalmente pH = 7,5 a 8,0 conduz a condições satisfatórias de coagulação/floculação/filtração das partículas coloidais de MnO_2 .

- É usual também a pré-cloração ^{associada à aplicação de} \checkmark permanganato ^{de potássio} \checkmark com vistas a diminuir a dosagem de $KMnO_4$.

Quantidade de $KMnO_4$ p/ água com 1,0 mg/l de Mn e 0,5 mg/l de cloro residual		
pH	$KMnO_4$ (mg/l)	Tempo de Reação (min)
5,0	1,8	<5
6,0	1,6	<5
7,2	1,4	<5
8,0	1,4	<5
9,0	1,0	<5

Fonte: Culp (2)

ESTEQUIOMETRIA DA OXIDAÇÃO DE FERRO E MANGANES

TIPO DE REAÇÃO <i>Quantidade em mg/l por mg/l de ferro ou manganês removido</i>	RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA <small>OXIDANTE</small> (mg/l de oxidante por mg/l de ferro Fe ou Mn REMOVEDO)	
	FERRO	MANGÃNES
Oxidação de Ferro II ou Manganês II com oxigênio - oxigênio requerido (O ₂) - Íons hidrogênio produzidos (H ⁺) - Alcalinidade consumida (CaCO ₃)	0,14 0,04 1,80	0,29 0,04 1,80
Oxidação de Ferro II ou Manganês II com permanganato - permanganato requerido (KMnO ₄) - Íons hidrogênio produzidos (H ⁺) - Alcalinidade consumida (CaCO ₃)	0,94 0,03 1,49	1,92 0,02 1,21
Oxidação de Ferro II ou Manganês II com cloro - cloro requerido (Cl ₂) - Íons hidrogênio produzidos (H ⁺) - Alcalinidade consumida (CaCO ₃)	0,64 0,05 2,70	1,29 0,07 3,64

Exemplo: (extraído de : Di Bernardo (1)):

Remoção de Fe de uma água subterrânea cujo teor é 5 mg/l:

a) Oxidação c/ O₂

- Dosagem = $0,14 \times 5 = 0,7$ mg/l de O₂
- Alcalinidade consumida: $1,8 \times 5 = 9$ mg/l CaCO₂
 $\frac{0,7}{1,26} = 0,55$

b) Oxidação c/ Cl₂

- Dosagem = $0,64 \times 5 = 3,2$ mg/l de Cl₂
- Alcalinidade consumida: $2,7 \times 5 = 13,5$ mg/l
 $\frac{3,2}{8,64} = 0,37$

c) Oxidação c/ KMnO₄

- Dosagem = $0,94 \times 5 = 4,7$ mg/l de KMnO₄
- Alcalinidade consumida: $1,49 \times 5 = 7,45$ mg/l
 $\frac{4,7}{7,00} = 0,67$