

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 DETERGENTES

Os detergentes são misturas complexas de compostos químicos, tais como agentes tensoativos (surfactantes), aditivos, agentes sequestrantes, peptizantes, anti-corrosivos, promotores de espumas, colóides protetores, e alvejantes óticos que promovem melhores condições à ação do surfactante, produzem efeito estético e um produto comercial (Degens, 1953).

Segundo Feleman (1979), os primeiros tensoativos sobre os quais se tem relatos são os sabões de ácidos graxos, os quais eram objetos de comercialização do povo fenício a aproximadamente 600 a.C. Estes usavam a gordura animal e cinzas de madeira e outras plantas que continham carbonato de potássio para produzir o sal neutralizado e enfim o sabão.

Os primeiros tensoativos sintéticos de aplicação geral foram desenvolvidos na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial na tentativa de superar a falta de matérias-primas naturais.

No final da década de vinte e início da década de trinta, a sulfatação de álcoois de cadeias longas se tornou comum e os produtos resultantes eram vendidos na forma salina. Ainda no começo dos anos trinta foram desenvolvidos nos Estados Unidos os alquilaryl sulfonatos de cadeias longas. Ambos os álcoois sulfatados e os alquilbenzeno sulfonatos eram usados como agentes de limpeza, mas causaram pequeno impacto no mercado de detergentes (Penteado, 2003).

O desenvolvimento na área de tensoativos acompanhou os desenvolvimentos na indústria química como um todo, impulsionando o surgimento de novos processos e matérias-primas e levando ao desenvolvimento de uma grande variedade de novos compostos tensoativos e processos de fabricação.

Em uma ou outra região, o fator limitante era quase sempre a disponibilidade de matérias-primas, mas fatores como facilidade de processamento, logística de produção e distribuição e prazo de validade eram

também fatores restritivos. Em relação a este conjunto de fatores, a classe de alquilbenzeno sulfonatos foi ganhando maior importância no mercado.

O TP-benzeno tornou-se um material amplamente viável como matéria-prima para a fabricação de tensoativos. Assim, os TP-benzeno sulfonatos, conhecidos também como alquilbenzeno sulfonatos, ABS, deslocaram rapidamente todos os outros materiais detergentes e durante o período de 1950 a 1965 constituíram-se de mais da metade de todos os detergentes usados no mundo (Bevia, 1988).

Segundo relatos literários em 1960 foi observado que os efluentes de esgotos estavam produzindo maiores quantidades de espumas em rios e lagos por todo o mundo. As águas retiradas de poços próximos aos pontos de dejetos domésticos tendiam a espumar. Tal fenômeno foi atribuído à deficiência dos TP-benzeno sulfonatos em serem completamente degradados pelas bactérias e outros processos no tratamento de efluentes industriais (Roberto, 2000).

Essa difícil degradação era ocasionada pela cadeia alquílica ramificada que dificultava a ação dos microrganismos. Os álcoois e ácidos graxos sulfatados, por outro lado, possuíam alta biodegradabilidade, propriedade atribuída ao fato de serem produtos naturais de cadeias lineares. A partir daí a preferência pelos produtos lineares, sobretudo pelos alquilbenzeno sulfonatos lineares (LABS) aumentou, que de fato, possuíam maior biodegradabilidade.

Com isso os fabricantes de detergentes, voluntariamente ou por obrigações legais, mudaram dos TP-benzeno para os alquilbenzeno lineares (LAB) como matérias-primas detergentes básicas.

Os detergentes fabricados usando linear alquilbenzeno sulfonatos apresentavam resultados 10% melhores no desempenho de limpeza comparados aos TP-benzeno sulfonatos.

Atualmente, apesar de muitas áreas de aplicação, tais como as indústrias de detergentes e produtos de limpeza, serem consideradas como indústrias maduras, as demandas ecológicas, crescimento populacional, moda, fontes de matérias-primas e apelos de mercado continuam forçando os desenvolvimentos tecnológicos e o crescimento da área de tensoativos, principalmente na área de higiene pessoal.

Os primeiros detergentes produzidos apresentavam problemas com relação à degradação natural no meio ambiente, tornando-se altamente poluidores, pois

permaneciam nas águas de rios, lagos, etc. por um período muito grande. Neste caso, devido à permanente agitação das águas, causavam a formação de muita espuma, cobrindo a superfície de rios, estações de tratamento e redes de esgoto.

A legislação brasileira envolvendo controle de poluição causada por detergentes nos cursos de água só foi promulgada no dia 15 de Janeiro de 1976, onze anos após a proibição da utilização destes produtos na Europa e nos Estados Unidos. A legislação contida na portaria número 13 da Secretaria Especial do Meio Ambiente proibia a existência de espumas sintéticas em águas de todas as classes. Conforme essa portaria:

“...as espumas não-naturais devem estar ausentes em águas de todas as classes, independentemente de sua utilização: abastecimento doméstico, irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas, recreação, preservação de peixes, navegação ou abastecimento industrial.”

No dia 5 de Janeiro de 1977 o Ministério da Saúde decretou um prazo de quatro anos para que as empresas de produtos de limpeza fabricassem apenas produtos biodegradáveis, ou seja, até o início do ano de 1981. A seguir está o artigo 68 deste decreto.

“...dentro de quatro anos, fica proibida a fabricação, comercialização ou importação de saneantes de qualquer natureza, contendo tensoativo aniônico, não biodegradável.”

Esse decreto foi amplamente criticado pelas indústrias produtoras de detergentes, em geral multinacionais que, em seus países de origem, produziam detergentes biodegradáveis. No final do ano de 1980, dos detergentes produzidos e consumidos no Brasil, 80% ainda eram não biodegradáveis.

Detergentes, biodegradáveis começaram a ser produzidos a partir de 1960 e atualmente são utilizados no mundo inteiro. Esse tipo de composto possui cadeia carbônica linear similar aos tipos de cadeias encontradas nas moléculas dos sabões. Nesse tipo de detergente não aparecem ramificações, o que facilita a degradação da molécula por microorganismos.

2. 1. 1

Surfactantes

Surfactante é qualquer composto que modifica a tensão superficial, quando dissolvido em água ou soluções aquosas, e que altera de maneira análoga a tensão superficial entre dois líquidos. Os surfactantes dos detergentes sintéticos efetuam na lavagem, a ação de limpeza primária e formação de espuma, mediante ao mesmo mecanismo de redução da tensão superficial (Holt, 1989).

Apresentam um grupo polar hidrofílico e um apolar, hidrofóbico. A porção hidrofóbica, normalmente, é constituída por um hidrocarboneto contendo entre 10 e 20 átomos de carbono e pode ser um ácido graxo, uma parafina, uma olefina, um alquil benzeno, um álcool, um alquil fenol ou um polioxipropileno. A porção hidrofílica pode conter grupos ionizáveis na água (surfactantes iônicos) ou não (surfactantes não iônicos) (Eaton, 1995)

Os primeiros são sub-divididos em aniônicos, que originam íons carregados negativamente quando dissociados na água, tais como sulfonatos ($\text{R-SO}_3\text{-Na}^+$), sulfatos ($\text{R-O-SO}_3\text{-Na}^+$) ou carboxilatos (R-COO- Na^+), e os catiônicos, normalmente derivados de amônio quaternário, que apresenta íons com carga positiva em solução aquosa, $(\text{RME}_3\text{N})^+\text{Cl}^-$. Os surfactantes não iônicos, geralmente, contêm o grupo hidrofílico polixietileno, $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ e os grupos hidrofóbicos são semelhantes aqueles aniônicos (Swisher, 1987).

Analiticamente, isto é, de acordo com a metodologia analítica recomendada, surfactantes são definidos como compostos que reagem com o azul de metileno sob certas condições especificadas. Estes compostos são designados "substâncias ativas ao azul de metileno" (MBAS - Methylene Blue Active Substances) e suas concentrações são relativas ao sulfonato de alquil benzeno linear (LAS) que é utilizado como padrão na análise (Merck, 1981).

De acordo com Nunes, 1996, os esgotos sanitários possuem de 3 a 6 mg/L de detergentes. As indústrias de detergentes descarregam efluentes líquidos com cerca de 2000 mg/L do princípio ativo. Outras indústrias, incluindo as que processam peças metálicas, empregam detergentes especiais com a função de desengraxante, como é o caso do percloroetileno.

As descargas indiscriminadas de detergentes nas águas naturais levam a prejuízos de ordem estética provocados pela formação de espumas.

Segundo Martins, 2001, os detergentes podem exercer efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos. Os sulfonatos de aquil benzeno de cadeia linear (LAS) têm substituído progressivamente os sulfonatos de aquil benzeno de cadeia ramificada (ABS), por serem considerados biodegradáveis.

Os detergentes têm sido responsabilizados também pela aceleração da eutrofização. Além de a maioria dos detergentes comerciais empregados serem ricos em fósforo, sabe-se que exercem efeito tóxico sobre o zooplâncton, predador natural das algas. Segundo este conceito, não bastaria apenas à substituição dos detergentes superfosfatados para o controle da eutrofização. Existem correntes atuais de pesquisadores que têm preferido o controle das fontes de nitrogênio para barrar processos de eutrofização, considerando que existem poucas espécies de algas fixadoras do nitrogênio atmosférico.

2. 1. 2

SLS e LAS

O LAS (Linear Alquilbenzeno Sulfonato) é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C₁₀ a C₁₆ com predominância de C₁₀ a C₁₃ (Figura 1) (Chitikela, 1994).

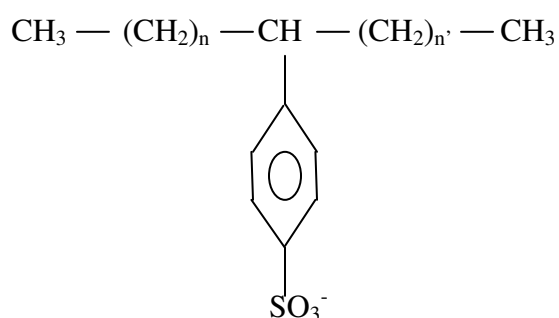


Figura 1. Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonato Linear (LAS)

O grupo fenila do LAS pode apresentar substituição em todas as posições dos átomos de carbono da cadeia linear, exceto a posição do carbono 1, podendo formar 26 moléculas diferentes.

De acordo com Bevia, 1988, a matéria prima LAB é transformada no tensoativo LAS pela reação de sulfonação, usando agentes sulfonantes, tais como H_2SO_4 concentrado, óleo ou SO_3 gasoso. O uso dos primeiros dois está diminuindo, uma vez que a sulfonação com SO_3 , empregando reator em filme descendente é mais eficiente e o produto é de melhor qualidade. Devido à sulfonação incompleta, o LAS contém entre 1 a 3% de LAB, este último podendo entrar no ambiente aquático através da descarga de esgoto doméstico.

O Alquilbenzeno Linear Sulfonato – LAS produzido a partir da sulfonação do Alquilbenzeno Linear – LAB, é o mais importante precursor para a fabricação de tensoativos biodegradável para o setor de detergentes domésticos e produtos de limpeza industriais e institucionais.

Existem pelo menos três razões para que o LAS seja tão usado:

- As rotas de fabricação são as mais eficazes e as mais econômicas;
- O LAS possui diversas vantagens técnicas e uma grande flexibilidade na formulação de detergentes inerentes à sua estrutura química e às suas propriedades físico-químicas;
- O LAS não causa nenhum impacto ambiental significativo e seus efeitos sobre o meio ambiente são transparentes e perfeitamente controláveis.

Os LAS, de cadeias lineares, são derivações dos alquilbenzenossulfonatos (ABS) que são biologicamente degradáveis. O mais comum é o dodecilbenzenossulfonato de sódio, largamente empregado na fabricação de detergentes. Geralmente os ABS contêm cadeias ramificadas pouco biodegradáveis, que contribuem para poluição das águas. (NBR 9896/1993).

O Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) ou Lauril Sulfato de sódio (SLS), cuja estrutura química está ilustrada abaixo, apresenta uma longa cadeia alquílica, praticamente insolúvel em água, ligada covalentemente a um grupo iônico, o sulfato de sódio. Esta particularidade na estrutura química dos surfactantes é responsável pelos fenômenos de atividade na tensão superficial de interfaces, pela micelização e solubilização (Barr, 1948).

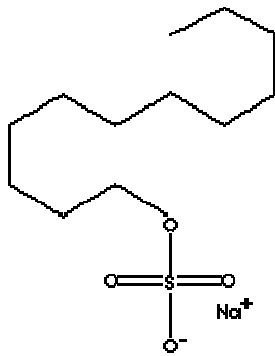


Figura 2: Estrutura molecular do Lauril Sulfato de Sódio (SLS).

Dodecil sulfato de sódio (SDS ou NaDS) ou lauril sulfato de sódio (SLS) ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) é um surfactante aniônico que é usado em produtos de uso profissional e doméstico, tanto em escala industrial quanto de produção artesanal, em cosméticos e produtos para a higiene, tais como pastas de dente, xampus, cremes de barbear, algumas aspirinas solúveis e espumas de banho pelo seu efeito espessante e sua habilidade em criar um mousse. Também é usado em produtos de limpeza (Brunner, 1988)..

Os surfactantes SLS e LAS estão sendo amplamente utilizados em produtos de limpeza e em nível industrial 1995 quando foram apresentados por uma empresa de detergentes para substituir os menos biodegradáveis alquilbenzenossulfonato (ABS).

2. 1. 3

Físico-química dos Surfactantes

De acordo com o número de átomos de carbono e a posição do grupo fenila na cadeia linear, os surfactantes (LAS e SLS, por exemplo) podem apresentar propriedades físico-químicas diferentes (Tabela 1) (Roberto, 2000).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do LAS.

Alquilbenzeno sulfonato linear								
	C ₁₀	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₃
Isômero	IE ^a	II ^b	IE	II	IE	II	IE	II
Massa molar	320	320	334	334	348	348	362	362
Sol.(g.L ⁻¹)	20	20	15	15	10	10	5	5
K (d ⁻¹) ^c	2,0	1,33	2,60	1,73	3,38	2,25	4,39	2,93
Kp(Lkg ⁻¹) ^d	220	220	1000	1000	3070	3070	9330	9330

^aisômero externo; ^bisômero interno; ^cconstante de biodegradação; ^dcoeficiente de partição no lodo.

O LAS é uma mistura de inúmeros homólogos e isômeros com diferentes massas moleculares (Tabela 1). Nessa mistura estão presentes homólogos que possuem número de átomos de carbono diferentes na cadeia alquílica.

De acordo com Epton, 1948, a posição do grupo fenila na cadeia carbônica, tem-se os diversos isômeros de um determinado homólogo. Os isômeros externos (IE) são aqueles em que o grupo fenila está mais próximo ao átomo de carbono terminal da cadeia alquílica, enquanto que os isômeros internos (II) são aqueles que o grupo fenila está mais distante. Os isômeros externos e internos do mesmo homólogo apresentam poucas diferenças de solubilidade. Por outro lado, a solubilidade entre os homólogos é inversamente proporcional ao aumento da cadeia linear.

Entre os fatores que afetam a biodegradação de LAS está sua estrutura. Como mostra a Tabela 1, o tamanho da cadeia linear e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica interfere na constante de biodegradação (k) (De Henau, 1989).

Por outro lado, os demais componentes das formulações comerciais, tais como enzimas (amilase, lipase, protease), polímeros naturais modificados (carboximetil celulose) e sintéticos (poli-acrilatos) e branqueadores ópticos podem afetar a remoção do tensoativo do meio ambiente.

2. 1. 4

Efeitos ambientais e toxicológicos dos surfactantes

Analisando o custo ambiental de produção industrial de LAS e SLS e alguns aspectos ambientais do processo de produção, observa-se que para a

produção de 1 t de LAS consome 841 kg de óleo não refinado, 100 kg de enxofre e 99 kg de cloreto de sódio (usado na produção de NaOH) consumindo uma energia de 61 GJ. Em comparação, para a produção de 1 t de SLS são necessários 850 kg de óleo não refinado, 300 kg de cloreto de sódio, consumindo uma energia de 9 a 54 GJ (Kikuchi, 1986)

Cada processo de produção tem suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, a produção do LAS consome mais energia e libera níveis superiores de óxidos de nitrogênio, enxofre e hidrocarbonetos. Por outro lado, a produção de SLS libera mais monóxido de carbono, e acarreta em um aumento dos sais sólidos dissolvidos e suspensos nos efluentes do processo.

Segundo Martins, 2001, nas últimas décadas, os órgãos governamentais de proteção ambiental vêm se preocupando com os níveis de surfactantes no meio hídrico, cuja produção mundial, entre 1940 a 1970, aumentou de $4,5 \cdot 10^3$ para $4,5 \cdot 10^6$ t/ano. Em 1991, por ex., a Associação Holandesa de Sabão e o Ministério do Meio Ambiente Holandês classificaram o LAS como composto prioritário na lista de compostos prejudiciais encontrados em ambiente hídrico.

A complexidade estrutural dos surfactantes como SLS e LAS comercial tornam difícil a tarefa de avaliação toxicológica dos componentes individuais. No passado, os efeitos toxicológicos para cada componente foram subestimados, mas atualmente podem ser estimados com maior grau de confiabilidade, uma vez que se conhece melhor a natureza química dos componentes (Jooste, 1999).

Entre os problemas ambientais decorrentes do acúmulo de surfactantes nos recursos hídricos destacamos os seguintes efeitos: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, por ex., o oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial água/ar; diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão; aumento da concentração de compostos xenobióticos, como PCBs e PAHs presentes no sedimento, por solubilização micelar inibindo assim sua degradação.

Leeuwen, 2000, investigou os surfactantes para verificar se a bioacumulação por cádmio é favorecida na presença dos mesmos empregando bioindicadores de poluição marinha, mas os dados obtidos no estudo não foram conclusivos; bioacumulação, como foi constatado em Sáez, Espanha, em um estudo com bivalves e peixes nos quais foram encontrados valores de 1,29 a 2,98 $\mu\text{g/g}$ para o homólogo com onze átomos de carbono na cadeia principal. Em outro

estudo foram observados fatores de bioacumulação de 500 a 1300, usando a *Daphnia magna* como bioindicador e 4 a 9000 usando o peixe *Cyprinus carpio*. Em alguns tipos de algas, como a *Nannochloropsis gaditana* e *Dunaliella salina* em Cadiz, Espanha, foi evidenciado que ocorreu absorção do tensoativo e seus intermediários de degradação.

A presença do LAS em concentração de 16 mg/kg foi também constatada em arroz proveniente de plantações que receberam irrigação de efluente doméstico *in natura*; interferência em processos biológicos: a troca do contra-íon de LAS (Na^+) pelo (NH_4^+) perturba o equilíbrio no ciclo do nitrogênio, o que inibe o processo de nitrificação, conversão oxidativa na amônia em nitrato, que é promovido por certas bactérias autótrofas como as *nitrossomas*, acarretando na mortandade de organismos (Martins, 2001).

Os surfactantes (SLS e LAS) possuem elevada taxa de toxicidade. Dentre os 39 componentes que são utilizados na formulação dos detergentes domésticos, verificou-se que os tensoativos são responsáveis por 10,4 a 98,8% da toxicidade medida através de testes biológicos.

O aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade. Estudos ecotoxicológicos com bioindicador *Daphnia magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores têm o maior potencial toxicológico, ou seja, o LAS é mais tóxico que o SLS.. Assim, foram encontrados valores de LC_{50} (concentração letal para 50% dos indivíduos expostos) iguais a 13,9 mg/L para o homólogo com dez átomos de carbono e 1,22 mg/L para o homólogo com quatorze átomos de carbono (CETESB).

2. 2. TÉCNICAS DE DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTES

2. 2.1

Mecanismos de remoção de surfactantes em efluentes industriais

Embora não ocorra no ambiente uma fotodegradação significativa de surfactantes, inúmeros mecanismos de remoção têm sido reconhecidos, tais como precipitação, adsorção e biodegradação.

Em águas continentais o tempo de meia-vida para remoção natural de surfactantes como o LAS, segundo testes laboratoriais, é de aproximadamente 3 h, produzindo após esse período outros xenobióticos (Eaton, 1995).

Quando o LAS se encontra na superfície do solo seu tempo de meia-vida de biodegradação é de 1 a 5 dias dependendo da composição do solo, mas esse tempo pode aumentar para 5 a 27 dias de acordo com o homólogo do LAS presente no solo. Concentrações relativamente altas de LAS, até 20 mg/kg, podem ser encontradas em determinados solos. Em condições aeróbicas, os processos de remoção natural em sedimentos evidenciam um maior grau de degradação aos homólogos de cadeia longa, já em condições anóxicas (< 0,1 mg/L de oxigênio dissolvido) o mecanismo de remoção não está bem elucidado e a biodegradação é muito lenta (Castro, 1998).

A adsorção de homólogos dos surfactantes nas partículas de sedimentos e solos influencia no destino, na biodisponibilidade e toxicidade do tensoativo. Um estudo recente demonstrou que o aumento da dureza da água e o aumento do comprimento da cadeia alquílica resultam em maior adsorção de LAS no lodo formado em estações de tratamento de água residual, um sumidouro potencial para LAS no ambiente (Cuzzola, 2005).

Dentre os diversos processos oxidativos usados para melhorar a biodegradabilidade dos surfactantes como SLS e LAS em efluentes, destacam-se o processo por oxidação de ar úmido. Estudos têm sido feitos para avaliar os fatores (temperatura, catalisador e outros) que podem influenciar na biodegradabilidade desses surfactantes.

2. 2.1.1

Estado atual da técnica de remoção de surfactantes

Atualmente, conhece-se o emprego do processo Fenton na ETA da SABESP em Baixo Cotia (SP) para degradar surfactantes contidos na água bruta captada pela ETA. Nessa ETA a água bruta tem sua concentração média de surfactantes reduzida de 6 para menos do que 0,5 mg/L.

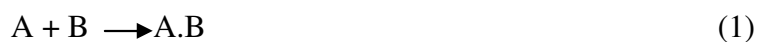
A literatura mais recente refere-se a estudos de adsorção (Beltrán e Sanchez 2009), estudos de processo Fenton (Xiao-Jun Wang, Yang Song, Jun-Sheng Mai

2008), e da técnica de Oxidação a Ar Úmido (Wet Air Oxidation) (Patterson, Metcalfe, Xiong and Livingston, 2001), para a mesma finalidade. Nesses estudos reportam-se condições elevadas de temperatura e pressão (custos elevados) no caso da oxidação a ar úmido, ou de eficiência limitada como no caso da técnica de adsorção.

2. 2.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamado adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólido com partículas porosas (BORBA, 2006).

Segundo Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



Onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como:

- ❖ Ligações de Hidrogênio
- ❖ Interações Dipolo-Dipolo
- ❖ Forças de London ou Van de Waals

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM,2001).

2. 2.3 Oxidação a Ar Úmido

A oxidação úmida é uma forma de tratamento hidrotérmico. É uma oxidação que dissolve ou suspende componentes em água com uso de oxigênio como oxidante. É referido como "Wet air oxidação" (WAO) quando é o ar utilizado.

A oxidação ar úmido destrói compostos tóxicos em águas residuais industriais quebrando complexas estruturas moleculares em componentes mais simples como a água e dióxido de carbono. O processo é baseado na descoberta de que substâncias orgânicas são oxidadas na água, a temperaturas relativamente baixas, enquanto oxigênio está presente.

A oxidação ocorre nas temperaturas de 150 °C a 320 °C (275° F a 608° F) e pressões de 10 a 220 barg (150 a 3200 psig). Pesquisas indicam que a maioria dos constituintes orgânicos são oxidados nestas condições.

A essas temperaturas e pressões elevadas, a solubilidade de oxigênio na água aumenta drasticamente, proporcionando assim uma importante força motriz para a oxidação.

O processo WAO geralmente envolve uma série de oxidações e reações de hidrólise em série que degradam o composto original em uma série de compostos de estrutura mais simples.

A oxidação ar úmido é aplicável no tratamento de águas contendo substâncias orgânicas e oxidável inorgânicas tais como o surfactantes ou substâncias tensoativas.

A WAO procede com uma série de reações, ao passo que os co-produtos nem sempre são tão facilmente oxidável como são os componentes originais. Por isso nem sempre o processo de oxidação é pleno para substâncias orgânicas.

Como o resultado que é importante para avaliar o potencial dos produtos da oxidação incompleta antes da implementação da tecnologia.

2.2.4 Processos Oxidativos Avançados

Métodos convencionais de tratamento de efluentes mostram-se ineficientes frente a substâncias não biodegradáveis ou tóxicas. O tratamento biológico, apesar de ser uma tecnologia testada e viável economicamente, apresenta algumas desvantagens, entre elas: problemas causados pela inibição na atividade de microorganismos responsáveis pela degradação dos contaminantes. O uso de tratamentos físico-químicos, tais como floculação, filtração, adsorção e outros, apenas transfere os compostos orgânicos para outra fase, sem degradá-los, deixando-a altamente concentrada, não eliminando o problema da disposição final (Huheey, 1978).

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. A oxidação química emergiu como uma tecnologia promissora. Em geral, os processos de oxidação química (onde há a produção de um radical como agente oxidante) são chamados de processos de oxidação avançada. (Darrell, 2001).

Na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxil, $\bullet\text{OH}$, oxigênio singlete, $^1\text{O}_2$, podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos estáveis (Mascio, 1994). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (Dezotti, 2000).

Entre os novos processos atualmente em desenvolvimento para o tratamento de águas e efluentes, os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados as alternativas mais promissoras aos processos convencionais devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que uma grande variedade de classes de compostos pode ser totalmente mineralizada. São processos baseados na geração de espécies altamente oxidantes, como por exemplo, o radical hidroxila (OH), o qual apresenta alto potencial de oxidação ($E^\circ = +2,77 \text{ V versus}$ eletrodo normal de hidrogênio); oxigênio singlete ($E^\circ = 2,42 \text{ V versus}$ eletrodo normal de

hidrogênio), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica. Devido à sua alta reatividade, o radical hidroxila e/ou oxigênio singlete, por exemplo, pode reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido, portanto, uma alternativa atraente frente aos tratamentos convencionais (Sawyer, 1978), visto que geram radicais livres, como $^1\text{O}_2$ ou $\text{OH}\cdot$, espécies altamente reativas, capazes de degradar a maior parte dos compostos orgânicos altamente tóxicos e não biodegradáveis, podendo até mineralizá-los completamente, levando a CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Neyens, 2002).

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase. Esses processos caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, como oxigênio singlete, radical hidroxila. Esses radicais têm potencial de oxidação variado como é apresentado na Tabela 3 (Doménech et al, 2001).

Tabela 3. Potencial redox dos principais agentes utilizados para redução de poluição.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,06
$\text{OH}\cdot$	2,77
Oxigênio nascente, O	2,42
Ozônio, O_3	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato, MnO_4^-	1,67
Hipoclorito, ClO_4	1,43
Cloro, Cl_2	1,36
Cr (VI)	1,33
Oxigênio, O_2	1,23

Fonte: Teixeira, C. Jardim et al., 2004.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Têm

se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados.

Os processos Oxidativos Avançados podem ser classificados em: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos com geração de radicais livres com ou sem irradiação ultravioleta, como apresentado na tabela 4.

Tabela 4: Classes de tratamento químico baseados em processos oxidativos avançados.

COM IRRADIAÇÃO	Sistemas Homogêneos
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Ultra Som (US)
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sistemas Heterogêneos
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
SEM IRRADIAÇÃO	Sistemas Homogêneos
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /HO ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Feton)
	Sistemas Heterogêneos
	Elétron - Fenton

Fonte: Teixeira, C. Jardim et al., 2004.

Os POA's apresenta, uma série de vantagens, podendo-se citar

- ❖ Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ❖ São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- ❖ Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- ❖ Podem ser usados com outros processos;
- ❖ Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- ❖ Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- ❖ Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;

- ❖ Geralmente melhoram as qualidades organolepticas da água tratada;
- ❖ Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- ❖ Possibilitam tratamento *in situ*.

Nos sistemas homogêneos onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente orgânico pode ser feita por dois mecanismos distintos:

- ❖ Fotólise direta com ultravioleta (UV), onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente;
- ❖ Geração de radical, que tem alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de fortes oxidantes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação.

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido a presença dos catalisadores semi-condutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (Ciola, 1981)

2. 2.4.1

Sistemas Homogêneos sem Irradiação

2. 2.4.1.1

Sistema H_2O_2 / O_3

A utilização do ozônio para a desinfecção de água potável é conhecida desde o início deste século, mais precisamente em 1906 na França. Atualmente, o ozônio vem sendo utilizado também para outros fins, como controle de odores, remoção e cor, remoção de ferro e manganês, na floculação e na remoção de amônia. As principais vantagens do ozônio na desinfecção de águas potáveis são:

- ❖ Alto potencial de oxidação
- ❖ Baixas concentrações são suficientes
- ❖ Adiciona O_2 na água

- ❖ Sua eficiência não é alterada com a mudança de pH e T.

Algumas desvantagens também são consideradas:

- ❖ Baixa seletividade
- ❖ Alto custo
- ❖ O₃ deve ser gerado “in situ” necessita inversão para o gerador
- ❖ Não pode ter O₃ na água por um longo período de tempo (tóxico).

O ozônio é produzido por descarga elétrica do ar ou oxigênio puro através das seguintes reações:



Quando o ozônio se decompõe são gerados radicais de grande poder oxidativos, como pode ser visto abaixo:



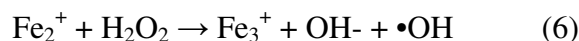
Este processo de oxidação é conhecido como ozonização. O ozônio é um gás e a sua solubilidade em água depende da temperatura, da pressão parcial do ozônio e do pH da solução em que é gerado.

O ozônio pode ser usado puro ou combinado com radiação UV.

2.2.4.1.2

Reagente de Fenton

O reagente de Fenton é uma mistura de H₂O₂ e íon ferroso. Esta combinação resulta comprovadamente em um forte oxidante em pH ácido, pois gera radical livre de acordo com a reação:



O radical hidroxila pode ser gerado por pequenas quantidades de ferro ou outros metais de transição.

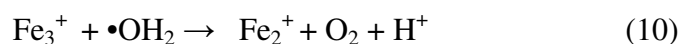
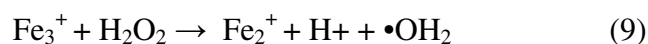
Na presença de substratos, como poluentes orgânicos (RH) de um efluente, os radicais hidroxila gerados são capazes de detoxificá-lo por via oxidativa (Dezotti, 2000):



O radical também pode reagir com o Fe^{2+} produzindo Fe^{3+} :



A decomposição do H_2O_2 é catalisada por íon férrico:



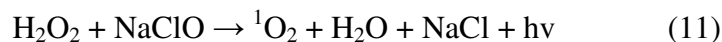
A oxidação pode não levar à mineralização total do poluente. O material é, inicialmente, transformado em alguns produtos intermediários que são resistentes à oxidação. Isto se deve à complexação destes intermediários com o Fe (II) e as diversas reações competitivas do radical $\bullet\text{OH}$ que pode reagir com o Fe (II) produzindo Fe (III) (Neyens, 2002).

A mineralização das substâncias orgânicas pode ser conseguida com a combinação do sistema Fe (II)/Fe (III)/ H_2O_2 e luz UV/visível. Esta é a chamada de reação de foto-fenton. Bons resultados foram observados com este processo para degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e hidrocarbonetos halogenados (Dezotti, 2000).

2. 2.4.1.3

Sistema H₂O₂/NaClO

Peróxido de hidrogênio com hipoclorito de sódio reagem entre si gerando oxigênio nascente de acordo com a reação:



O peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos. Entretanto, a combinação de H₂O₂ com NaClO gera o radical O₂•, um mais forte oxidante.

O hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio são substâncias, que quando colocadas em contato, promovem reação efervescente com grande liberação gasosa (formado a partir do intermediário oxigênio nascente). A temperatura catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio, já que a instabilidade dessa substância aumenta com a elevação da temperatura, como, também, com o aumento da alcalinidade (Mascio, 1994).

Ao reagir o hipoclorito de sódio com o peróxido de hidrogênio, ocorre uma reação de exotermia diretamente proporcional à concentração de hipoclorito de sódio utilizada.

A liberação de calor ocorre porque as energias necessárias para a síntese dos reagentes (NaOCl + H₂O₂) são maiores que as energias dos produtos resultantes dessas reações químicas (NaCl + H₂O + O₂).

No hipoclorito, o átomo que sofre redução é o Cl (de +1, no ClO⁻, a -1, no Cl). No peróxido de hidrogênio, o oxigênio vai de O₂⁻² a O⁻² + O⁰ (oxigênio nascente, ou [O]) e esse [O] é o átomo que sofre redução, em geral a O⁻², oxidando outros elementos.

2. 3

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte com potencial padrão de 1.77 e 0.87 V em pH 0 e 14, respectivamente (Peróxidos do Brasil).

A maioria das propriedades e usos, do peróxido de hidrogênio, baseiam-se em sua ligação covalente: oxigênio-oxigênio. O peróxido é um oxidante não contaminante, que em decomposição forma água e oxigênio.

O peróxido de hidrogênio é bastante utilizado no tratamento de águas residuais para a remoção de vários poluentes inorgânicos e orgânicos, tais como, sulfeto, hipoclorito, nitrito, cianeto e etc. (Brown, 1998).

O peróxido de hidrogênio é um líquido límpido e pouco viscoso. Possui um odor picante característico, é um produto corrosivo e também um oxidante potente em várias reações químicas. Apresenta as seguintes concentrações comerciais:

- 50%, 60% e 70% em peso. O manuseio e a estocagem do mesmo devem ser realizados atendendo a normas de segurança, para evitar sua decomposição natural ou catalisado por um contaminante (íons de metais de transição, por exemplo) (Peróxidos do Brasil).

O mesmo também é utilizado no tratamento de gases contendo óxidos de enxofre e nitrogênio que são convertidos aos ácidos correspondentes.

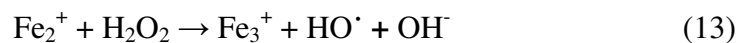
O peróxido de hidrogênio quando dissociado em oxigênio e água pode fornecer oxigênio aos microrganismos facilitando biologicamente no tratamento e na bioremediação de locais contaminados (Bellido,2003).

Os sais dos metais de transição como, por exemplo, os sais de ferro, o ozônio e a radiação UV podem ativar o peróxido de hidrogênio para formar o radical hidroxila de acordo com as seguintes reações:

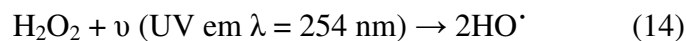
- ❖ Reação do ozônio com o peróxido de hidrogênio



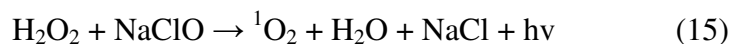
- ❖ Sais de ferro e peróxido de hidrogênio



- ❖ Peróxido de hidrogênio e radiação UV



- ❖ Peróxido de hidrogênio com hipoclorito de sódio



2. 4

HIPOCLORITO SÓDIO

É um oxidante com fórmula NaClO, que tem aplicações industriais diversas no tratamento de águas e efluentes e em usos domésticos.

O Hipoclorito de Sódio é um produto obtido a partir da reação do cloro com uma solução diluída de soda-cáustica. O produto comercial, utilizado somente pelo setor industrial – como na fabricação de desinfetantes para indústria de alimentos, é uma solução líquida que contém de 10% a 13% de cloro ativo.

2. 5

OXIGÊNIO SINGLETE ($^1\text{O}_2$)

Oxigênio singlete é como são conhecidos os três estados eletronicamente excitados imediatamente superiores ao oxigênio molecular no estado fundamental (^3O). O oxigênio molecular ($^3\text{O}_2$) tem estado fundamental triplete ($^3\Sigma_g^-$), ou seja, seu nível eletrônico ocupado de mais alta energia é constituído por dois orbitais degenerados π^* (orbitais diferentes com a mesma energia) ocupados por dois elétrons, sendo que cada elétron ocupa um orbital π^* numa configuração com os spins paralelos (Halliwell e Gutteridge, 1999). Esta característica conferiria ao oxigênio alta reatividade. Entretanto, sua redução direta por reativos com dois elétrons com spins antiparalelos é proibida pela regra de conservação de spin, tornando-o “relativamente inerte” (Mascio, et al, 1994).

Segundo a Teoria do Orbital Molecular, a configuração eletrônica do oxigênio no estado fundamental possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares degenerados π_x^* e π_y^* . Esses elétrons tendem a possuir o mesmo spin de forma a produzir multiplicidade máxima e assim um estado de mais baixa energia. Essa é a razão pela qual o estado fundamental do oxigênio molecular é um triplete (Shakhashiri, 1983).

A Tabela 5 apresenta as formas de ocupação nesses orbitais moleculares antiligantes, para o oxigênio no estado fundamental, assim como para os estados excitados imediatamente superiores.

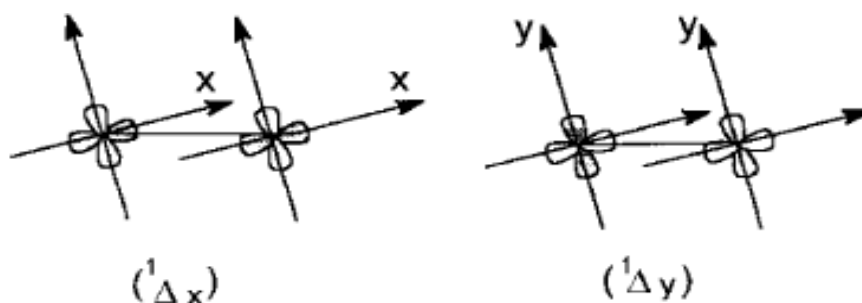
Tabela 5. Ocupação dos orbitais moleculares antiligantes para os estados eletrônicos de O₂.

Estado	Orbital molecular antiligante	Energia* kJmol ⁻²
³ Σ _g	[↑] π* x [↑] π* y	0
¹ Δ _x	[↑↓] π* x [] π y	92,4
¹ Δ _y	[] π* x [↑↓] π* y	92,4
¹ Σ _g	[↑] π* x [↓] π y	159,6

* relativa ao estado fundamental (Fonte: Martinez, et al, 1999)

Desses estados, os que possuem energia intermediária (¹Δ_x e ¹Δ_y; 92,4 kJ mol⁻¹) são os responsáveis pela reatividade química do oxigênio singlete. A simetria dessas moléculas, diferente da do estado fundamental, lhes garante um considerável tempo de vida quando comparado com a forma de mais alta energia (¹Σ; 159,6 kJ mol⁻¹), que possui a mesma simetria do estado fundamental. Os estados ¹Δ_x e ¹Δ_y são degenerados e possuem uma distribuição eletrônica onde os elétrons que ocupam um dos orbitais antiligantes π* se encontram em um dos planos mutuamente perpendiculares (Martinez, et al, 1999).

Por serem degenerados, os estados ¹Δ_x e ¹Δ_y são, por conveniência, representados como sendo o estado ¹Δ_g. O orbital molecular vazio no estado ¹Δ_g (v. Fig. 3) garante ao oxigênio singlete essa espécie caráter eletrofílico, o que favorece sua participação mais efetiva em reações químicas, principalmente no caso em que os substratos possuem sítios ricos em elétrons.

**Figura 3.** Representação dos orbitais moleculares

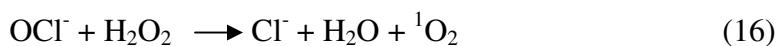
Para Pinches (1998), o oxigênio singlete possui um tempo de vida relativamente longo (2 a 4 μs em H_2O) e por isto é um importante agente oxidante. Em sistemas biológicos, o tempo de vida do $^1\text{O}_2$ é muito menor, inferior a 0,04 μs , devido à presença de inúmeras biomoléculas, com as quais o oxigênio singlete reage rapidamente.

O tempo de vida do oxigênio singlete em solução é profundamente influenciado pela natureza do solvente: em água, por exemplo, é de cerca de 4,0 μs ; já em água deuterada, $^1\text{O}_2$ situa-se em torno de 70 μs (Held, 1977).

Em geral, em solventes que não possuem ligações C-H e grupos hidroxila na sua estrutura, o tempo de vida do oxigênio singlete tende a valores mais elevados (Sobral, 2002). Por exemplo, para o tetracloreto de carbono, o tempo de vida do oxigênio singlete é de cerca de 30 μs , e em clorofórmio, 250 μs .

A razão para certos grupos funcionais ou átomos suprimirem mais ou menos eficientemente o oxigênio singlete, encontra-se na possibilidade de transferência de energia eletrônica do oxigênio singlete para certos estados vibracionais associados às espécies supressoras.

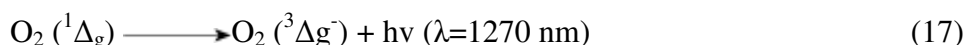
Por se tratar de uma espécie eletronicamente excitada, o $^1\text{O}_2$ decai para o estado fundamental emitindo luz. A investigação espectroscópica da luminescência vermelha que acompanha a decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de hipoclorito (OCl^-), realizada por Khan e Kasha, revelou a existência de duas bandas de emissão centradas em 634 e 703 nm, atribuídas ao decaimento para o estado fundamental do $^1\text{O}_2$ gerado na reação (Shakhashiri, 1983).



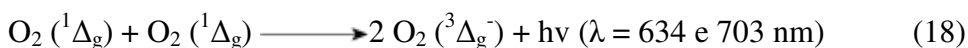
Atualmente, está bem estabelecido que essas bandas correspondem à transição simultânea de duas moléculas de $^1\text{O}_2$ ao estado fundamental triplete, também conhecida como emissão bimolecular (ii). Esta emissão pode ser monitorada por meio de uma fotomultiplicadora sensível à região do vermelho do espectro visível, termoeletricamente resfriada, conectada a um sistema discriminador e amplificador.

Segundo Pinches (1998) além do decaimento bimolecular do $^1\text{O}_2$, também existe a transição monomolecular (i) do $^1\text{O}_2$, que ocorre na região do infravermelho próximo. A luminescência desta transição pode ser detectada por um espectrômetro acoplado a um fotodetector constituído de um fotodiodo de germânio resfriado com nitrogênio líquido. A intensidade da emissão monomolecular é diretamente proporcional à concentração do $^1\text{O}_2$ e, portanto, fornece uma medida direta da quantidade produzida.

(i) Emissão Monomolecular

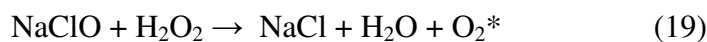


(ii) Emissão Bimolecular



O $^1\text{O}_2$ apresenta alta reatividade, oxida muitas funções orgânicas ricas em elétrons, como sulfetos, aminas e fenóis. Sendo assim, serão importantes alvos do $^1\text{O}_2$ moléculas fundamentais como as moléculas formadoras dos surfactantes aqui estudados.

Foi em 1960, que o biólogo americano Seliger descobriu que este "oxigênio ativado" (identificado como oxigênio eletronicamente excitado ao estado singlete) também poderia ser produzido quimicamente pela reação de hipoclorito de sódio (NaClO) com água oxigenada (H_2O_2). Em água, o oxigênio singlete tem uma vida média de apenas $4\mu\text{s}$ e logo decai para o estado fundamental (tripleto) por emissão de luz vermelha, se não colidir e reagir com outras moléculas (Held, 1977). Apresenta-se a foto da luminescência causada pela mistura reacional de hipoclorito com peróxido de hidrogênio na Figura 4.



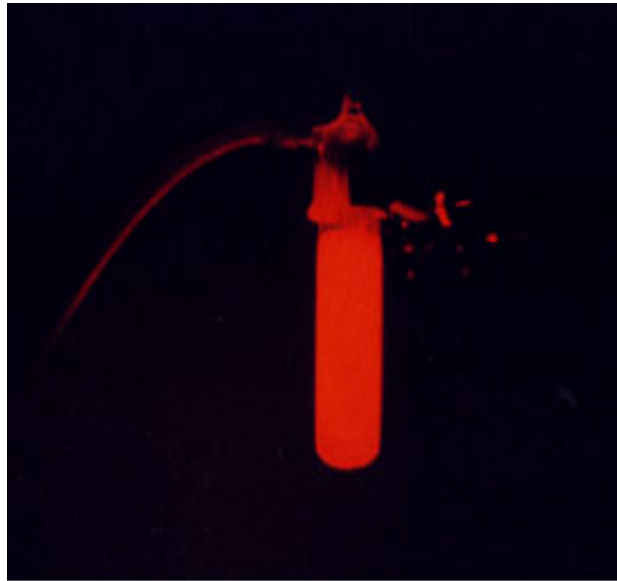


Figura 4. Quimioluminescência da reação.

O $^1\text{O}_2$ pode ser formado na termodecomposição de dioxetanos ou endoperóxidos de compostos policíclicos aromáticos, na reação de H_2O_2 com OCl^- ou peroxinitrito (ONOO^-) (Figura 5).

$^1\text{O}_2$		
FONTES	REAÇÕES	ALVOS
Físicas	<p>endoperóxido</p> <p>hidroperóxido</p> <p>dioxetano</p>	Lipídios
"fotossensibilizador" + $^3\text{O}_2$		
Químicas		DNA
termodecomposição de dioxetanos termodecomposição de endoperóxidos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + ^1\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ONOO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^- + ^1\text{O}_2$		
Biológicas		Proteínas
enzimas lipoperoxidação fagocitose O_3 + biomoléculas		

Figura 5. Fontes, Reações e Alvos do Oxigênio singlete.