

Oxidação Catalítica por Via Húmida: Uma Tecnologia para o Tratamento de Efluentes Líquidos de Elevada Carga Orgânica

H. T. Gomes^{1,2}, J. L. Figueiredo¹, J. L. Faria¹

¹*Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto*

²*Departamento de Tecnologia Química, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança*

1. Processos de Tratamento de Efluentes Líquidos

Os compostos orgânicos estão envolvidos no fabrico de uma grande variedade de produtos químicos, resultando do seu processo a geração de diferentes tipos de efluentes líquidos apresentando uma elevada carência química em oxigénio (CQO) e elevada toxicidade. A descarga deste tipo de efluentes sem tratamento num curso de água natural é inaceitável, devido ao potencial tóxico dos compostos orgânicos e à diminuição do nível de oxigénio dissolvido, que pode ir abaixo do nível considerado necessário para a existência de vida aquática. Estes problemas são uma realidade, principalmente com efluentes líquidos da indústria petroquímica, química e farmacêutica, constituindo um dos problemas ambientais mais graves na actual sociedade. Legislações dos governos dos países industrializados cada vez mais penalizantes, preocupações ambientais crescentes e a pressão dos grupos ambientalistas obrigam à redução destes valores para níveis muito reduzidos. O tratamento destes efluentes tornou-se assim uma parte integrante dos processos químicos e petroquímicos. Dos vários processos de tratamento disponíveis, destacam-se, pela sua aplicabilidade, o tratamento químico, o tratamento físico, o tratamento biológico, a incineração e a oxidação por via húmida (WAO, do termo Anglo Saxónico “Wet Air Oxidation”). Estes tratamentos podem ser aplicados individualmente ou combinados, dependendo do tipo de efluente a tratar. Existe ainda um conjunto de tecnologias que envolvem a geração de intermediários reactivos como o radical hidroxilo que se denominam processos avançados de oxidação (AOP), como a oxidação supercrítica, a fotoquímica, a ozonização, a peroxidação e a reacção de Fenton.

Na Figura 1 podemos observar um mapa de tecnologias, onde se representa o tipo de tecnologia ideal para determinados requisitos de tratamento em termos de teor orgânico e caudal de efluente a tratar [1].

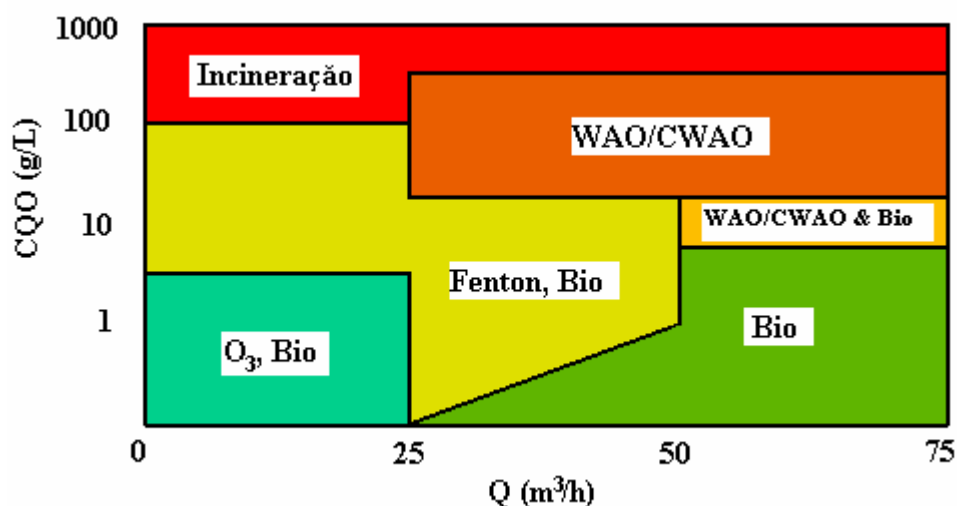


Figura 1 – Mapa de tecnologias de tratamento de efluentes líquidos incluindo a oxidação por via húmida (WAO)

As fronteiras do mapa não devem ser interpretadas como limites rígidos, uma vez que pode ocorrer uma certa sobreposição de tecnologias. Na prática, a oxidação por via húmida é uma tecnologia adequada na gama de concentrações em matéria orgânica de 800 mg/L a 100 g/L e um caudal de efluente entre 25 e 75 m³/hr.

2. Oxidação por Via Húmida

A WAO é um processo adequado para efluentes com uma carência química em oxigénio demasiado alta para poderem ser tratados por processos biológicos e demasiado baixa para serem incinerados ($5 \text{ g/L} < \text{CQO} < 100 \text{ g/L}$) [1]. Dependendo da natureza do efluente a tratar, pode ser utilizado como o único processo de tratamento ou como processo de pré-tratamento, convertendo os poluentes em produtos mais biodegradáveis. Alguns investigadores estudaram este processo como alternativa à incineração, pela sua capacidade em oxidar efluentes com uma elevada concentração de compostos orgânicos [2] através de um mecanismo de reacção complexo. O processo envolve a mineralização em solução de componentes orgânicos, ou inorgânicos oxidáveis a dióxido de carbono e água, em condições de pressão e temperatura elevadas

(50-200 bar P_T , 125-320 °C), utilizando uma fonte oxidante adequada (ar ou oxigénio) [2]:



A utilização de condições tão severas visa o aumento da solubilidade do oxigénio em solução aquosa, sendo também necessária para manter a solução no estado líquido. Dadas estas exigências processuais, os custos de investimento deste processo são altos, devido à grande espessura dos materiais necessária para suportar as elevadas pressões utilizadas e às ligas especiais de alto teor em níquel, que são muito mais caras que as tradicionais ligas em aço inoxidável, mas que oferecem uma maior resistência à corrosão, largamente favorecida nas condições reaccionais empregues. Os seus custos de operação são mais baixos relativamente ao processo de incineração, porque, uma vez iniciada a oxidação, a natureza exotérmica das reacções pode tornar o processo autosustentável para uma determinada carga orgânica do efluente, permitindo a recuperação de energia e de compostos químicos inorgânicos valiosos que se encontrem ligados física ou quimicamente aos compostos orgânicos nos efluentes [3].

A primeira patente de um sistema de WAO data de 1911, mas, os primeiros passos mais consistentes no desenvolvimento desta tecnologia e a sua aplicação ao tratamento de efluentes de indústrias de pasta de papel datam do início da segunda metade do século XX. Nos 20 anos seguintes, o processo revelou um baixo índice de adesão por parte da indústria, de modo que na década de 70 existiam cerca de 20 unidades em funcionamento no mundo inteiro, com apenas seis dessas aplicadas exclusivamente ao tratamento de efluentes industriais [2]. No entanto, fruto do aperto iniciado pela legislação ambientalista dessa altura, limitativa no que respeita ao volume e local das descargas, as companhias foram levadas a repensar a sua estratégia e a WAO readquiriu o interesse no meio industrial. Actualmente existem cerca de 100 unidades em operação, a maioria dedicada ao tratamento de efluentes das indústrias petroquímica, química e farmacêutica.

Os passos gerais de um processo WAO envolvem a pressurização do efluente e compressão de ar, pré-aquecimento, reacção, arrefecimento, despressurização/separação do gás e tratamento da corrente gasosa. O esquema básico de uma unidade industrial de oxidação por via húmida é apresentado na Figura 2.

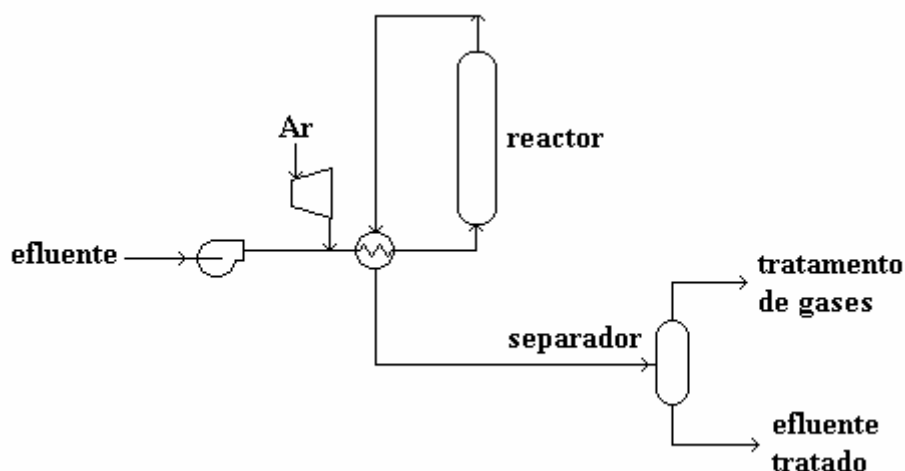


Figura 2 – Esquema processual de uma unidade de oxidação por via húmida

O efluente líquido é pré-filtrado e bombeado através de um permutador de calor, elevando a sua temperatura até um valor tal que quando o efluente e uma quantidade de ar comprimido perto da quantidade estequiométrica para a reacção entram no reactor, o calor exotérmico da reacção entre as espécies com CQO e o oxigénio aumenta a temperatura da mistura até ao máximo desejado. O efluente do reactor é utilizado para permutar calor com a corrente de entrada. A energia necessária para o pré-aquecimento é inversamente proporcional ao grau de oxidação pretendido. Quanto mais calor for libertado na oxidação, menor será o aquecimento necessário.

A nível de controlo, o processo apresenta como parâmetros operacionais a temperatura, o tempo de residência e a pressão. A eficiência da reacção de oxidação de compostos orgânicos é mais sensível à temperatura e ao tempo de residência do processo, sendo que uma diminuição no valor destes parâmetros provoca uma diminuição da velocidade de reacção. A pressão é usada para limitar o grau de evaporação da água à temperatura de operação. Uma pequena variação na pressão do sistema não deverá alterar a eficiência da reacção de oxidação.

2.1. Cinética e Interpretação Mecanística

A degradação de compostos orgânicos por WAO sugere um mecanismo radicalar [4], envolvendo vários passos:





Estas reacções continuam até o substrato orgânico inicial (RH) se converter totalmente em CO_2 e H_2O .

Genericamente, o mecanismo global para a WAO de um efluente orgânico é representado pelo esquema apresentado na Figura 3.

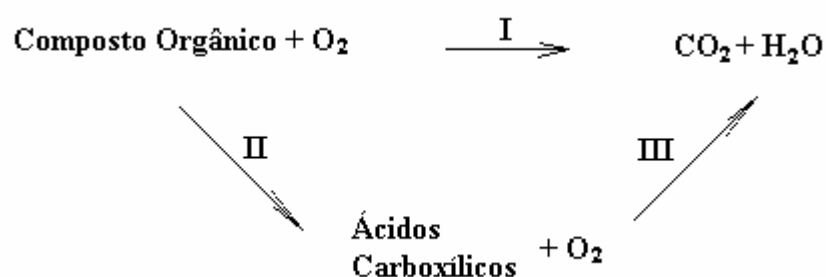


Figura 3 – Esquema simplificado da oxidação por via húmida de um composto orgânico

O passo I envolve a oxidação completa de alguns componentes orgânicos a CO_2 e H_2O , através da formação de intermediários reactivos. Os passos II e III são reacções em série, envolvendo a cisão de compostos de elevado peso molecular em compostos de baixo peso molecular (normalmente ácidos carboxílicos) e posterior conversão em CO_2 e H_2O .

3. Oxidação Catalítica por Via Húmida

Com o objectivo de reduzir os custos de operação e de investimento na aquisição de unidades de WAO e de forma a minimizar os problemas de corrosão nos reactores favorecidos pelas altas temperaturas e pressões [5], surgiu a necessidade de desenvolver catalisadores capazes de conduzir a reacção de oxidação (Catalytic Wet Air Oxidation,

CWAO) em condições mais amenas (5-50 bar P_T , 125-220 °C) e apresentando a grande eficiência da oxidação conseguida pelo processo WAO. Datam de meados da década de 70, os primeiros estudos de oxidação catalítica de compostos orgânicos [6-8], com a utilização de catalisadores homogêneos de sais de metais de transição dissolvidos no meio reaccional, sais de ferro e catalisadores heterogêneos de óxidos de cobre suportados. Apesar de serem muito eficientes, os processos homogêneos têm a desvantagem de possuírem iões tóxicos em solução, implicando a sua remoção a existência de um passo adicional [9], precipitação ou separação por membranas, por exemplo. Dada a sua facilidade de remoção da fase líquida, procurou-se o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de elevada actividade, destacando-se os óxidos de cobre suportados em $ZnO-Al_2O_3$ e os óxidos compósitos de Mn-Ce e Co/Bi [9-11]. Os primeiros catalisadores heterogêneos desenvolvidos não eram suficientemente estáveis, sendo as espécies activas lixiviadas do suporte, exigindo portanto também um tratamento posterior para as remover.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (fáceis de separar da solução), activos (elevadas conversões em tempos de reacção reduzidos) e estáveis (a fase metálica não deve ser lixiviada do suporte) tornou-se assim um desafio. Trabalhos mais recentes indiciam que os catalisadores de metais nobres suportados sobre materiais estáveis e resistentes à corrosão ácida podem ser utilizados com sucesso no processo de oxidação catalítica por via húmida [12-14]. Entre os referidos suportes contam-se o carvão, o óxido de titânio, a alumina e óxidos de silício.

Na Tabela 1 apresentam-se algumas aplicações dos catalisadores heterogêneos que se salientaram dos vários sistemas catalíticos propostos nos últimos anos.

O interesse crescente pelo processo de oxidação catalítica por via húmida é acompanhado pela necessidade de adoptar uma abordagem racional e estabelecer mecanismos de reacção e propor modelos cinéticos adequados. Normalmente, os efluentes reais tem uma composição muito diversa, sendo difíceis de caracterizar completamente. Tendo em vista reduzir a complexidade e melhorar a eficiência do processo por estudos laboratoriais, é necessário adoptar sistemas modelo representativos, sejam misturas dos componentes mais abundantes nos efluentes, ou por estudo dos componentes individuais. Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, ...) foram utilizados como sistemas modelo em vários trabalhos de CWAO [2,13,21-23].

Tabela 1 – Aplicações de CWAO com catalisadores heterogéneos

Catalisador		Aplicações	Ref.
Fase activa	Suporte		
Cu	alumina, sílica	fenóis, clorofenóis	em [15]
Cu-Zn	-	fenóis	em [15]
Cu-Mg-La	aluminato de zinco	ácido acético	em [15]
Cu-Co-Ti-Al	Cimento	fenol	em [15]
Mn	alumina, SR 115	fenóis, clorofenóis	em [15]
Mn-Ce	-	ácido acrílico	[16]
Mn-Zn-Cr	-	efluentes industriais	em [15]
Co	-	álcoois, aminas, etc.	em [15]
Co-Bi	-	ácido acético	em [15]
Co-Ce	-	amónia	em [15]
CeO ₂	alumina	fenol	[17]
Fe	Sílica	clorofenóis	em [15]
Ru	óxido de cério	álcoois, fenol, etc.	em [15]
	óxido de titânio	efluentes industriais	[18]
	óxido de titânio/óxido de zircónio	efluentes industriais	em [15]
Ru-Rh	alumina	lamas	em [15]
Pt	carvão activado	ácidos carboxílicos	[19]
Pt-Pd	óxido de titânio/óxido de zircónio	efluentes industriais	em [15]
Pt, Ru	carvão activado	amónia, fenol	[20]
Ir	carvão activado	ácidos carboxílicos	[13]

3.1. Oxidação Catalítica de Ácidos Carboxílicos de Baixo Peso Molecular

De acordo com resultados disponíveis na literatura [13,23-25], o mecanismo da degradação catalítica de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular pode evoluir por quatro processos distintos [25]: (i) quebra da ligação O-H, (ii) ataque na ligação C-O por uma espécie de oxigénio reactiva, (iii) descarboxilação e (iv) ataque no carbono α ou β do grupo ácido carboxílico com abstracção de hidrogénio. Os processos (ii) e (iv) têm sido aceites como os principais passos da reacção na oxidação não catalítica dos ácidos carboxílicos aos produtos finais CO₂ e H₂O. Considerando como exemplo a degradação do ácido butírico com os catalisadores de Pt/C e Ir/C, no primeiro passo, o

ácido carboxílico e o oxigénio são adsorvidos em centros activos vizinhos. Posteriormente, ocorre a abstracção de hidrogénio do carbono α ou β do ácido butírico, assistida por oxigénio, obtendo-se respectivamente, ácido propiónico e acético (Figura 4). Em competição, ocorre também a formação de radicais peróxido ($-ROO^\bullet$), por ataque do oxigénio no grupo carboxílico. Em ambos os casos, os radicais formados são libertados para a solução e oxidados em fase homogénea até à formação dos produtos finais desejados, através de reacções de descarboxilação [23], ou através da formação de intermediários de cadeia molecular mais curta, como os ácidos propiónico e acético.

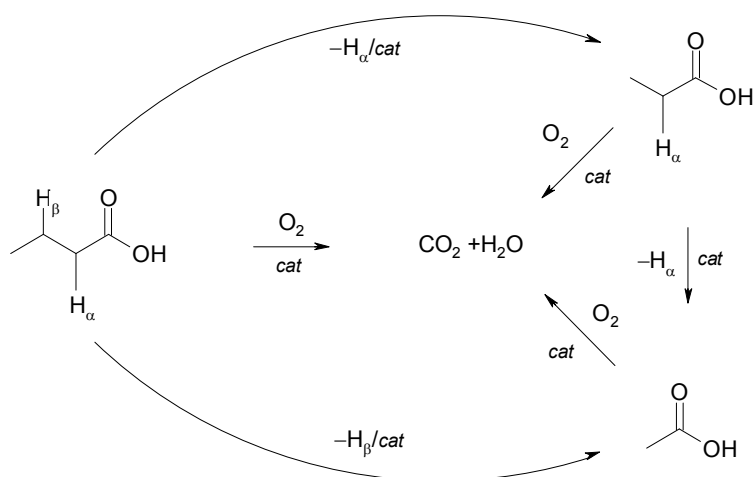


Figura 4 – Mecanismo da oxidação catalítica por via húmida de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular

O ácido propiónico compete com o ácido butírico para os centros activos do catalisador e é degradado a ácido acético, por abstracção do hidrogénio do carbono α , ou directamente aos produtos finais CO_2 e H_2O . Alternativamente, a degradação do ácido propiónico pode ocorrer por abstracção do hidrogénio do carbono β , por formação de um radical peróxido [25].

4. Implementação Industrial

No processo CWAO com catalisadores sólidos, a existência de uma fase gasosa e de um substrato líquido implica a utilização de um reactor “trifásico” (trickle-bed-reactor). O equipamento usado para conseguir um contacto eficiente das três fases consiste principalmente em reactores perfeitamente agitados ou de leito fixo, nos quais as duas fases fluídas passam através de um leito fixo de catalisador em co-corrente.

Katzer e colaboradores [26] foram os primeiros a desenvolver um esquema processual para a utilização da tecnologia CWAO no tratamento de efluentes líquidos.

Demonstraram que a oxidação catalítica não é economicamente atractiva para baixos valores de CQO, devido à energia necessária para aquecer o efluente. Alto CQO fornece calor suficiente para que o processo seja auto-suficiente, tornando-se economicamente viável. O esquema processual de um processo CWAO é idêntico ao apresentado na Figura 2 para WAO, sendo que neste caso o reactor contém um leito de catalisador.

Para ser mais eficiente, o processo CWAO deve ser instalado na origem do efluente líquido na unidade industrial. Dependendo do tipo e quantidade de compostos orgânicos dissolvidos no efluente, o processo pode ser projectado para reduzir apenas a sua concentração ou para eliminá-los completamente. No primeiro caso, os produtos intermediários formados durante a oxidação devem ser biodegradáveis.

5. Conclusões

A oxidação catalítica por via húmida é um processo de tratamento emergente no leque de possibilidades actuais. O processo é especialmente eficiente no tratamento de efluentes com uma carência química demasiado alta para serem tratados por processos biológicos e demasiado diluídos para serem incinerados. Permite tratar grandes volumes de efluentes e para cargas orgânicas significativas, pode tornar-se autosustentável. Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular constituem o produto da degradação oxidativa da maioria dos compostos orgânicos, sendo por isso o seu tratamento o tema de muitos trabalhos de investigação na área, procurando-se entender os mecanismos e a cinética envolvidos. Vários sistemas catalíticos muito eficientes foram desenvolvidos, tornando a oxidação catalítica por via húmida uma tecnologia viável a nível mundial.

Referências Bibliográficas

- [1] Hancock, F.E., *Catalysis Today* **53** (1999) 3.
- [2] Mishra, V.S., Mahajani, V.V., Joshi, J.B., *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34** (1995) 2.
- [3] Wilhelmi, A.R., Knopp, P.V., *Chemical Engineering Progress* **75** (1979) 46.
- [4] Ingale, M.N., Joshi, J.B., Mahajani, V.V., Gada, M.K., *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* **74** (1996) 265.
- [5] Prousek, J., *Chem. Listy* **90** (1996) 229.
- [6] Sadana, A., Katzer, J.R., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **13** (1974) 127.

- [7] Levec, J., Herskowitz, M., Smith, J.M., *AIChE Journal* **22** (1976) 919.
- [8] Njiribeako, A.I., Hudgins, R.R., Silveston, P.L., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **17** (1978) 234.
- [9] Imamura, S., Nakamura, M., Kawabata, N., Yoshida, J.-i., Ishida, S., *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **25** (1986) 34.
- [10] Li, L., Chen, P., Gloyna, E.F., *AIChE Journal* **37** (1991) 1687.
- [11] Pintar, A., Levec, J., *Chemical Engineering Science* **47** (1992) 2395.
- [12] Cybulski, A., Trawczynski, J., *Applied Catalysis B: Environmental* **47** (2004) 1.
- [13] Gomes, H.T., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43** (2004) 1216.
- [14] Gomes, H.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Catalysis Today* **75** (2002) 23.
- [15] Luck, F., *Catalysis Today* **27** (1996) 195.
- [16] Silva, A.M.T., Marques, R.R.N., Quinta-Ferreira, R.M., *Applied Catalysis B: Environmental* **47** (2004) 269.
- [17] Chen, I.-P., Lin, S.-S., Wang, C.-H., Chang, L., Chang, J.-S., *Applied Catalysis B: Environmental* **50** (2004) 49.
- [18] Pintar, A., Bercic, G., Besson, M., Gallezot, P., *Applied Catalysis B: Environmental* **47** (2004) 143.
- [19] Gomes, H.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Applied Catalysis B: Environmental* **27** (2000) L217.
- [20] Cao, S., Chen, G., Hu, X., Yue, P.L., *Catalysis Today* **88** (2003) 37.
- [21] Nikolaou, N., Abatzoglou, N., Gasso, S., Chornet, E., *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **72** (1994) 522.
- [22] Shende, R.V., Mahajani, V.V., *Industrial and Engineering Chemistry Research* **36** (1997) 4809.
- [23] Gomes, H.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Serp, P., Kalck, P., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **182-183** (2002) 48.
- [24] Shende, R.V., Levec, J., *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38** (1999) 3830.
- [25] Shende, R.V., Levec, J., *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38** (1999) 2557.
- [26] Katzer, J.R., Ficke, H.H., Sadana, A., *Journal of Water Pollution Control Federation* **48** (1976) 920.