

## MODELAGEM TERMOQUÍMICA DA DESINFECÇÃO POR CLORO GASOSO

Luciano Nascimento<sup>1\*</sup>, Bernadete Feitosa Cavalcanti<sup>1</sup>, Lourdes Cristina Lucena Agostinho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Hidráulica e Engenharia Civil, DHEC/CCT-UFCG - Campina Grande – PB.

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, PPG-CEMat/CCT – UFCG - Campina Grande – PB.

\*E-mail: [luciano.ufcg@gmail.com](mailto:luciano.ufcg@gmail.com)

Recebido em 25 de agosto de 2009

Aceito em 9 de novembro de 2009

**RESUMO:** Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma modelagem termoquímica da desinfecção por cloro gasoso. Levando em consideração o sistema químico constituído pela adição de ácido fraco (Ácido Hipocloroso,  $HClO$ ) à água. Este modelo físico-químico proposto ao cloro gasoso mostra de forma sistemática, das reações envolvendo o cloro e as espécies do  $HClO + H_2O$  bem como  $pH$  (potencial Hidrogeniônico) e  $pCT$  (ponto de concentração total das espécies) que, estão representados no diagrama  $pCTxpH$  permitindo analisar a influência do ácido hipocloroso na reação de desinfecção e obter a fração do residual livre do composto de cloro. Nesse modelo termodinâmico aplicado ao sistema  $H_2O + Cl_{2(g)} + HClO + OCl^-$ , com reações químicas e redox permitiram obter o valor da medida da energia livre padrão ( $pE$ ). Essas reações são analisadas a 25°C e os resultados são somente válidos para esta temperatura.

**Palavras-chave:** Sistema químico de cloro; Modelagem Termodinâmica; Desinfecção por Cloro.

### 1 INTRODUÇÃO

A desinfecção para fins potáveis é um processo aplicado à água bruta com o objetivo de retirar ou inativar desta todos os organismos patogênicos. Métodos físicos e químicos são usados para a desinfecção de águas naturais. Com relação aos métodos químicos são empregados adição de cal em excesso, uso de concentrações pequenas de metais pesados como, por exemplo, íons de prata e de cobre, aplicação de sulfato de cobre como algicida, ozonização e, finalmente, aplicação do Cloro e de seus derivados. Esse último método químico é o mais empregado na prática. O Cloro e seus compostos (hipoclorito,  $OCl^-$ , clorito,  $ClO_2^-$ , Dióxido de cloro,  $ClO_2$  e Clorato,  $ClO_3^-$ ) são considerados desinfetantes convencionais.

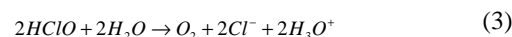
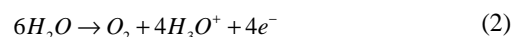
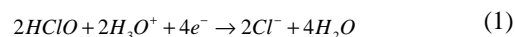
O cloro se encontra na natureza principalmente sob a forma de cloreto de sódio,  $NaCl$  e em quase todas as águas naturais (águas superficiais, subterrâneas e residuárias domésticas) são encontrados íons de cloreto. O cloro e o cloreto de carbonila,  $COCl_2$ , conhecido como fosgênio, foram usados na Primeira Guerra Mundial.

O DDT, diclorodifeniltricloroetano, teve um grande papel no controle de pragas e muitas doenças. No entanto, seu uso foi banido, por ser tóxico e de difícil degradação na natureza; hoje em dia, seus resíduos ainda são encontrados em praticamente todos os pontos do nosso planeta. A sua ação trouxe enormes prejuízos ambientais para a flora e a fauna. Inicialmente, o cloro era empregado na desinfecção de águas somente em casos de

epidemias. A partir de 1902, a cloração foi adotada de maneira contínua na Bélgica. Em 1909, passou a ser utilizado o cloro guardado em cilindros revestidos com chumbo.

Nas condições ambientes, de temperatura e pressão, o cloro é um gás de cor amarelo-esverdeada. O produto é comercializado na forma de líquido sob pressão (o cloro torna-se líquido a 6,8 atmosferas a 20°C), geralmente em cilindros de aço ou chumbo. O gás é irritante, possuindo odor acre característico. O cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes. Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura.

Sob condições padrão e para um pH neutro ( $pH = 7,0$ ) o Cloro e seus derivados não são estáveis na água. Considerando, por exemplo, o ácido hipocloroso (um bom desinfetante), observa-se que ele oxida a água produzindo oxigênio segundo as equações de reações redox abaixo:



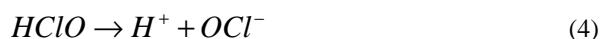
A equação (1) tem um potencial redox de 1,28V enquanto que a equação (2) apresenta um valor de apenas 0,82 V. Esses potenciais comparados com o da reação redox do Cloro

gasoso são menores  $E(Cl_{2(g)} = 1,36V)$  [2]. O ácido hipocloroso mudará de forma espontânea para íon cloreto durante a desinfecção.

O propósito deste trabalho foi desenvolver um modelo termodinâmico da desinfecção por cloro gasoso, sobre um ponto de vista químico que pode se considerar a formação dos compostos da aplicação do cloro gasoso em água (cloração) a partir desse estudo físico-químico feito no sistema  $HClO + H_2O$  obteve os valores do pH (potencial Hidrogeniônico), pK (variação de energia livre padrão) e p<sub>e</sub> (medida de energia livre padrão) como também das suas reações químicas e redox envolvidas no sistema.

## 2. SISTEMA HClO EM SOLUÇÃO AQUOSA

A análise química do sistema  $HClO + H_2O$  é feita a partir das reações de dissociação do ácido hipocloroso e do sistema água; a saber:



As equações de equilíbrio das reações acima considerando atividade iônica unitária são dadas por:

$$k'_a = \frac{[H^+].[OCl^-]}{HClO} \quad (6)$$

$$k_w = [H^+].[OH^-] \quad (7)$$

onde,  $k'_a$  = constante de dissociação do sistema ácido hipocloroso =  $2,7 \cdot 10^{-8}$  a 25°C; ou seja,  $pK'_a = 7,5$  e  $k_w$  = constante de ionização da água =  $10^{-14}$  a 25°C [3].

O sistema  $HClO + H_2O$  se compõe de quatro parâmetros desconhecidos; ou seja, as concentrações molares de  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $OCl^-$  e  $HClO$ . Portanto, são necessárias quatro equações para a completa definição do sistema. Duas destas equações se constituem nas equações de equilíbrio dadas pelas equações (6) e (7). A terceira equação é dada pela definição de pH considerando a atividade unitária para o íon hidrogênio ( $fH^+ = 1$ ) e a última equação é obtida a partir de um balanço de massa das espécies do ácido hipocloroso, respectivamente; a saber:

$$pH = -\log(H^+) = -\log fH^+.[H^+] = -\log[H^+] \quad (8)$$

$$pCT = [HClO] + [OCl^-] \quad (9)$$

O parâmetro pCT é definido como o ponto de concentração total das espécies do sistema de ácido  $HClO$ , moles.  $L^{-1}$ . Esta concentração é conhecida como "residual livre". Quando este residual é conhecido e o pH é medido, todas as concentrações das espécies do sistema ácido hipocloroso e água podem ser obtidas. Para essa determinação pode ser utilizado o diagrama modificado de Bjerrum ou diagrama pH x log [espécies] com base em Loewenthal e Marais [3] conforme ilustrado na Figura 2.

Na figura 2 é possível observar que para  $[HClO] = [OCl^-]$ ; ou seja, quando as concentrações do ácido hipocloroso e íon hipoclorito são iguais, o valor de  $pH = k'_a = 7,5$  e as linhas  $HClO$  e  $OCl^-$  se interceptam. Verifica-se do lado direito da equação (6) a presença do íon hidrogênio o que indica a dependência de pH pela reação. Quanto maior for o pH, maior será a velocidade da reação. O ácido hipocloroso é neutro e tem maior acesso ao interior da bactéria. Já o íon hipoclorito possui carga negativa similar à da bactéria e apresenta um menor poder bactericida. Na prática, foi observado que quando o pH é em torno de 7,0 cerca de 75% do cloro residual livre está na forma de  $HClO$ . Portanto, é conveniente manter o pH da água para a faixa de  $7,0 < pH < 8,0$  a fim de garantir uma maior eficiência na cloração.

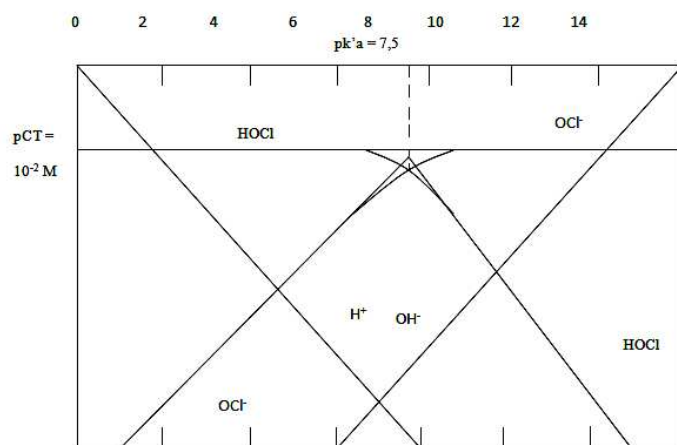


Figura 2 - Distribuição das espécies do sistema  $HClO + H_2O$  para residual livre de CT =  $10^{-2}$  M e  $pK'_a = 7,5$  à temperatura de 25°C.

Essa estimativa pode ser verificada ao se determinar a fração do residual livre como,  $OCl^-$  a partir da seguinte reação:

$$F = \frac{[OCl^-]}{pCT} \quad (10)$$

Substituindo o valor de CT dado pela equação (9), dividido pela concentração de hipoclorito e a partir da equação de definição da constante de dissociação  $k'_a$  (equação 6) e substituições vem que:

$$F = \frac{1}{(1 + [H^+]) \frac{k'_a}{[H^+]}} \quad (11)$$

A partir da definição de pH e substituindo na equação acima, obtém-se:

$$F = \frac{1}{1 \cdot 10^{-pH} \frac{k'_a}{[H^+]}} \quad (12)$$

Para um valor de pH = 7,0, o residual livre possui 21,3% de hipoclorito e 78,7% de ácido hipocloroso.

### 3. A TERMODINÂMICA DA MUDANÇA QUÍMICA DO CLORO

#### 3.1 Considerações teóricas

Sendo **A** e **B** substâncias químicas, a teoria termodinâmica para o equilíbrio é representada por  $A(\overline{\text{tempo}})B$ . Qualquer sistema que não estiver em equilíbrio, mudará espontaneamente com liberação de energia livre (ou entalpia livre) até que o equilíbrio seja alcançado.

A energia livre padrão para a formação de 1 mol de substância, a partir de elementos puros, é definida como a energia livre padrão de formação e sua unidade é dada por  $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sua representação para uma reação em particular é dada por [1]:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ f_{(\text{produtos})} - \sum \Delta G^\circ f_{(\text{reagentes})} \quad (13)$$

A relação entre a constante de dissociação de um ácido/base fraco (a) monoprótico e a energia livre padrão é obtida a partir da seguinte expressão [4]:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln k'_a = -2,303RT \log k'_a = 1,364 p k'_a \quad (14)$$

A substituição foi feita em termos da constante de gás R e para a temperatura considerada no estudo que é de 25°C ou 298K.

O parâmetro  $p\epsilon$  é definido como uma medida de energia livre padrão  $\Delta G_r^\circ$  a partir da seguinte equação [4], [6]:

$$p\epsilon = \frac{\Delta G_r^\circ}{2,303nRt} \quad (15)$$

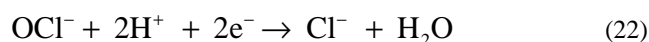
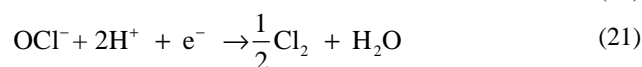
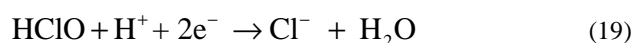
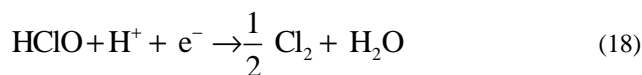
Em todos os estudos termoquímicos a energia livre padrão de formação do íon hidrogênio a partir de  $\frac{1}{2}H_2O$  é  $\Delta G^\circ f$  de elementos hidrogênio igual a zero [6].

#### 3.2 Desenvolvimento do modelo Teclor

O modelo Teclor (Termodinâmica na cloração) mostra a formação de compostos derivados da aplicação de cloro gasoso em água (cloração) para obter valores de pH, pk e  $p\epsilon$  a partir de reações redox e de reações químicas.

O sistema analisado foi definido por  $Cl_{2(g)} + HClO + OCl^- + H_2O$ , ou seja, o sistema água e sistema cloro gasoso nos estados de ácido hipocloroso e íon hipoclorito, respectivamente.

Um conjunto de nove reações redox (oxidação e redução) foi definido para esse sistema em particular sendo três para cada espécie do sistema cloro; a saber:



Cada equação desse sistema é analisada em separado a fim de serem obtidos os valores da constante de equilíbrio químico, de  $p\epsilon$  e da energia livre padrão de Gibbs.

A Tabela 1 mostra os valores selecionados da energia livre padrão de formação de espécies de Cloro e de seus compostos para o cálculo da energia padrão de Gibbs.

De forma sucinta as principais análises do sistema  
 $Cl_{2(g)} + HClO + OCl^- + H_2O$  são:

(1) Sistemas para o Cloro gasoso (considerando a pressão parcial, p)

(1.1) A partir da equação (16) ou  $Cl_2 : Cl^-$  :

Constante de equilíbrio para atividade unitária e valor de pε dados por:

$$k'_a = \frac{(Cl^-)}{pCl_2^{1/2} \cdot (e^-)} \quad (24)$$

Energia livre de Gibbs para a reação da equação (16):  
 $\Delta G_r^\circ = \Delta G^\circ_f (Cl^-) = -31,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (25)

Portanto:

$$\log k'_a = 23e^- \cdot p\epsilon = \frac{23 + \log (Cl^+)}{pCl_2^{1/2}} \quad (26)$$

**Tabela 1** - Valores da energia livre padrão de elementos relacionados ao cloro gasoso e água à temperatura de 25°C e 1 atmosfera de pressão.

COMPOSTO	ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO (KJ mol <sup>-1</sup> )
$H_2O$	-56,69
$Cl^-$	-31,35
$OCl^-$	-8,90
$HClO$	-19,11
$HClO_3$	-0,25
$HClO_4$	-10,70
$HCl$	-31,33

Declividade da linha:

$$\frac{dp\epsilon}{dpH} = 0. \text{ Quando } \frac{1}{2} pCl_2 = (Cl^-) \text{ então } p\epsilon = 23.$$

(1.2) Sistema  $Cl_2 : HClO$  :

Constante de equilíbrio para atividade unitária e valor de pε dados por:

$$k'_a = \frac{(HClO) \cdot (H^+) \cdot (e^-)}{pCl_2^{1/2}} \quad (27)$$

Energia livre de Gibbs para a reação da equação (17):

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G^\circ_f (HClO) - \Delta G^\circ_f (H_2O) = 37,58 \text{ kJ.mol}^{-1}; \log k'_a = -27,60 \quad (28)$$

$$p\epsilon = \frac{27,60 + \log (HClO)}{pCl_2^{1/2} - pH} \quad (29)$$

Declividade da linha:  $\frac{dp\epsilon}{dpH} = -1$  Para  $\frac{1}{2} pCl_2 = (HClO)$  e

$$pH = 0 \text{ então } p\epsilon = 27,60.$$

(1.3) Sistema  $Cl_2 : OCl^-$  :

Constante de equilíbrio para atividade unitária e valor de pε dados por:

$$k'_a = \frac{(H^+)^2 \cdot (OCl^-) \cdot (e^-)^2}{pCl_2^{1/2}} \quad (30)$$

Energia livre de Gibbs para a reação da equação (21):

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G^\circ_f (OCl^-) - \Delta G^\circ_f (H_2O) = 47,79 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (31)$$

Resultados obtidos:

$$\log k'_a = -35e^- \quad (32)$$

$$p\epsilon = \frac{17,5 - pH + \log (OCl^-)}{\frac{pCl_2^{1/2}}{2}} \quad (33)$$

Declividade da linha:

$$\frac{dp\epsilon}{dpH} = -1. \text{ Para } pH = 0 \text{ e } \frac{1}{2} pCl_2 = (Cl^-),$$

$$\frac{1}{2} pCl_2 = (OCl^-), \text{ então } p\epsilon = 17,5.$$

(2) Sistema com Ácido Hipocloroso ou  $HClO : Cl^-$ .

Constante de equilíbrio para atividade unitária e valor de pε dados por:

$$k'_a = \frac{(Cl^-)}{(HClO) \cdot (H^+) \cdot (e^-)^2} \quad (34)$$

Energia livre de Gibbs para a reação da equação (19):

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G^\circ f(Cl^-) + \Delta G^\circ f(H_2O) - \Delta G^\circ f(HClO) = -68,93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (35)$$

Resultados obtidos:

$$\log k'_a = 50,5 \quad (36)$$

$$p\mathcal{E} = \frac{(\log k'_a - \log(Cl^-) + \log(HClO) - pH)}{2} \quad (37)$$

Declividade da linha:

$$\frac{dp\mathcal{E}}{dpH} = -\frac{1}{2}$$

Para  $pH = 0$ ;  $(Cl^-) = (HClO)$  então  $p\mathcal{E} = 25,25$ .

(3) Sistema com íon Hipoclorito ou  $OCl^- : Cl^-$ .  
Constante de equilíbrio em termos de atividade:

$$k'_a = \frac{(Cl^-)}{(HClO) \cdot (H^+) \cdot (e^-)^2} \quad (38)$$

Energia livre de Gibbs para a reação da equação (22):

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G^\circ f(Cl^-) + \Delta G^\circ f(H_2O) - \Delta G^\circ f(OCl^-) = -79,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (39)$$

Resultados obtidos para  $p\mathcal{E}$  e declividade da linha:

$$p\mathcal{E} = 29,01 - \frac{1}{2}(\log(Cl^-) - \log(OCl^-)) - pH \quad (40)$$

Declividade da linha:

$$\frac{dp\mathcal{E}}{dpH} = -1$$

Para  $(Cl^-) = (OCl^-)$  então  $p\mathcal{E} = 29,01$ .

A Tabela 2 mostra o resumo dos valores obtidos dos parâmetros analisados no modelo considerando também, na

última coluna, o resultado da análise química já realizada no sistema de ácido hipocloroso.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados do diagrama  $pH \times pCT$  e nas reações envolvidas no desenvolvimento do modelo Teclor, as seguintes conclusões podem ser feitas:

A inter-relação entre equações químicas e redox representadas por  $pK'$ ,  $pH$  e  $p\mathcal{E}$  refletem o efeito bruto dos processos químicos e termoquímicos do processo de oxidação-redução do cloro gasoso usado na desinfecção de águas naturais. Foi observada uma grande influência do  $pH$  principalmente nas reações de oxidação-redução de  $HClO : Cl^-$  quando o ácido hipocloroso muda lentamente e de forma espontânea para íon cloreto. O  $pH$  cai com a redução desse ácido para cloreto. A diminuição da incidência de doenças transmissíveis pela água somente foi alcançada com a difusão do emprego da técnica de desinfecção por cloro gasoso.

#### Simbologia utilizada:

$()$ ,  $[]$  ou  $c$  = concentração ativa e molar ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), respectivamente;

$CT$  = concentração total de espécies para o sistema de ferro em solução,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$e^- = \mathcal{E}$  = elétron;  $E$  = potencial de eletrodo;

$F$  = constante de Faraday;

$pH$  = potencial Hidrogeniônico;

$pk$  = variação de energia livre padrão;

$p\mathcal{E}$  = medida de energia livre padrão;

$fH^+$  = coeficiente de atividade do íon hidrogênio na escala molar;

$\Delta G_r^\circ$  = energia livre total padrão ou energia livre de Gibbs da reação,  $\text{kg} \cdot \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta G^\circ f$  = energia livre de formação,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$k'$  = constante de dissociação de ácido fraco monoprotico;

$R$  = constante universal dos gases =  $8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

;

$T$  = Temperatura Absoluta na Escala Kelvin =  $T_{(^\circ C)} + 273,15$

**Tabela 2** - Resultados do sistema analisado  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{HClO} + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$  com dados de energia livre de Gibbs da Literatura e à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Sistema	Condição	$\Delta G^\circ$	$p\mathcal{E}$	$\frac{dp\mathcal{E}}{dpH}$
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 = (\text{Cl}^-)$	-31,35	23	0
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HClO} + e^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 = (\text{HClO})$	37,58	27,6	-1
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{OCl}^- + 2e^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 = (\text{OCl}^-)$	47,79	17,5	-1
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 = (\text{OCl}^-)$	-68,9	25,25	$-\frac{1}{2}$
$\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Cl}^-) = (\text{HClO})$	-79,14	29,01	-1
$\text{HClO} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	$(\text{HClO}) = (\text{OCl}^-)$	10,21	$\text{pH} = \text{pk}'_a = 7,5$	-1

#### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro e aos autores pela contribuição deste trabalho de pesquisa.

#### THERMOCHEMICAL MODELING OF DISINFECTION BY CHLORINE GAS

**ABSTRACT:** This paper presents the development of a thermochemical modeling of disinfection by chlorine gas. Taking into account the chemical system consisting of the addition of weak acid (hypochlorous acid,  $\text{HClO}$ ) to the water. This physical-chemical model proposed shows the chlorine gas in a systematic way, the reactions involving chlorine and species  $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$  as well  $pH$  (hydrogen potential) and  $pCT$  (point total concentration of species) that are represented in the diagram  $pCT \times pH$  allows to analyze the influence of hypochlorous acid the reaction of disinfection and get the fraction of free residual chlorine compound. In this thermodynamic model applied to the  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{HClO} + \text{OCl}^-$  system, with chemical reactions and redox possible to obtain the value of the measured standard free energy ( $p\mathcal{E}$ ). These reactions are analyzed at  $25^\circ\text{C}$  and the results are only valid for this temperature.

**Keywords:** Chlorine chemistry System; Thermodynamic Modelling; Chlorine Disinfection.

#### Referências

- [1] Cavalcanti, B.F.; A Thermodynamical Model for Predicting Nitrification and Denitrification in Activated Sludge. In: Achieving High Performance at Low Cost in Environmental and Sanitation Control Systems, International Symposium on Technology Transfer, Salvador, Ba, p.1 – 11, 1995.
- [2] Jorgensen, S.E.; Jensen, A. Hydrolysis and Chemical Redox Processes. In: Jorgensen, S.E.; Gromiec, M.J., Mathematical Submodels in Water Quality Systems, 404 p., 1989.
- [3] Loewenthal, R.E.; Marais, G.v.R., Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application. Ann Arbor Sc., Michigan, U.S.A., 1976.
- [4] Robie, R.A.; Waldbaum, P.R. "Thermodynamic properties of minerals and related substances at  $25^\circ\text{C}$  and one atmosphere pressure and at higher temperatures". Geol. Survey Bulletin, 1968.

[5] Sillen, C .G.;Martell, M.G. Stability constant of metal ion complexes, Ed. SP. Publ., N 217, The Chemical Society, London, 1964

[6] Stumm, W.; Morgan, J.J. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural watery. New York: Wiley-Interscience,1990. 583 p.