



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Processos Oxidativos Avançados

Maurício Alves da Motta Sobrinho

Tecnologias para o Tratamento de Efluentes

❖ Métodos Envolvendo Transferência de Fase

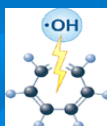
- ❖ precipitação; coagulação, flotação, extração.

❖ Métodos Oxidativos Convencionais

- ❖ tratamento aeróbio e anaeróbio – tóxicos e recalcitrantes.
- ❖ cloração – aumentar recalcitrância e toxicidade (THM).

❖ Processos Oxidativos Avançados

- ❖ Contaminantes degradados por espécies transitórias de oxidantes como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).



Processo Oxidativos Avançados

1886 – De Meritens – Ozônio - esterelizar

1906 – Primeira planta de Ozônio em Nice (França) – até 1970

1973 – Simpósio s/O₃—“Tecnologias Oxidativas Avançadas”

POTENCIAL REDOX EM ÁGUA

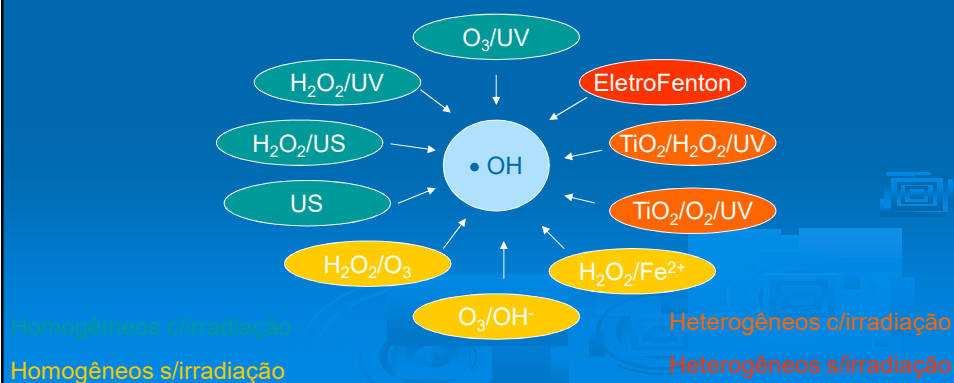
Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
F ₂	3,03
•OH	2,80
O(¹ D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂ •	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

CRC Handbook, 1985

Processo Oxidativos Avançados

- ❖ Processos Limpos e não Seletivos
- ❖ Matrizes sólidas, líquidas ou gasosas

Sistemas de Tratamento



Processo Oxidativos Avançados

Vantagens

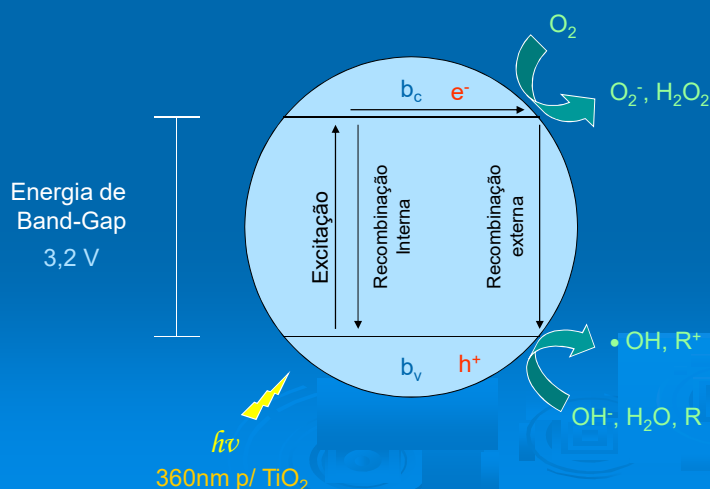
- ❖ Mineralizar o poluente e não apenas transferi-lo de fase
- ❖ São mais indicados para compostos refratários
- ❖ Transformam compostos refratários em biodegradáveis
- ❖ Podem ser usados s=com outros processos (pré ou pós)
- ❖ Tem forte poder oxidante com cinética de reação elevada
- ❖ Geralmente melhoram as propriedades organolepticas da água tratada
- ❖ Possibilitam o tratamento “in situ”

Desvantagens

- ❖ Custo do tratamento
- ❖ Oxidantes residuais interferem em análises
- ❖ Controle rigoroso caso se utilize com pré-tratamento de sist. biológico

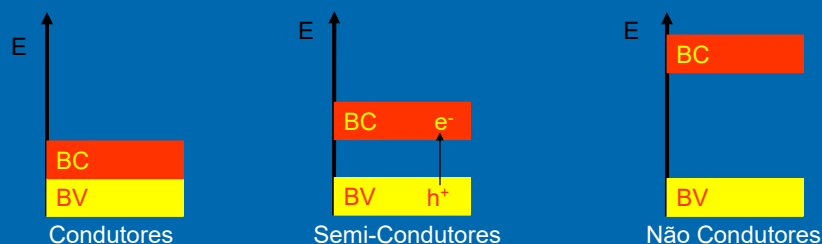
Sistemas Heterogêneos

- ❖ São utilizados semi-condutores que aumentam a velocidade da reação, sem sofrer alteração.
- ❖ Processo muito rápido em nanosegundo (**concentração de partículas x radiação**)



Sistemas Heterogêneos

Níveis Energéticos dos Materiais



Fotocatalisadores

TiO₂ é o mais utilizado devido: baixo custo, não toxicidade, fotoestabilidade, insolubilidade em água, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos e a possibilidade de ser ativado pela luz solar.

Tem sido utilizado em:

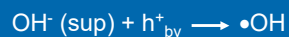
- remoção de metais pesados;
- degradação de cianotoxinas;
- inativação de bactéria.

Mecanismos de Formação de Radicais Hidroxila

Dióxido de Titânio



Reação de oxidação

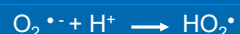


Reação de redução

Formação superóxido



Formação peróxido



Geração dos radicais hidroxila



H₂O₂/UV



Fatores que influenciam o processo:

- concentração de peróxido de hidrogênio:



- radiação ultravioleta:

❖ VAPOR DE MERCÚRIO BAIXA E MÉDIA PRESSÃO - 254 nm

❖ Xe/Hg - 210 - 240 nm → H₂O₂ λ_{máx} = 220 nm (ALTO CUSTO)

H₂O₂/UV

- pH
- estrutura da molécula
 - aumento da degradação por moléculas que absorvem em 254 nm.
- composição do efluente
 - águas com alta turbidez e cor, alta absorção em λ_{máx} < 300 nm → problema

UV/H₂O₂

Eficaz para: organoclorados alifáticos, aromáticos, fenóis (clorados e substituídos), praguicidas, acetatos, ácidos orgânicos e explosivos.

Ineficaz para: alcanos clorados e fluorados

Reagente de Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Mecanismo básico: oxidação por $\bullet\text{OH}$ e coagulação química de CO

H_2O_2 ; substrato orgânico (RH), pH baixo e $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow$ complexa reação de redox



Reações competitivas também podem ocorrer:



Decomposição do H_2O_2 é também catalisada pelo íon Fe^{3+}



Reagente de Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Alguns íons podem “seqüestrar” os radicais $\bullet\text{OH}$:



Excessos de peróxido de hidrogênio também “seqüestra” os radicais.



Reagente de Fenton:

❖ oxidação de águas residuárias tóxicas ou que inibam o tratamento biológico

❖ redução de DQO, cor e toxicidade

❖ floculação $\Rightarrow$ impurezas podem ser transferidas da água para o lodo

Foto-Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

O aumento das velocidades de reação é provavelmente devido a:

- ❖ Foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ;
- ❖ Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico;
- ❖ Fotólise de H_2O_2 .

Foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+}



Reação dependente do comprimento de onda da luz, sendo que a geração de Fe^{2+} e $\bullet\text{OH}$ diminui com o aumento do comprimento de onda.

Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico



Íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos (por exemplo, o ânion do ácido oxálico). Estes complexos são fotoquimicamente ativos e geram íons Fe^{2+} quando irradiados

Foto-Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

Fotólise de H_2O_2

Fotólise direta de H_2O_2 pode ocorrer. Entretanto, na presença de complexos de ferro de alta absorvância, essa reação contribui muito pouco para a foto-degradação de contaminantes orgânicos.

Tem sido utilizado para degradação de filmes de Raio-X, em que a DQO é da ordem de 200.000 mg O_2/L

Deve-se utilizar o peróxido em quantidade estequiométrica para evitar:

- gastos desnecessários;
- interferências em análises como a DQO;
- comprometer um possível pós-tratamento biológico.

Ozônio

Mecanismo de formação do Ozônio 

Reações diretas de O_3

- ❖ Lenta para rápida
- ❖ $k = 10^{-5}$ a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ❖ Excelente Desinfetante (para 0,01 mg/L)
- ❖ Excelente Algicida
- ❖ em alguns casos seletivas (Alifáticos insaturados, muitos aromáticos, CN^- , Fe^{2+} , NO_2^- , Br^- , Mn^{2+} , S^{2-})

Reações de radicais livres ($\bullet OH$)

- ❖ pH alto
- ❖ Muito, muito rápida
- ❖ $k = 10^9$ a $10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ❖ Não-seletiva

Ozônio

Aplicações

Tratamento de água

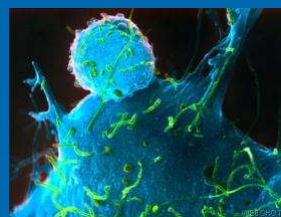
- Desinfecção
- Controle de odor e sabor
- Remoção de cor, ferro e manganês
- Controle de THM's

Água de processo

- Torre de resfriamento
- Reutilização de água
- Sanitização de linhas de processamento e embalagens

Tratamento de efluentes

- Reutilização de água
- Remoção de cor
- Oxidação de um poluente específico.

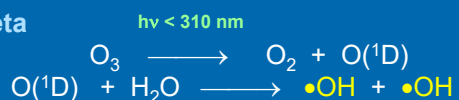


O₃ / UV

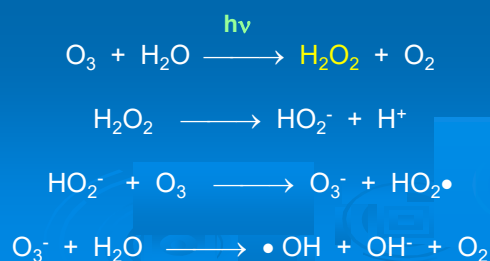
Neste sistema coexistem 3 processos de oxidação:

a) Ozonização direta

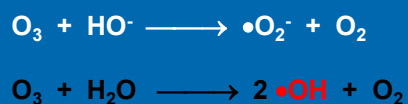
b) Fotólise direta



c) Oxidação por radicais hidroxila (**rápida e não seletiva**)

**O₃ / OH⁻**

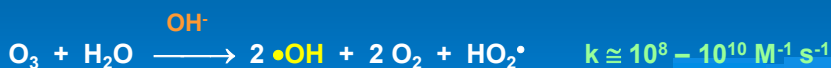
pH de neutro para alto



reação direta com um substrato orgânico $\Rightarrow$ **reação lenta e seletiva**

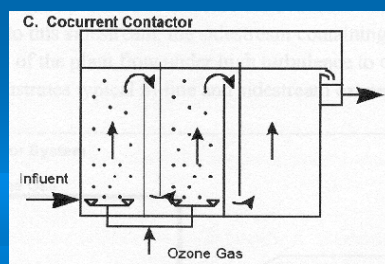
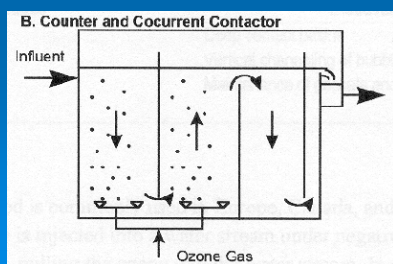
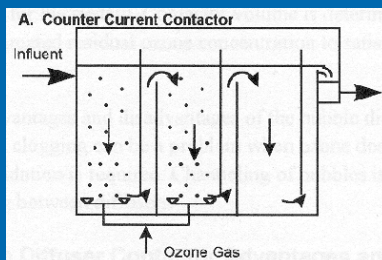


reação radicalar em meio básico $\Rightarrow$ **reação rápida e não seletiva**



Os Compostos Orgânicos produzem aldeídos, cetona ou ácidos carboxílicos $\Rightarrow$ processo útil para tratamentos conjugados com **biológicos**

DIFUSOR DE OZÔNIO POR BOLHAS



Radiação ultravioleta (UV)

Fotólise: radiação $\leftrightarrow$ ligações moleculares $\Rightarrow$ dissociação em fragmentos.

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Espectro de ultravioleta

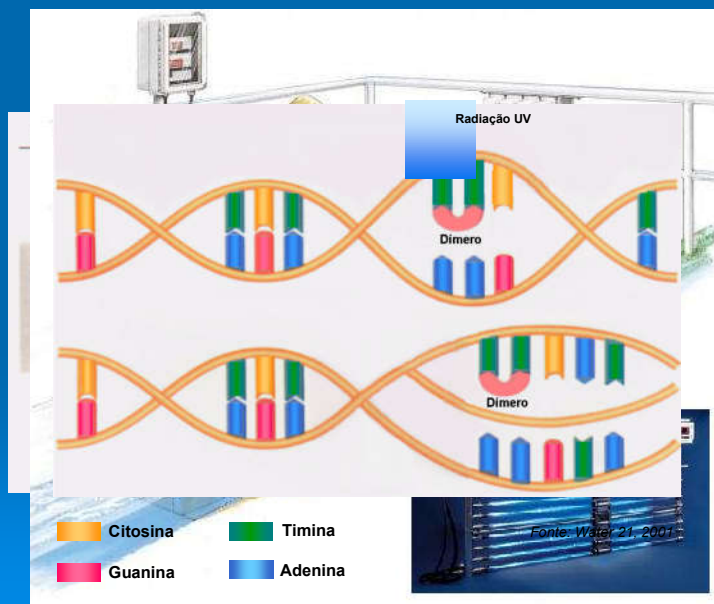
- UV-A: 315 a 400 nm;
- UV-B: 280 a 315 nm;
- UV-C: 200 a 280 nm;
- UV-Vacuum: 100 a 200 nm.

UV-A e o UV-C são as radiações mais utilizadas para fins ambientais.

O alto conteúdo de energia associado com a radiação ultravioleta possibilita a fotólise direta de compostos, além de poder fotolisar a água gerando **radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)** ou **radicais hidrogênio ($\text{H}\bullet$)**, que podem atuar na degradação de contaminantes da água.



Radiação ultravioleta (UV)



Reatores Fotocatalíticos

Reatores

Batelada – CSTR

Contínuo – Em espiral em torno da fonte luminosa
reatores cilíndricos empacotados
reatores de leito fixo

Para **Luz Solar** – Reatores tipo filme fino sobre leito fixo

Catalisadores

ZnO, CdS, ZnS, Fe₂O₂, **TiO₂** - mais utilizado

Catalisador em Suspensão x **Catalisador Suportado**

Maior área superficial

Fácil manuseio

Melhor aprov. dos fótons

Não precisa de separação - Microfiltração