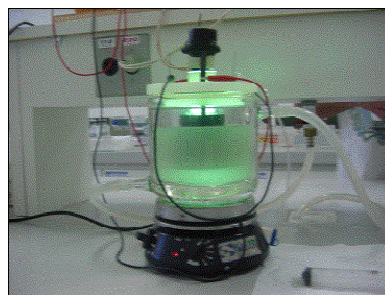




PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Profa. Valdinete Lins da Silva



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo

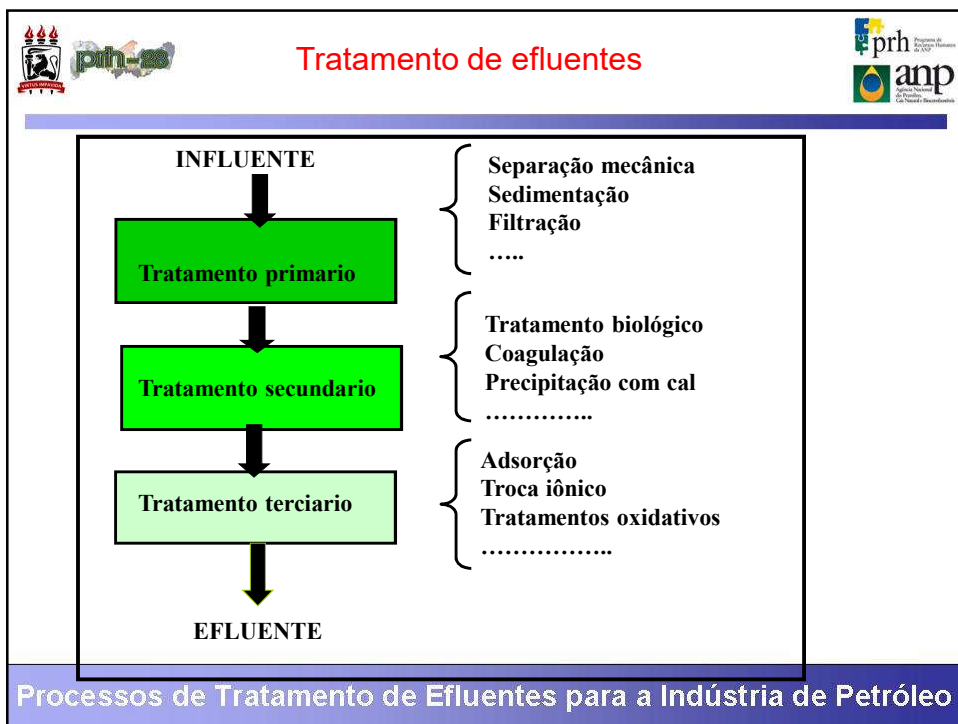


Processos Oxidativos Avançados POAs



- Processos Oxidativos Avançados são aqueles nos quais o radical $\text{OH}^\bullet$ atua como principal agente oxidante ($E_0 = 2,80 \text{ V}$);
- Em 1972, Fujishima e Honda descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando H_2 e O_2 ;
- A partir do início da década de 80 começaram os trabalhos em fase aquosa, gasosa, bem como solos;
- Em 1998 a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) reconhece a importância deste processo ao publicar o Handbook of Advanced Oxidation Processes.

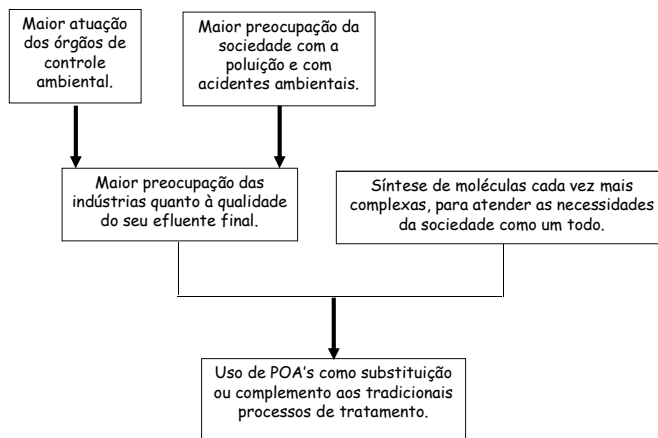
Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo





prh-SC

Motivação

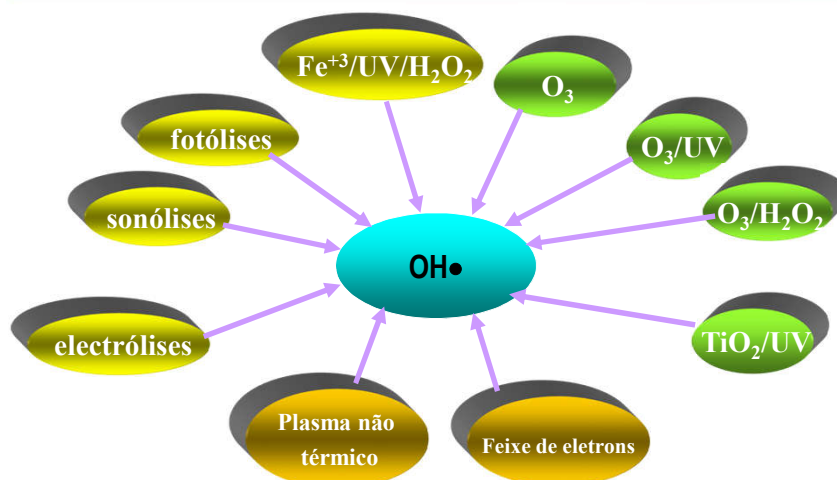


Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



prh-SC

Sistemas POAs



(condições suaves) pressão atmosférica e temperatura ambiente

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Radiações empregadas em POAs



UVA (400 – 320 nm, também chamada de "luz negra" ou onda longa);

UVB (320–280 nm, também chamada de onda média) ;

UVC (280 - 100 nm, também chamada de UV curta ou "germicida").

99% dos raios ultravioletas que chegam a superfície da Terra são do tipo UV-A.

A radiação UV-B é parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera

A radiação UV-C é absorvida pelo oxigênio e o ozônio da atmosfera.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Radiações empregadas em POAs



Radiação solar é transmitida sob a forma de radiação electromagnética.

Cerca de metade desta energia é emitida como luz visível na parte de frequência mais alta do espectro electromagnético e o restante na do infravermelho próximo e como radiação ultravioleta.

A radiação solar fornece anualmente para a atmosfera terrestre 1,5 x 10¹⁸ kWh de energia, a qual, para além de suportar a vasta maioria das cadeias tróficas, sendo assim o verdadeiro sustentáculo da vida na Terra, é a principal responsável pela dinâmica da atmosfera terrestre e pelas características climáticas do planeta

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Oxidantes clássicos



•Cloro

*Vantagens: oxidante forte e de baixo custo;

*Desvantagens:

▽ pouca seletividade;

▽ requer doses grandes ;

▽ pode formar subproductos organoclorados

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Oxidantes clássicos



•Permanganato de potássio:

* Vantagens: oxidante forte porém mais caro. Funciona bem em ampla faixa de pH;

* Desvantagens: é difícil de manejar e adiciona manganês na água.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Oxidantes clássicos

- **Oxigênio:**

- ♥ Vantagens: baixo custo de operação,

- ♥ Desvantagens: é um oxidante moderado que requer grandes investimento de instalação

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Oxidantes

- **Peróxido de Hidrogênio**

- * Vantagens :é um oxidante multipropósito para uma grande variedade de sistemas. Pode ser aplicado diretamente ou com catalisador.

- * Desvantagens: Sem catalisador não ataca alguns compostos orgânicos.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Oxidantes clássicos

- **Ozonio:**

- ♣ Vantagens :é um oxidante forte pois não introduz novos ions no meio da reação e não produz compostos mais tóxicos.
- ♣ Desvantagens: é um gás de difícil manejo pois é instável, devendo ser produzido in situ.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Vantagens dos POAs

Mais de 250 tipos de sistemas usando as tecnologias oxidativas avançadas já foram descritos e é crescente a sua aplicação em efluentes industriais.

- A destruição do contaminante é realizada dentro do reator;
- Os equipamentos são compactos e silenciosos;
- Pode degradar níveis de contaminantes não detectáveis;
- Podem ser combinados com carvão ativado, processos biológicos e outros, diminuindo o custo total do tratamento;

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Vantagens dos POAs



➤;

- São eficientes para uma grande faixa de contaminantes e concentrações;
- Requerem pouca manutenção e exigências operacionais e
- Podem levar a mineralização completa dos poluentes, se necessário, ou formas biodegradáveis, compostos não tóxicos.
- Não há transferência de fase do poluente, eliminando a responsabilidade de uma segundo tratamento, como por exemplo, carvão ativado;
- Podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Compostos oxidáveis pelos radicais OH



Ácidos: Fórmico Glucônico Lático Butírico Propiónico Tartárico	Aromáticos: Hidroquinona Nitrofenol Fenol Tolueno Triclorofenol Xileno Trinitrotolueno
Alcoholes: Benzol tert-Butílico Etanol Etilenglicol Glicerol Isopropanol Metanol Propanodiol	Aminas: Anilina Aminas cíclicas Dietilamina DMFA EDTA Propandiamida Propilamina RDX
Aldeídos: Acetaldeído Benzaldeído Formaldeído Glicoxal Isobutilaldeído Tricloroacetaldeído	Colorantes: Antraquinona Diazo Monoazo
Aromáticos: Benceno Chlorobenzene Chlorofenol Creosota Dichlorofenol	Éteres: Tetrahidrofuran Cetonas: Hidroxiacetona MEK

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Características do radical OH•



Compostos não oxidáveis pelo radical hidroxila

Ácido Acético	Acetona	Coleta
Clorofórmio	Ácido Maléico	Tetracloroeto de carbono
Cloreto de Metileno	Ácido Oxálico	Ácido Malônico
Tetraclorocarbono	Tricloroetano	n-parafinas

Sequestrantes de radical hidroxila

Anions (Carbonato, Sulfato, Cloretos)

Alcoois (Tercbutanol, propanol,.....)

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Características del radical OH•



Potenciais de redução (E^o) e em relação ao cloro ($E^o/E^o(Cl_2)$)

Espécie	E^o (V)	$E^o/E^o(Cl_2)$
Flúor	3.06	2.25
Radical Hidroxila	2.80	2.05
Átomo de Oxigênio	2.42	1.78
Ozônio	2.08	1.52
Peróxido de Hidrogênio	1.78	1.30
Permanganato de Potássio	1.70	1.25
Ácido Hipocloroso	1.49	1.10
Cloro	1.36	1
Dióxido de Cloro	1.27	0.93
Oxigênio	1.23	0.90

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Processos baseados na radiação UV-VIS



- Fotólise direta
- UV/semicondutores (fotocatálise)
- UV/H₂O₂(Fenton)
- UV/H₂O₂/Fe⁺² (fotoFenton)
- UV/O₃(Ozônio)

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



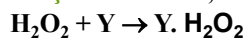
Reações da H₂O₂



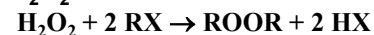
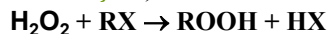
Decomposição:



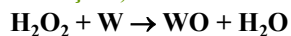
Adição molecular,



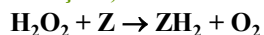
Sustituições,



oxidações,



reduções,



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Propriedades da H_2O_2



O peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente ou dissociar-se em radicais livres

• **Ionização** - o peróxido de hidrogênio é um ácido fraco

** Formação de radicais livres mediante ruptura homolítica da ligação O--H ou da ligação O--O.

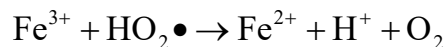
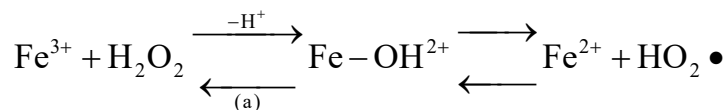
* $HOOH \rightarrow H. + .OOH$ (380 kJ/mol ou 90 kcal/mol)

** $HOOH \rightarrow 2.OH$ (210 kJ/mol ou 50 kcal/mol)

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Fenton = $Fe^{+2}-H_2O_2$

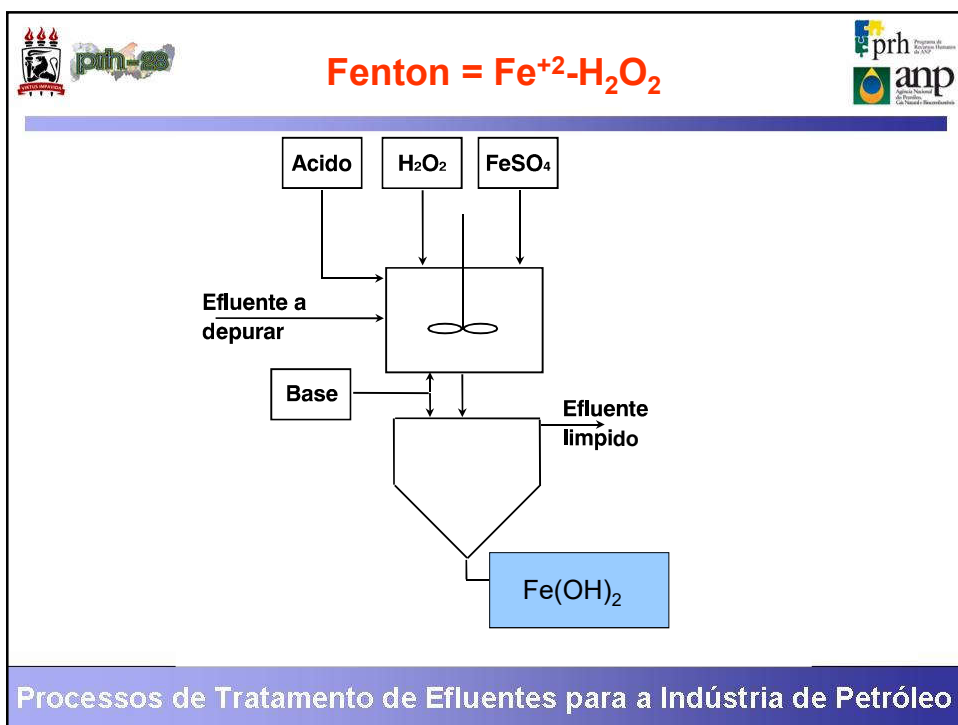
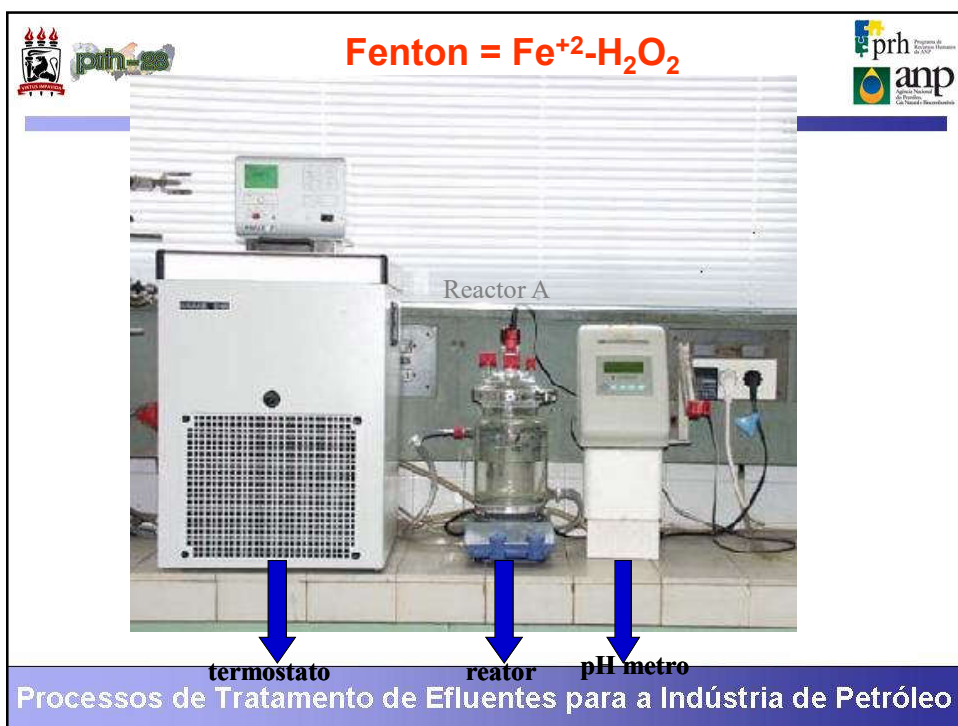


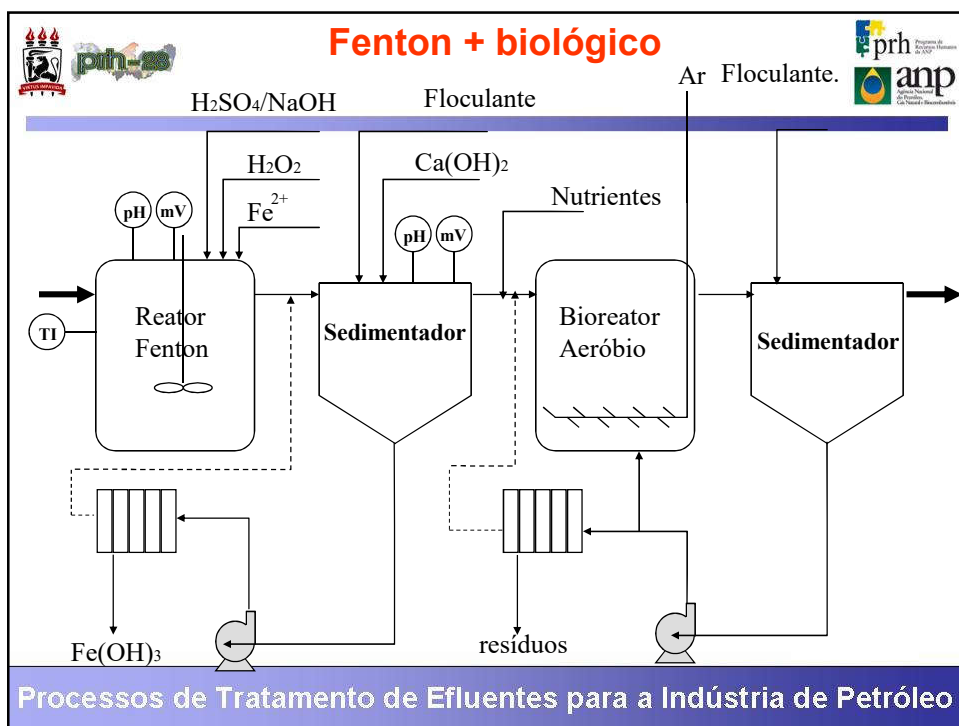
Vantagens:

* Sistema efetivo para muitos dos compostos (fenólicos, sulfonados, organoclorados, pesticidas,..) e é um sistema muito econômico

pH ótimo igual a 3; Fe^{+2} deve ser eliminado como hidróxido aumentando o pH

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo





UV/H₂O₂

A comprimento de onda menor que 400 nm, a H₂O₂ fotoliza formando dos radicais OH•
segundo a reação:

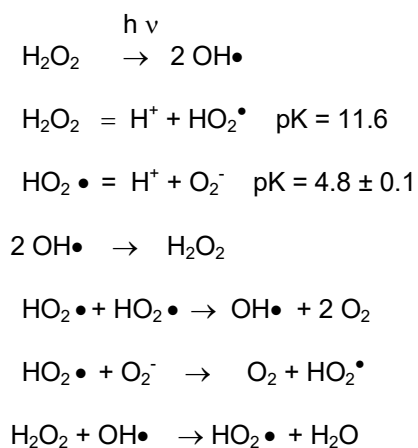
$$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{OH}^\bullet$$

Se a solução tem uma forte absorbância, pode competir com o peróxido pela radiação.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



UV/H₂O₂ mecanismo radicalar



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



UV/H₂O₂ fotorreator



lâmpadas

rotâmetro

bomba

fotorreator
tubular

Baixa pressão
lâmpada de
mercúrio
com 253.7 nm

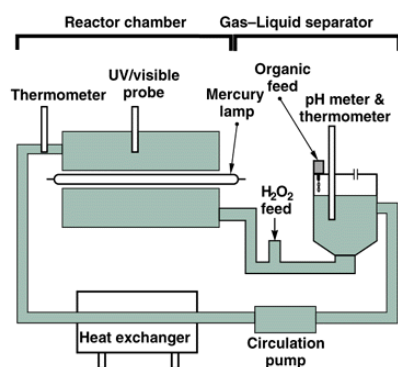
Volume 1.5 L

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



prh-20

UV/H₂O₂



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo

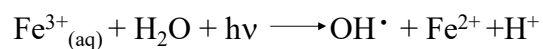


prh-20

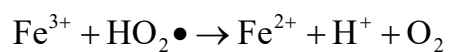
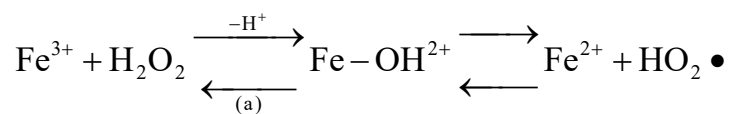
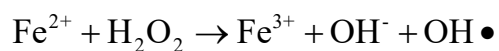
fotoFenton = Fe³⁺-UV-H₂O₂



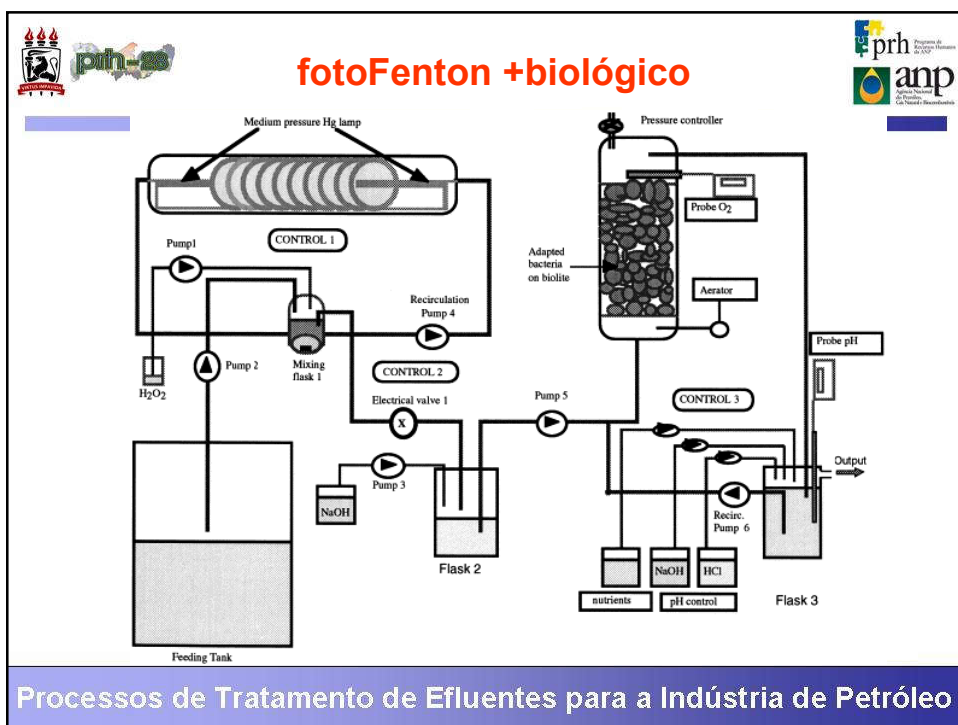
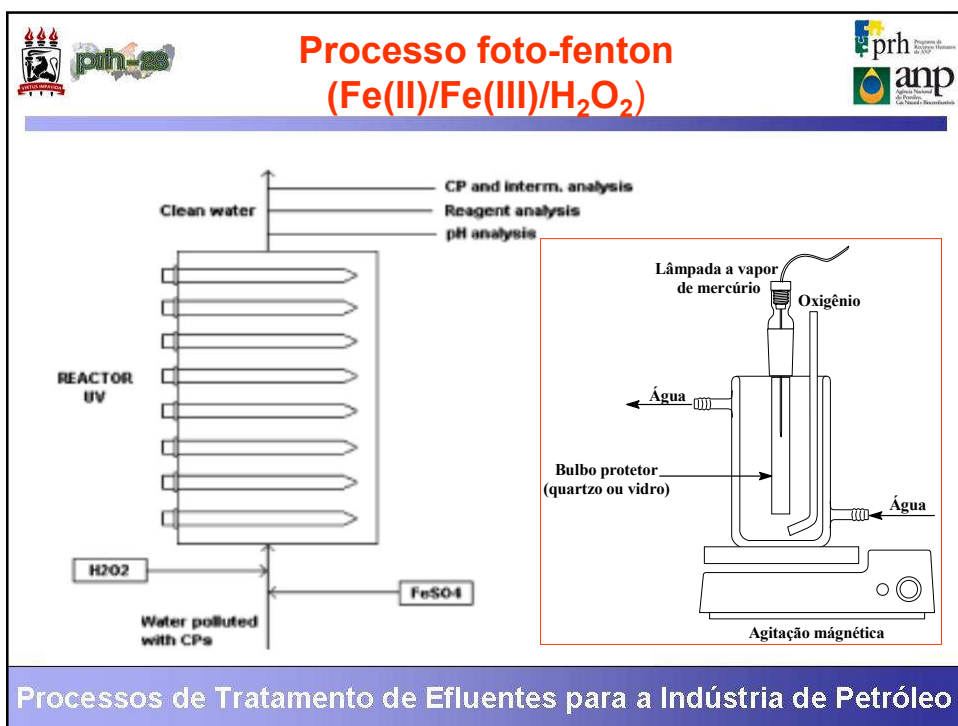
Fe(III) na presença de UV :



Reação de Fenton

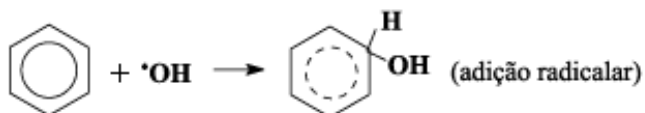
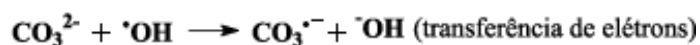
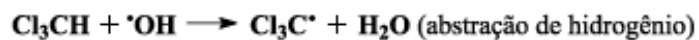


Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo





Reações entre OH• e contaminantes



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Tipos de fontes de radiação



Natural (sol)

- direta
- difusa

Artificial

- arcos de vapor de mercúrio
- outras lâmpadas
- laser

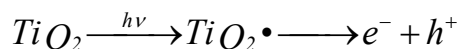
Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



TiO₂-UV



A interação entre um semicondutor e a radiação UV produz uma série de pares eletrão-buraco na superfície do mesmo



Vantagens:

*sistema efetivo para múltiplos compostos (fenólicos, organoclorados, pesticidas, sulfonados,...)

*sistema efetivo a diferentes pH

Inconveniente

*separação do catalisador

*contaminação do catalisador por matéria orgânica, tanto adsorvida como em suspensão

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo

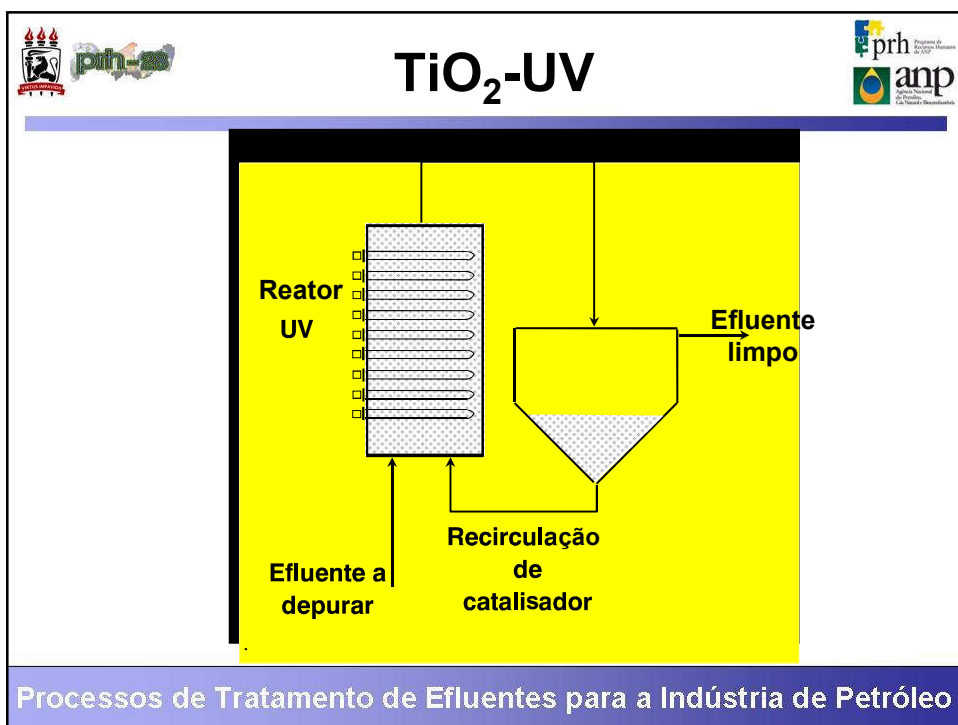
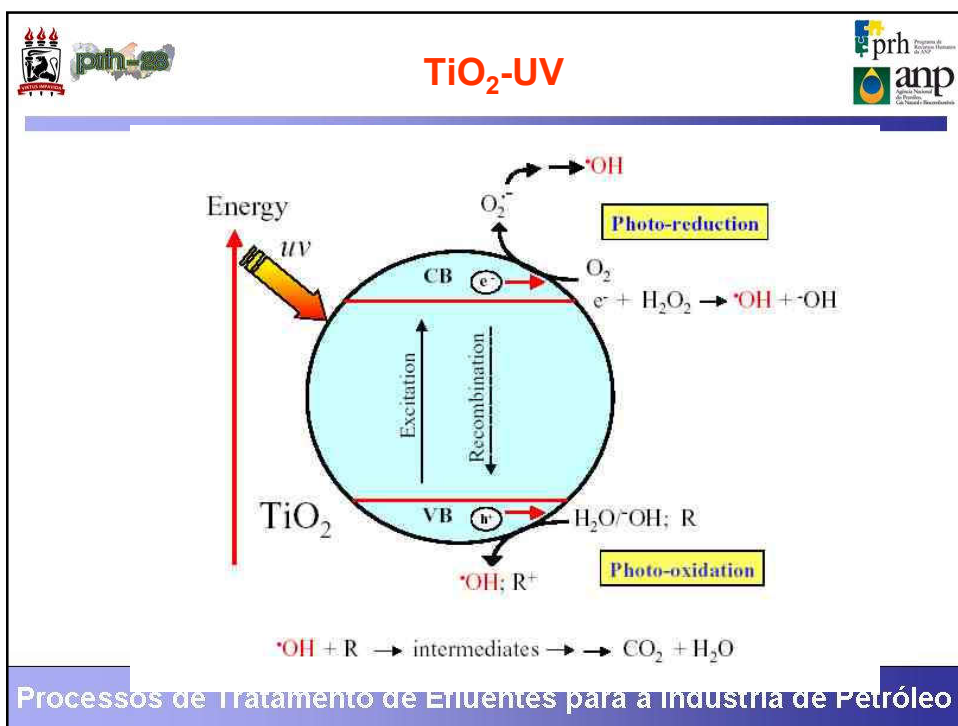


Vantagens da Fotocatálise



- Trata-se de uma tecnologia limpa;
- É capaz de degradar compostos altamente refratários;
- Possui uma alta atividade, sendo um processo nada seletivo;
- Por não ser seletivo é um processo versátil;
- Pode ser usada em várias etapas do tratamento de efluentes;
- Permite a montagem de pequenas unidades de tratamento;
- Através de modificações no catalisador, concentradores solares e de outros artifícios, permite o uso de luz solar.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo





Ozônio



O conhecimento do poder oxidativo do ozônio data de praticamente um século. A utilização do ozônio para a desinfecção de água potável é conhecida desde o início deste século, mais precisamente em 1906 em Nice na França. Atualmente o ozônio vem sendo utilizado também para outros fins, como:

- Oxidante no controle da flora e odor
- Remoção da cor
- Remoção de Ferro e Manganês
- No auxílio da floculação

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio



Ozônio, a forma triatômica do oxigênio, é um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radiculares.

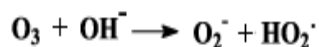
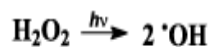
O ozônio é um agente oxidante poderoso ($E_0 = 2,08 \text{ V}$) quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos como por exemplo H_2O_2 ($E_0 = 1,78 \text{ V}$) permitindo com que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio: Oxidação indireta

Indiretamente, o ozônio pode reagir através de reação radicalar (principalmente .OH) que é gerado pela decomposição do ozônio



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio: Efluente têxtil

Para o tratamento de efluente têxtil o ozônio se mostra muito atrativo.

Geralmente, os cromóforos encontrados neste efluente são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas como mencionado acima.

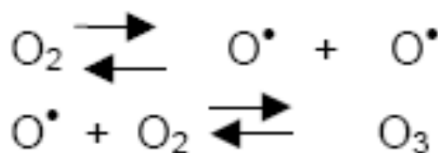
Estas ligações podem ser rompidas por ozônio (direta ou indiretamente) formando moléculas menores descolorindo assim o efluente.

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio

O ozônio é comumente produzido por descarga elétrica (plasma frio) no ar ou oxigênio puro e esta reação pode ser catalisada por radiação, ultrasom, H_2O_2 e catalisadores homogêneos (metais).

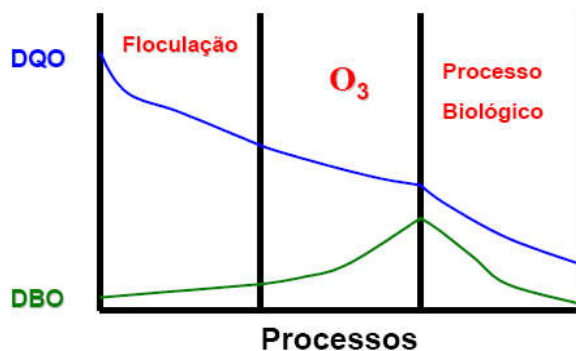


Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio: tratamento de chorume

Pode-se observar que o pré-tratamento do chorume reduz a cor do chorume e otimiza a ozonização, uma vez que menores concentrações de ozônio são necessárias para torná-lo mais biodegradável.



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio: desativação de microorganismos

microrganismos	Ozônio pH 6 - 7	Cloro pH 6 - 7	Cloramina pH 8 - 9	Dióxido de cloro pH 6 - 7
<i>E. coli</i>	0,02	0,03 – 0,05	95 - 180	0,4 - 180
<i>Poliovírus 1</i>	0,1 – 0,2	1,1 – 2,5	770 - 3500	0,2 - 180
<i>Rotavírus</i>	0,006 – 0,06	0,01 – 0,05	2810 - 6480	0,2 – 2,1
<i>Giardia lamblia cyst</i>	0,6 – 1,6	30 - 150	750 - 2200	10 - 36
<i>Cryptosporidium</i>	2,5 – 18,4	7200	7200 (1log)	78 (1log)

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



Ozônio: parâmetros ótimos de operação

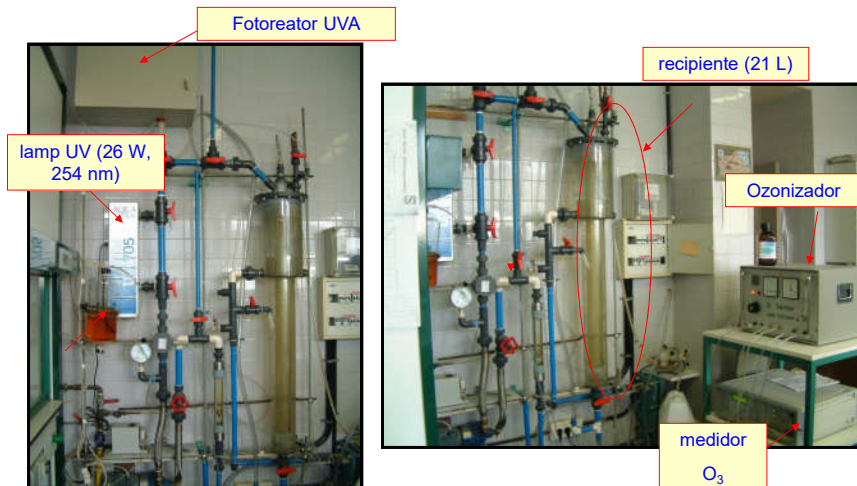
- pH: mais eficiente para valores elevados;
- Pressão parcial de O_3 : quanto maior a pressão de O_3 , maior a taxa de reação **mas maior o custo!**;
- Presença de espécies capazes de capturar radicais (íons, substâncias húmicas, HCO_3^-): são prejudiciais quando no processo indireto;
- Temperatura de operação: com aumento da temperatura a taxa da reação é maior e a solubilidade de O_3 é reduzida;
- Presença de catalisadores: catalisadores como TiO_2 fixos em alumina, Fe (II), Mn (II) podem ser usados para aumentar a formação de radicais;

Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



prh-20

UV/O₃

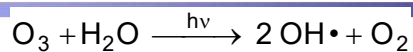


Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo

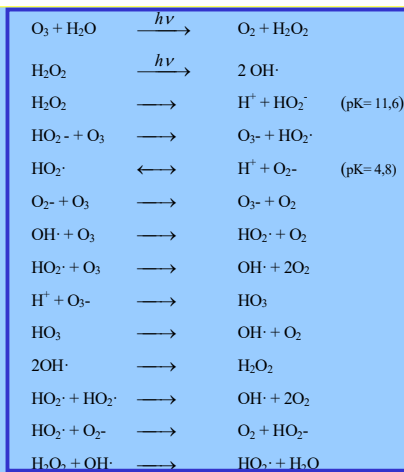


prh-20

UV/O₃

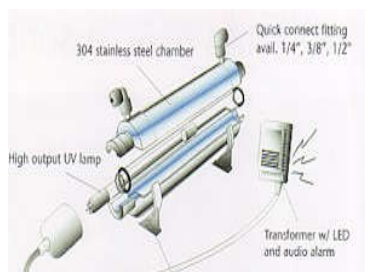


mecanismo



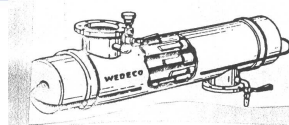
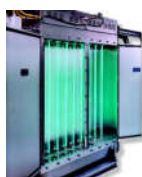
Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo

fotorreatores tubulares

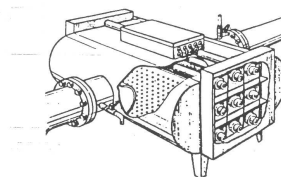
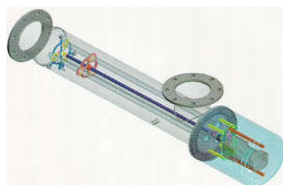


Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo

fotorreatores multitubulares



Anaratos del Tipo B para caudales desde 35 m³/h., hasta max. 150 m³/h.

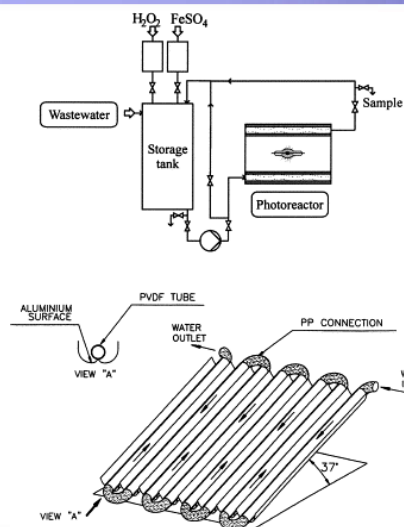


Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo



prh-20

fotoreatores solares



Processos de Tratamento de Efluentes para a Indústria de Petróleo