

# Processos de Oxidação Avançados (POA)

Tratamento de Água/Água Residual

Professora Elizabeth Duarte

# Processos de Oxidação Avançados

## Índice

### 1. Introdução

1.1 Considerações gerais

1.2 Processos de oxidação avançados

1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

1.4 Aspectos práticos

### 2. Descrição dos processos

2.1 Ozono, péroxido de oxigénio

2.2 Reacção de Fenton, processo Foto-Fenton

2.3 Fotocatálise

2.4 Radiação por feixe de electrões

2.5 Sonólise

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

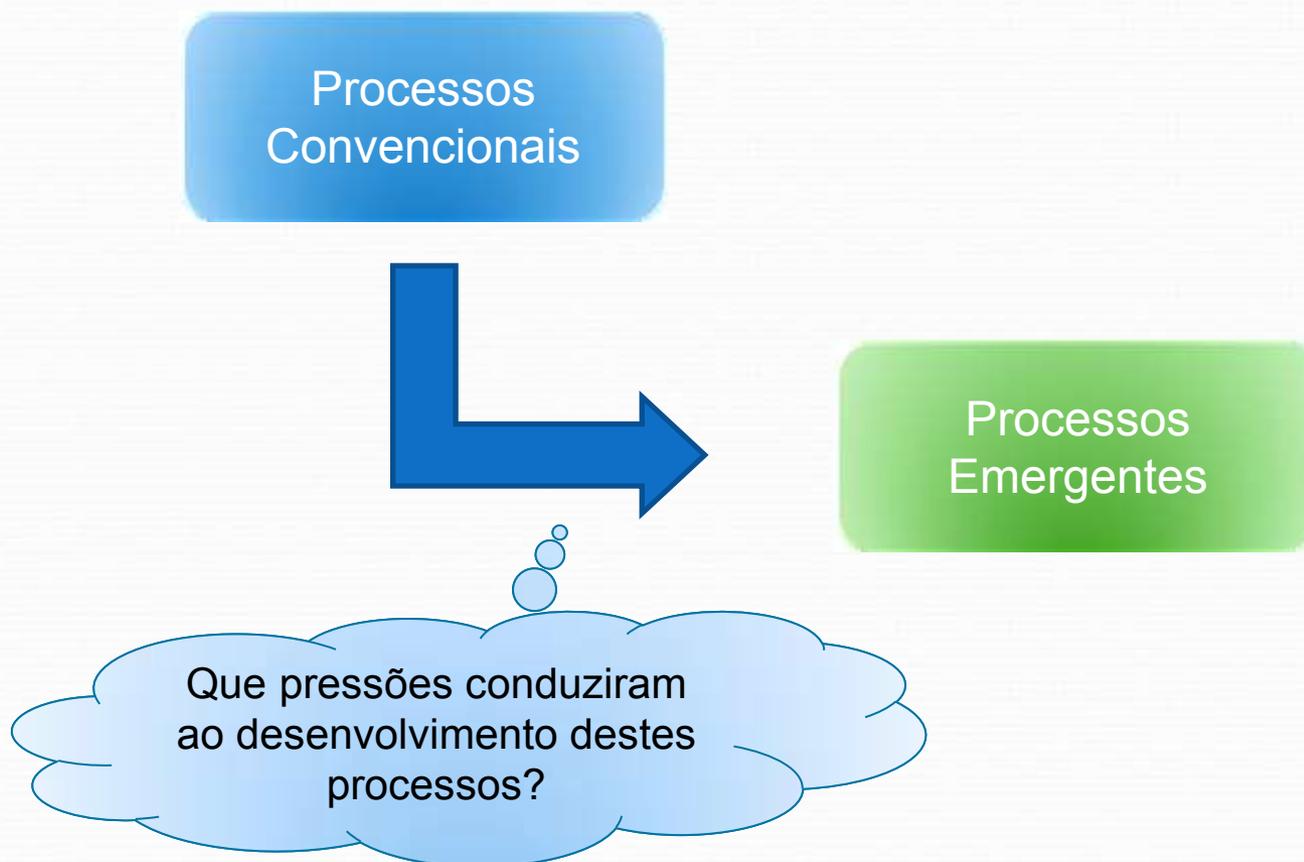
### 1.1 Considerações gerais

Nas últimas décadas muitos trabalhos de investigação têm sido dedicados ao desenvolvimento de uma classe particular de tecnologias que se designam por: **Processos de Oxidação Avançados** (em inglês, *Advanced Oxidation Processes*)

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações gerais



# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações gerais

- Os Processos de Oxidação Avançados (POA) são uma **metodologia emergente e promissora** para a degradação de **poluentes orgânicos fortemente persistentes, refractários** a outros tratamentos de **remediação/descontaminação ambiental**

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações gerais

#### Exemplos de compostos persistentes:

- Compostos farmacêuticos
- Desreguladores endócrinos
- Pesticidas
- Odor, cor e sabor
- Microrganismos Patogénicos
- Compostos orgânicos persistentes
- ...

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.2 Processos de Oxidação Avançados

#### O que são Processos de Oxidação Avançada (POA)?

- O conceito foi inicialmente estabelecido, em 1987, por Glaze
- Processos de tratamento de água conduzidos à temperatura ambiente e à pressão próxima da normal
- Envolvem a geração de espécies radicalares muito reactivas e com elevada capacidade oxidante, principalmente radicais hidroxilo ( $\text{HO}^*$ )

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.2 Processos de Oxidação Avançados

#### O que são Processos de Oxidação Avançados (POA)?

- O radical  $\text{OH}^*$  é um **oxidante extremamente potente (potencial de redução padrão de 2,80 V)**, é um oxidante não selectivo em que o tempo de reacção é um milhão, a um bilião de vezes mais rápido do que o ozono e o peróxido de hidrogénio



Diminuição dos custos de tratamento e das dimensões dos sistemas de tratamento

# Processos de Oxidação Avançados

Potenciais de redução padrão de alguns agentes oxidantes, Legrini *et al* (1993)

Espécie	E <sup>0</sup> (V, 25°C)
Flúor	3,03
<b>Radical hidroxilo</b>	<b>2,80</b>
Oxigénio atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogénio	1,78
Radical hidroperoxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

# Processos de Oxidação Avançados

Constantes de velocidade de reacção (k, em  $M^{-1} s^{-1}$ ) para algumas famílias de compostos orgânicos com ozono e radicais hidroxilo

Compostos	O <sub>3</sub>	HO*
Alquenos clorados	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Fenóis	$10^3$	$10^9 - 10^{10}$
Compostos orgânicos azotados	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{11}$
Aromáticos	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Cetonas	1	$10^9 - 10^{10}$
Álcoois	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Alcanos	$10^{-2}$	$10^6 - 10^9$

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

- Os radicais hidroxilo uma vez gerados, em solução ou na superfície de fotocatalisadores, atacam virtualmente todos os compostos orgânicos.
- São possíveis quatro mecanismos principais de ataque:
  - a) **Remoção de hidrogénio** (como no caso de alcanos ou álcoois)
  - b) **Adição (ou substituição) electrofílica** de HO\* a ligações insaturadas carbono – carbono (compostos aromáticos) ou a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos
  - c) **Transferência de electrões**
  - d) **Interacção entre radicais**

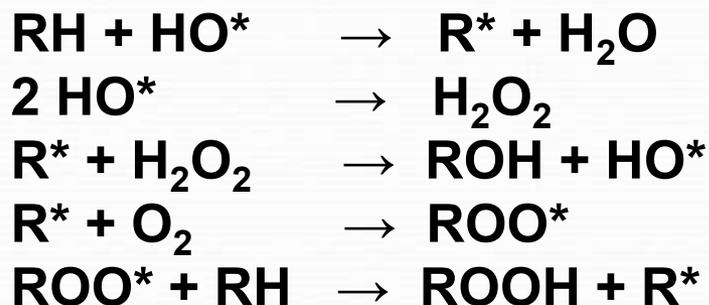
# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

Para iniciar uma oxidação em cadeia por radicais uma reacção comum é a remoção de um átomo de hidrogénio

#### a) Remoção de um átomo de hidrogénio



#### Por exemplo:

Compostos orgânicos clorados são oxidados primeiro em intermediários, como aldeídos e ácido carboxílicos, e finalmente em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iões cloreto. O azoto em compostos orgânicos é oxidado em nitrato ou azoto livre ( $\text{N}_2$ ) o enxofre é oxidado em sulfato. O cianeto em cianato, que é depois oxidado em  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_3^-$

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

#### b) Adição electrofílica

A adição electrofílica de radicais hidroxilo a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  resulta na formação de radicais orgânicos (ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou compostos aromáticos):



#### c) Transferência de electrões

Ocorrem reacções de transferência de electrões quando não são favorecidas a adição electrofílica e a remoção de hidrogénio, como no caso de hidrocarbonetos clorados:



# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

#### d) Interação entre radicais

Esta situação ocorre quando um radical reage com outro radical hidroxilo, ou com outro radical não necessariamente igual, combinando-se para formar um produto estável



# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

- Em termos gerais pode afirmar-se que os POA são métodos viáveis de degradação de contaminantes orgânicos dissolvidos em água como hidrocarbonetos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno), pentaclorofenol (PCP), nitrofenóis, detergentes, pesticidas, etc. Os POA podem também ser usados para oxidar contaminantes inorgânicos como cianeto, sulfureto e nitrito.
- O objectivo final dos POA é a mineralização dos compostos orgânicos presentes na água em dióxido de carbono, água e aniões inorgânicos, através de reacções de degradação que envolvem espécies fortemente oxidantes.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

Em alguns casos, é suficiente uma oxidação parcial do poluente, tornando-o menos refractário e possibilitando, por exemplo, a sua posterior degradação por oxidação biológica.

A oxidação de compostos orgânicos pode ser caracterizada pela extensão da degradação dos produtos finais de degradação do seguinte modo:

- **Degradação primária** – alteração da estrutura do composto inicial;
- **Degradação aceitável** – alteração da estrutura do composto inicial até ao ponto de redução de toxicidade;
- **Degradação definitiva** – conversão do carbono orgânico a  $\text{CO}_2$ ;
- **Degradação inaceitável** - alteração da estrutura do composto inicial resultando num aumento de toxicidade.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.3 Mecanismos de reacção dos radicais hidroxilo

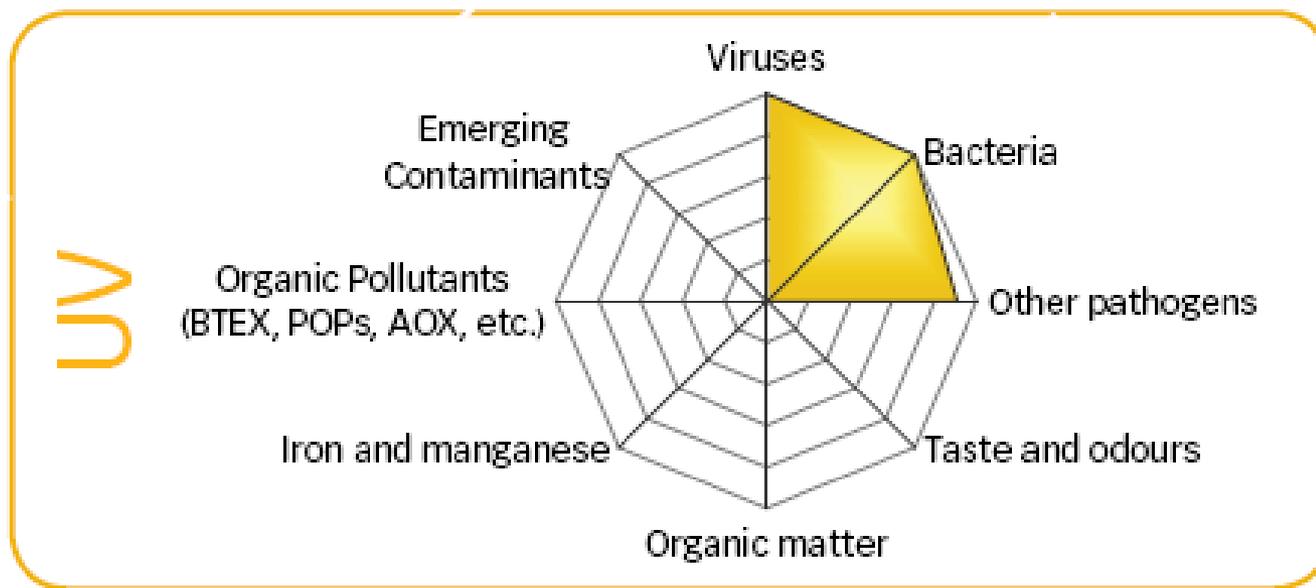
Os POA quando aplicados de uma forma correcta, constituem uma boa oportunidade de reduzir a concentração de contaminantes de várias centenas de ppm para valores inferiores a 5 ppb.

**Os POA são denominados como os  
“processos de tratamento de água/água residual do século 21”**

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

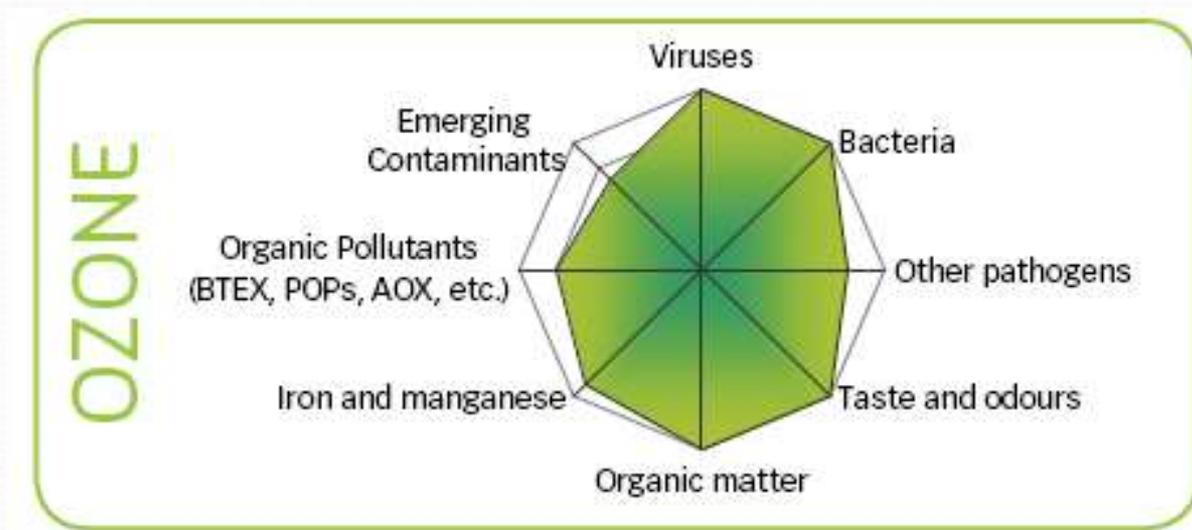


© 2011 Degrémont Technologies Ltd.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

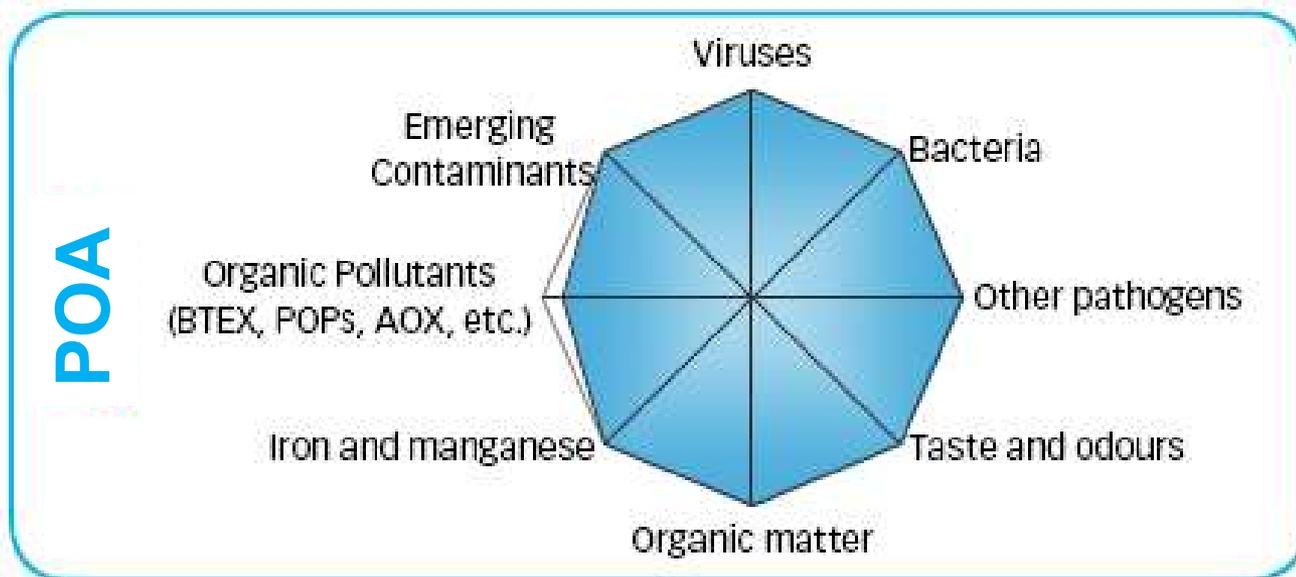


© 2011 Degremont Technologies Ltd.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA



© 2011 Degrémont Technologies Ltd.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

#### Exemplos de Processos de Oxidação Avançados usados no tratamento de águas e águas residuais

Fotoquímicos	Não Fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"><li>• Radiação ultravioleta (UV)</li><li>• Fotólise no UV-vácuo</li><li>• UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li><li>• UV/O<sub>3</sub></li><li>• UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub></li><li>• Foto Fenton e processos relacionados</li><li>• Fotocatálise heterogénea (TiO<sub>2</sub>/UV)</li><li>• UV/periodato</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ozonização em meio alcalino</li><li>• O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li><li>• Reagente de Fenton</li><li>• Oxidação electroquímica</li><li>• Radiólise <math>\gamma</math></li><li>• Ultrasons</li></ul>

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

- Um grande número destes POA encontram-se já disponíveis comercialmente e em alguns casos amplamente usados
- Existem na Europa mais de 3 000 instalações de radiação ultravioleta como processo de desinfecção
- Os processos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, Fenton/UV e TiO<sub>2</sub>/UV são já comercializados

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

#### Áreas de Aplicação

#### Água

##### Tratamento de:

- Águas subterrâneas
- Água superficial



##### Destinos:

- Consumo humano
- Industria
- Piscinas

##### Objetivos:

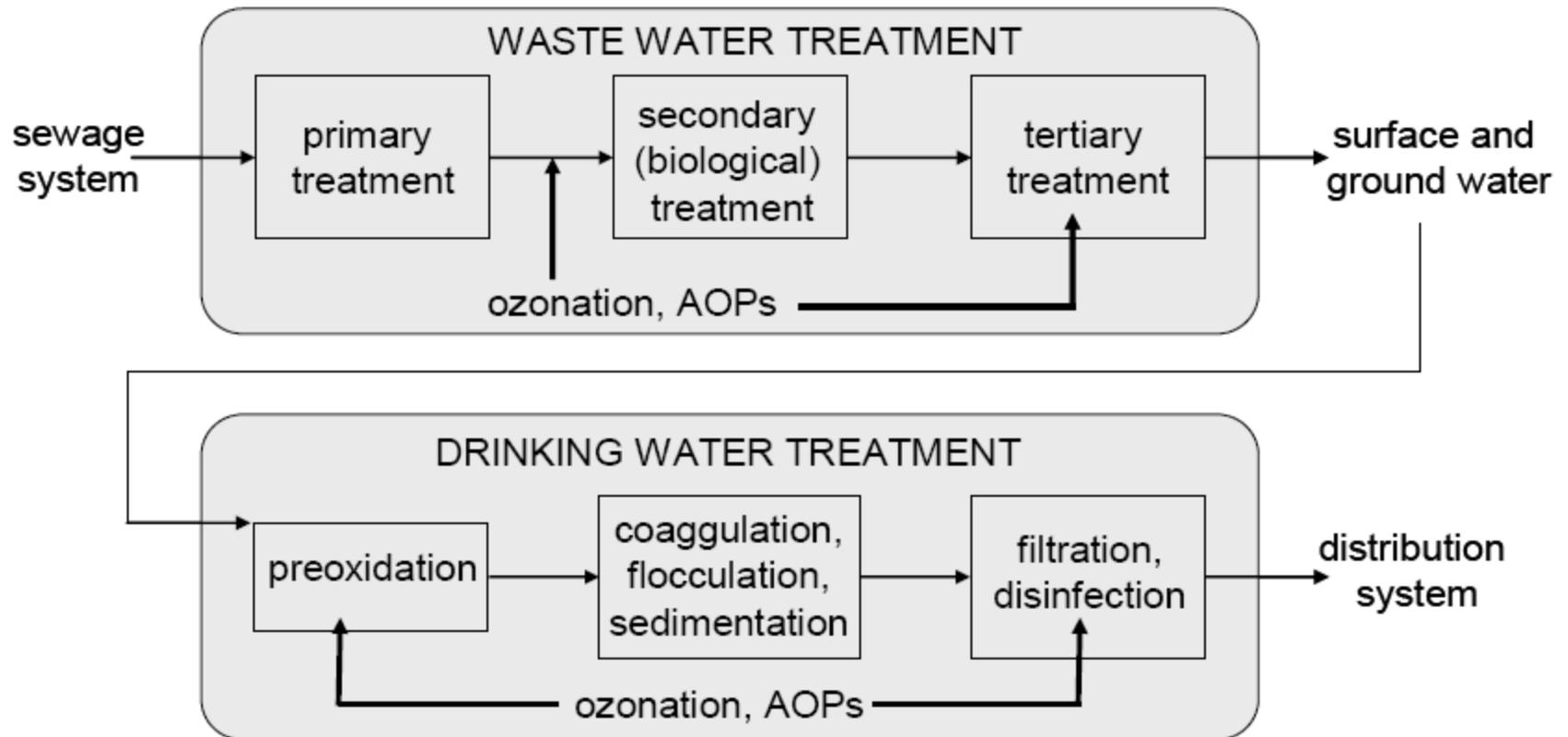
- Desinfecção
- Remoção de compostos refractários

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

#### Áreas de Aplicação



In: The Holistic Approach to Environment 1(2011)2, 63-74

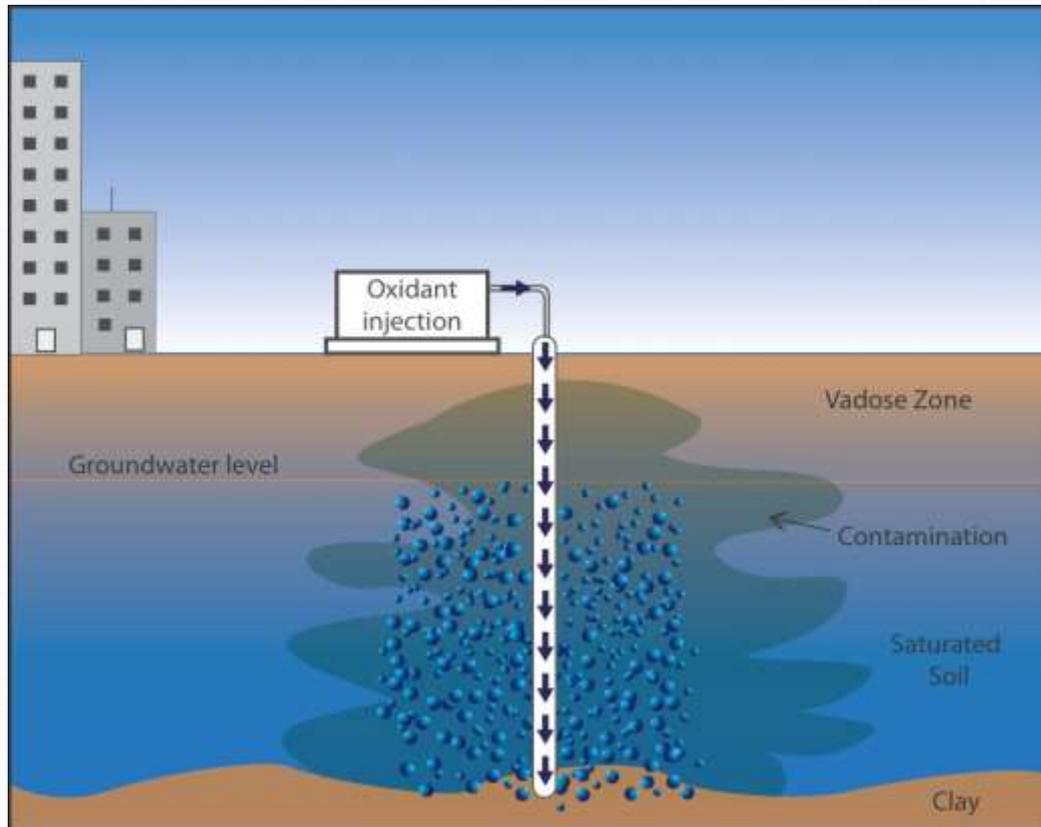
# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

#### Áreas de Aplicação

Água



# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA Áreas de Aplicação

#### Águas Residuais

##### Tratamento de:

- Águas residuais domésticas
- Águas residuais industriais



##### Destinos:

- Reutilização/reciclagem
- Recarga de aquíferos
- Descarga em meio receptor natural ou colector

##### Objectivos:

- Desinfecção
- Remoção de compostos refractários

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos Práticos dos POA

#### Áreas de Aplicação



#### Objectivos:

- Desinfecção
- Remoção de compostos refractários

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos práticos dos POA

Os POA apresentam diversas **vantagens** em relação aos métodos de tratamento convencionais.

- Os poluentes não são meramente transferidos de uma fase para outra, sendo antes transformados quimicamente, conduzindo, em muitos casos, à degradação do poluente;
- São muito úteis para o tratamento de poluentes refractários resistentes a outros tratamentos, como processos biológicos;
- São muito úteis para melhorar as propriedades organolépticas da água, ou para remover a cor efluentes industriais de cor escura.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos práticos dos POA

Os POA apresentam diversas **vantagens** em relação aos métodos de tratamento convencionais.

- A versatilidade dos POA é também fortalecida pelo facto de existirem diferentes maneiras de produzir radicais hidroxilo.

# Processos de Oxidação Avançados

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.4 Aspectos práticos dos POA

É preciso ter em conta que resíduos com valores relativamente elevados de CQO (>5 000 mg/l) **não devem ser tratados integralmente por POA** porque necessitam de grandes quantidades de reagentes relativamente caros ou de energia eléctrica para a radiação

# Processos de Oxidação Avançados

## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

### 2.1 Ozono, Peróxido de hidrogénio

- O tempo de vida média do ozono numa água residual industrial pode variar desde menos de um minuto a cerca de 30 minutos, dependendo do tipo de poluente, da reactividade ozono-poluente e do pH;
- Quando o pH sobe, a taxa de decomposição do ozono na água aumenta. Por exemplo, a pH=10, o tempo de vida média do ozono na água residual pode ser inferior a 1 minuto.

# Processos de Oxidação Avançados

## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

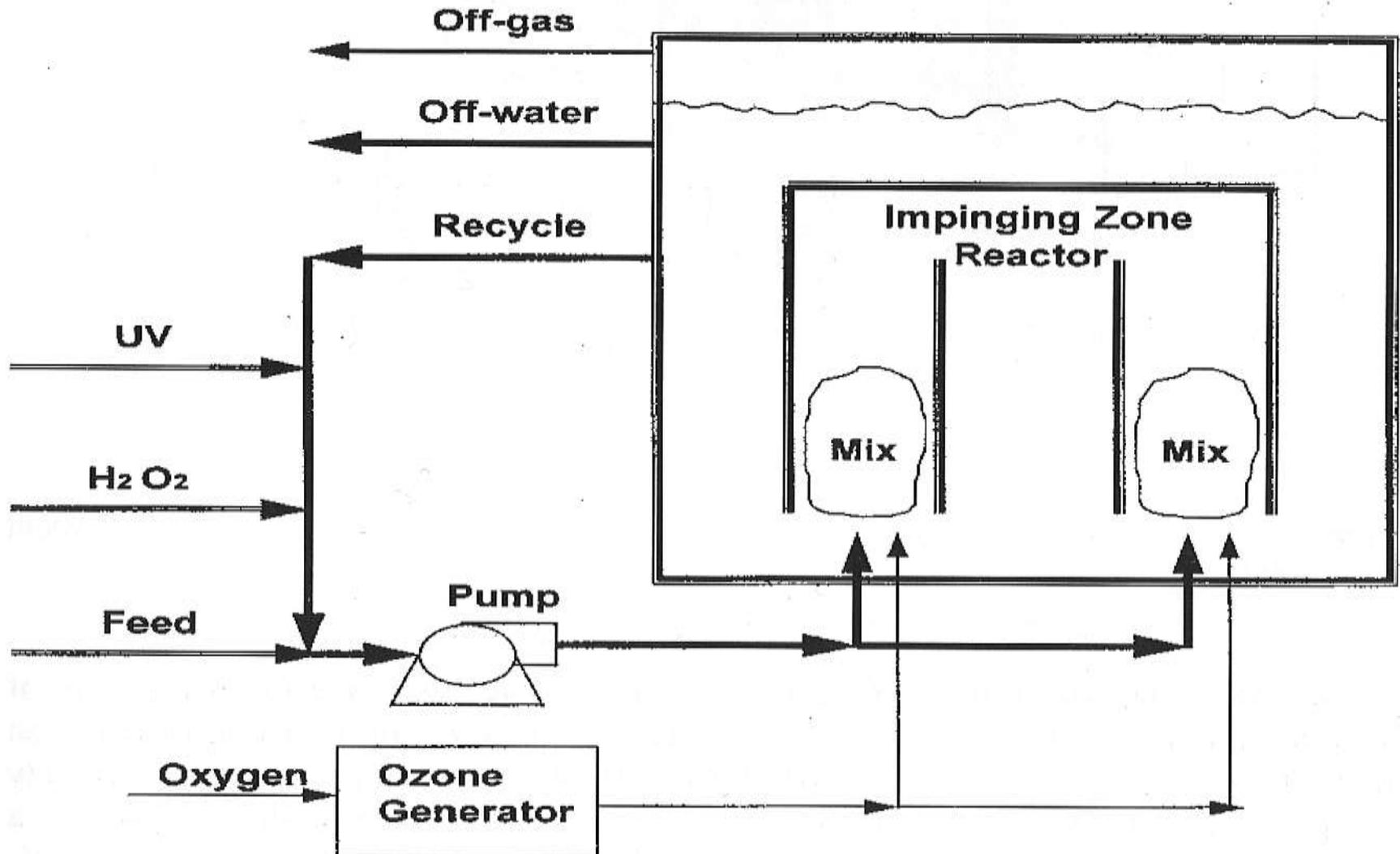
### 2.1 Ozono, Peróxido de hidrogénio

O ozono pode reagir com os compostos orgânicos, **directamente** ou **indirectamente** (através da decomposição e formação de radicais OH\*)

Em complemento, a oxidação das espécies orgânicas pode ocorrer, devido à combinação de reacções com ozono molecular e reacções com OH\*.

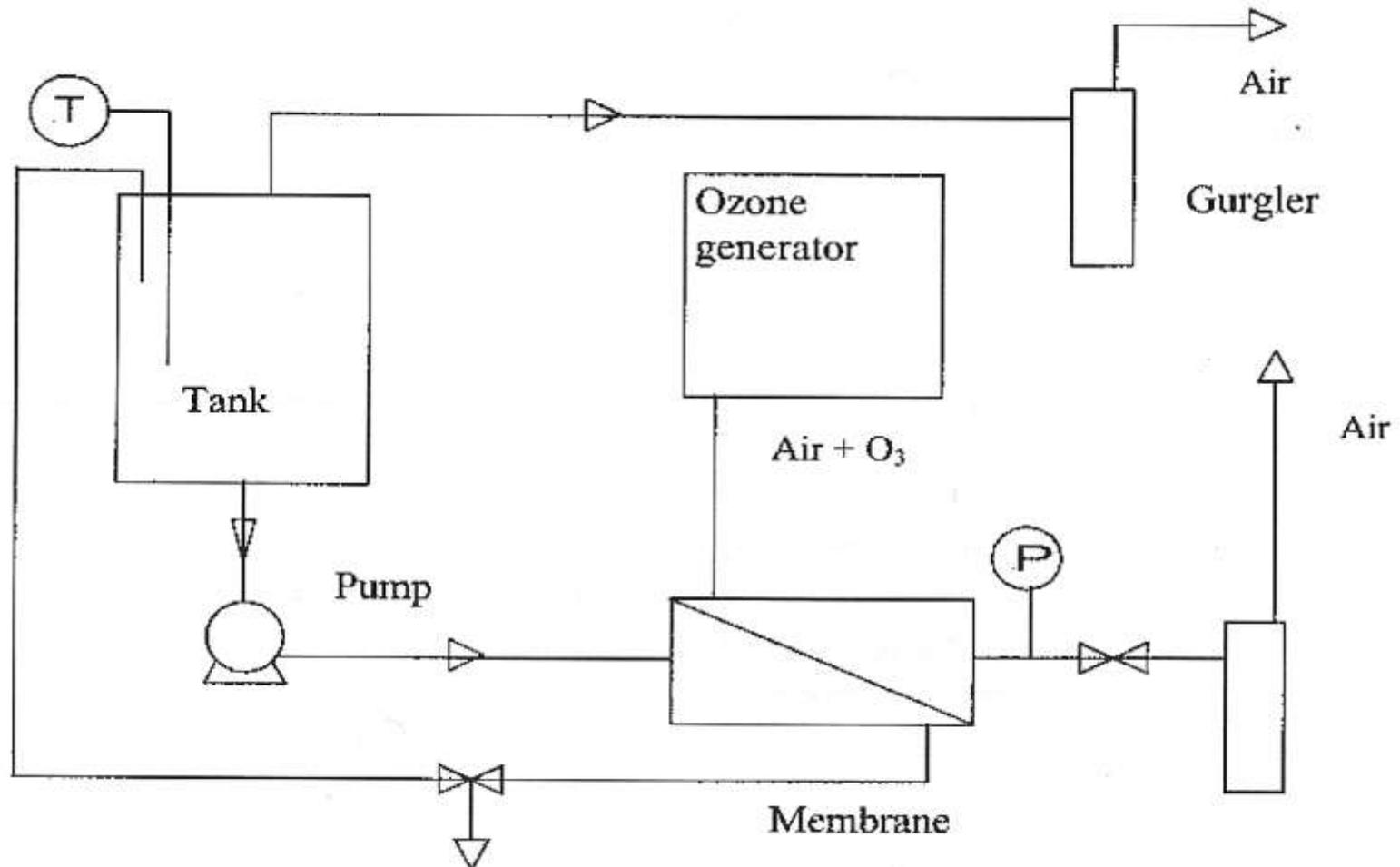
# Ozono, Peróxido de hidrogénio

## Fluxograma do processo CHEMOX



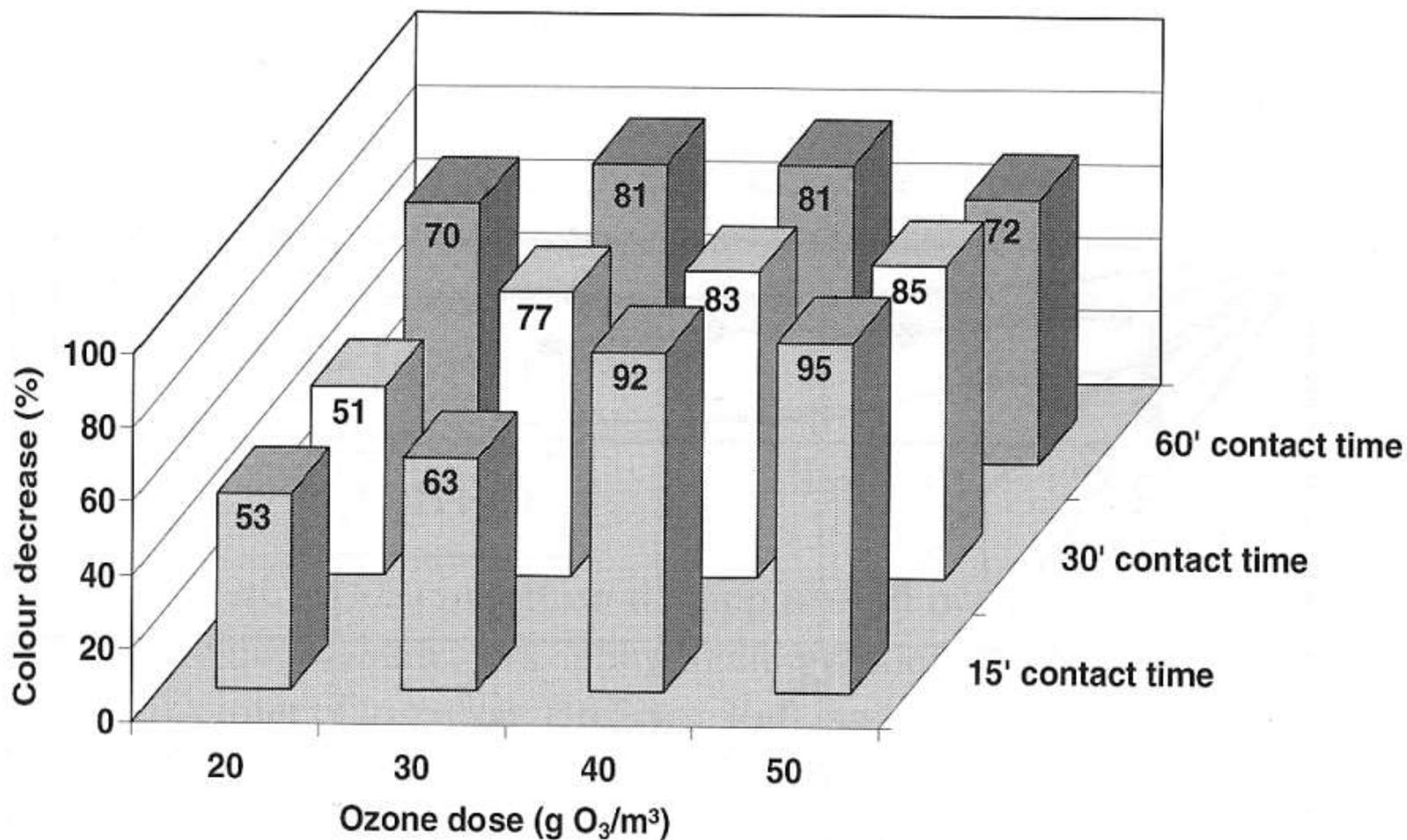
# Ozono, Peróxido de hidrogénio

## Processo de ozonização numa ETAR de uma indústria têxtil



# Ozono, Peróxido de hidrogénio

## Redução de cor vs dose de ozono e tempo de contacto



# Processos de Oxidação Avançados

## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

### 2.1 Ozono, Peróxido de hidrogénio

- O processo de oxidação de compostos orgânicos com ozono ou com peróxido de hidrogénio conduz, na maioria dos casos, a uma oxidação completa a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$
- Em algumas reacções, os produtos remanescentes da oxidação intermédia, permanecem em solução, podendo ser ainda mais tóxicos do que os compostos iniciais.

# Processos de Oxidação Avançados

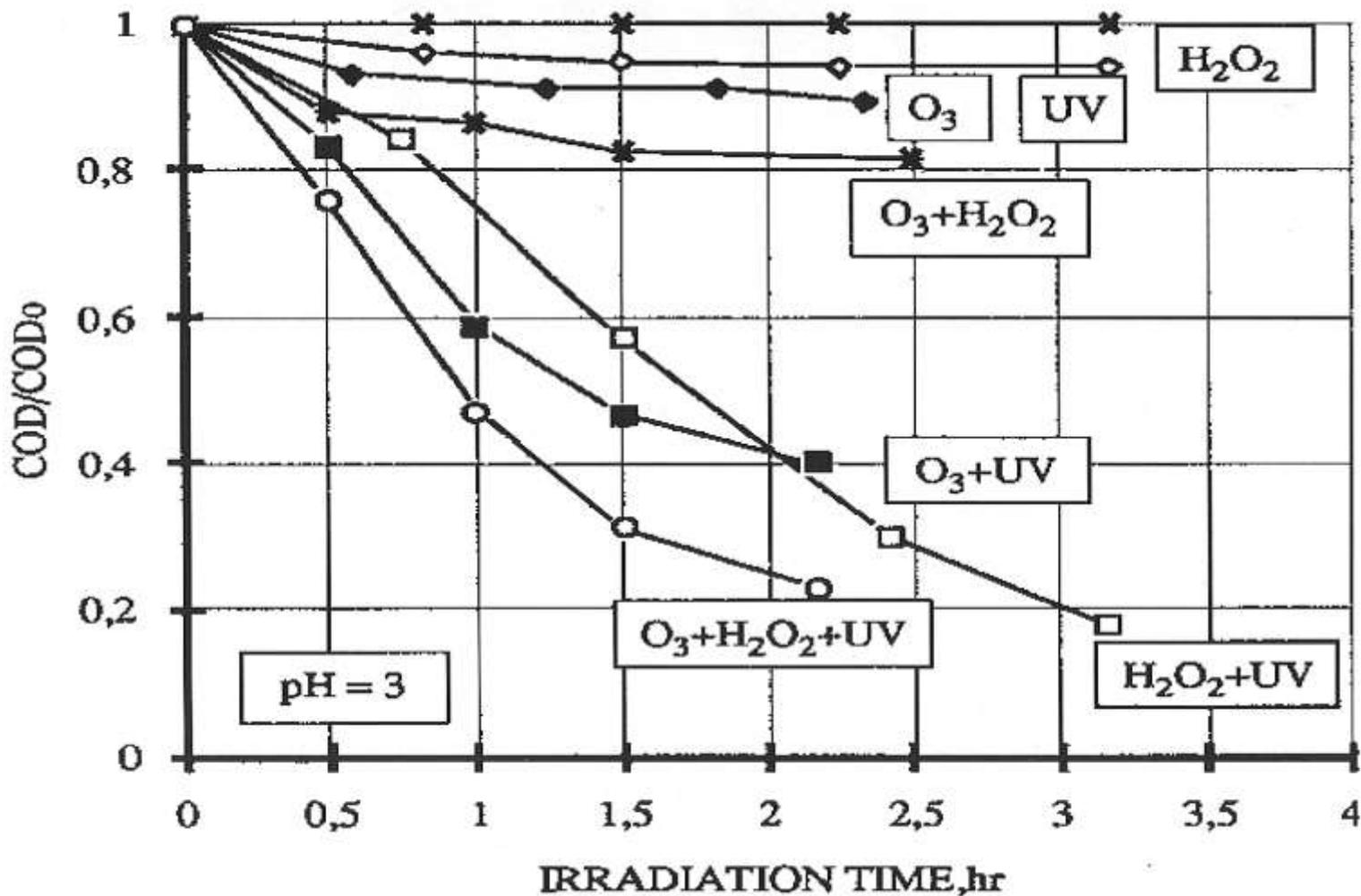
## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

### 2.1 Ozono, Peróxido de hidrogénio

- A radiação ultravioleta (UV) pode ser utilizada para tornar as reacções de oxidação completas, bem como para permitir a destruição oxidativa de compostos imunes ao ozono ou ao peróxido de hidrogénio individualmente
- Muitos contaminantes orgânicos absorvem energia ultravioleta e decompõem-se directamente, devido à fotólise, ou passam a um estado excitado pela radiação UV, e tornam-se mais reactivos na presença dos oxidantes químicos

# Ozono, Peróxido de hidrogénio

## Degradação relativa da CQO Vs tempo de irradiação



# Processos de Oxidação Avançados

## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

### 2.2 Reacção de Fenton, processo Foto-Fenton

- Como o peróxido de hidrogénio não absorve significativamente além de 300 nm, o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por vezes não é adequado para o tratamento de águas residuais com uma elevada absorvância na gama UV (exemplo: águas residuais com coloração elevada) e/ou uma elevada concentração de carbono orgânico total
- A foto-oxidação mediada por quelatos de iões ferrosos e/ou iões férricos parece ser um tratamento alternativo adequado
- Na reacção de Fenton as espécies oxidantes são, novamente, os radicais OH\* formados de acordo com a seguinte reacção:



# Processos de Oxidação Avançados

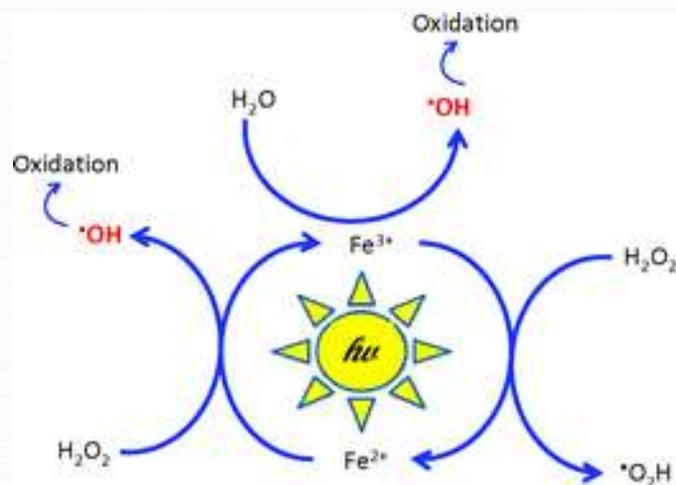
## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

### 2.2 Reacção de Fenton, processo Foto-Fenton

Reacção de Fenton:



Reacção de Foto-Fenton:



# Processos de Oxidação Avançados

## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

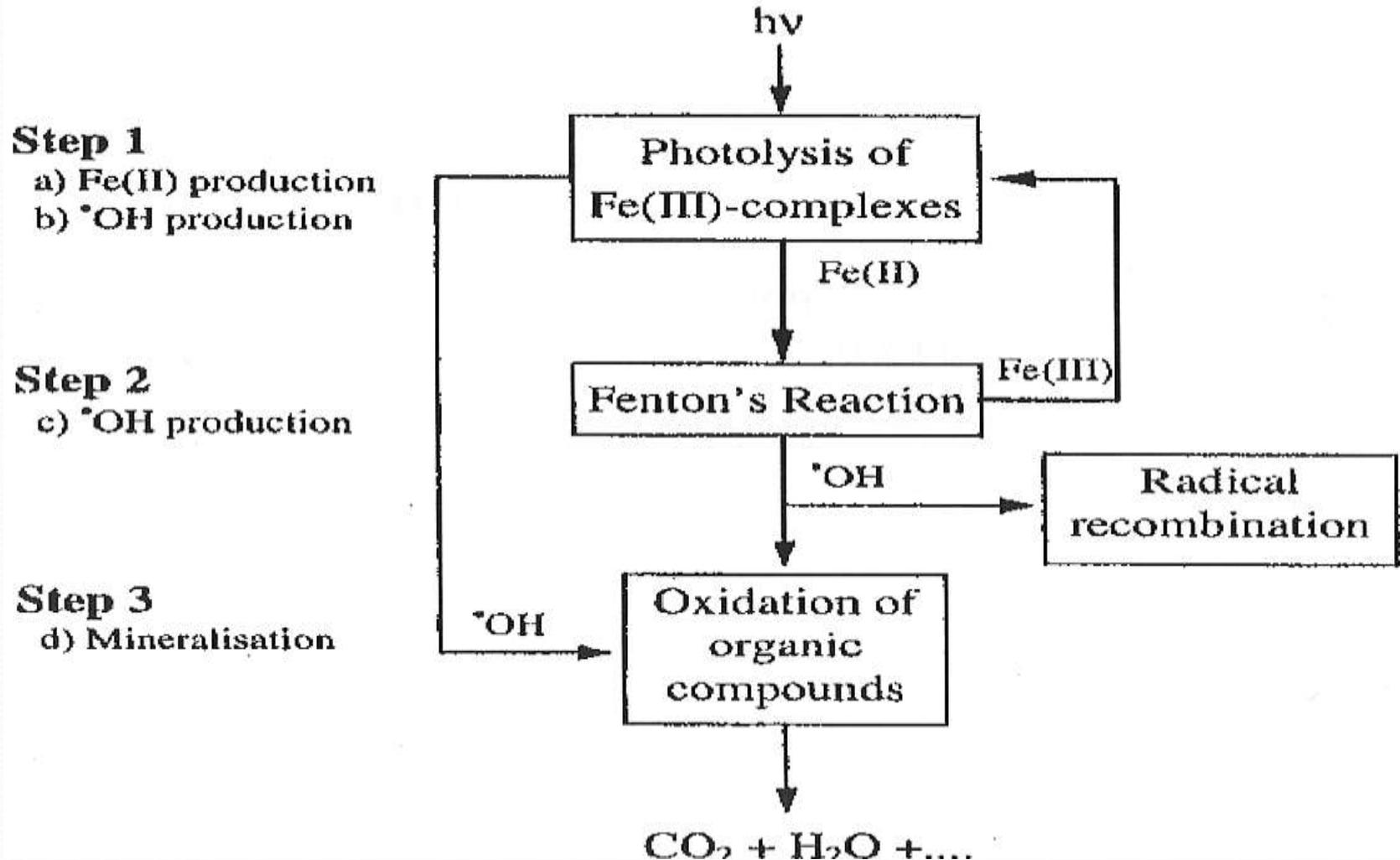
### 2.2 Reacção de Fenton, processo Foto-Fenton

#### Tratamento de efluente da indústria têxtil pelo reagente de Fenton

Corante	Remoção de CQO	Remoção de AOX	Remoção de cor
Drimaren Violet	80%	nd	> 99%
Drimaren Brilliant Red	77%	96%	88%
Drimaren Black	92%	94%	> 99%

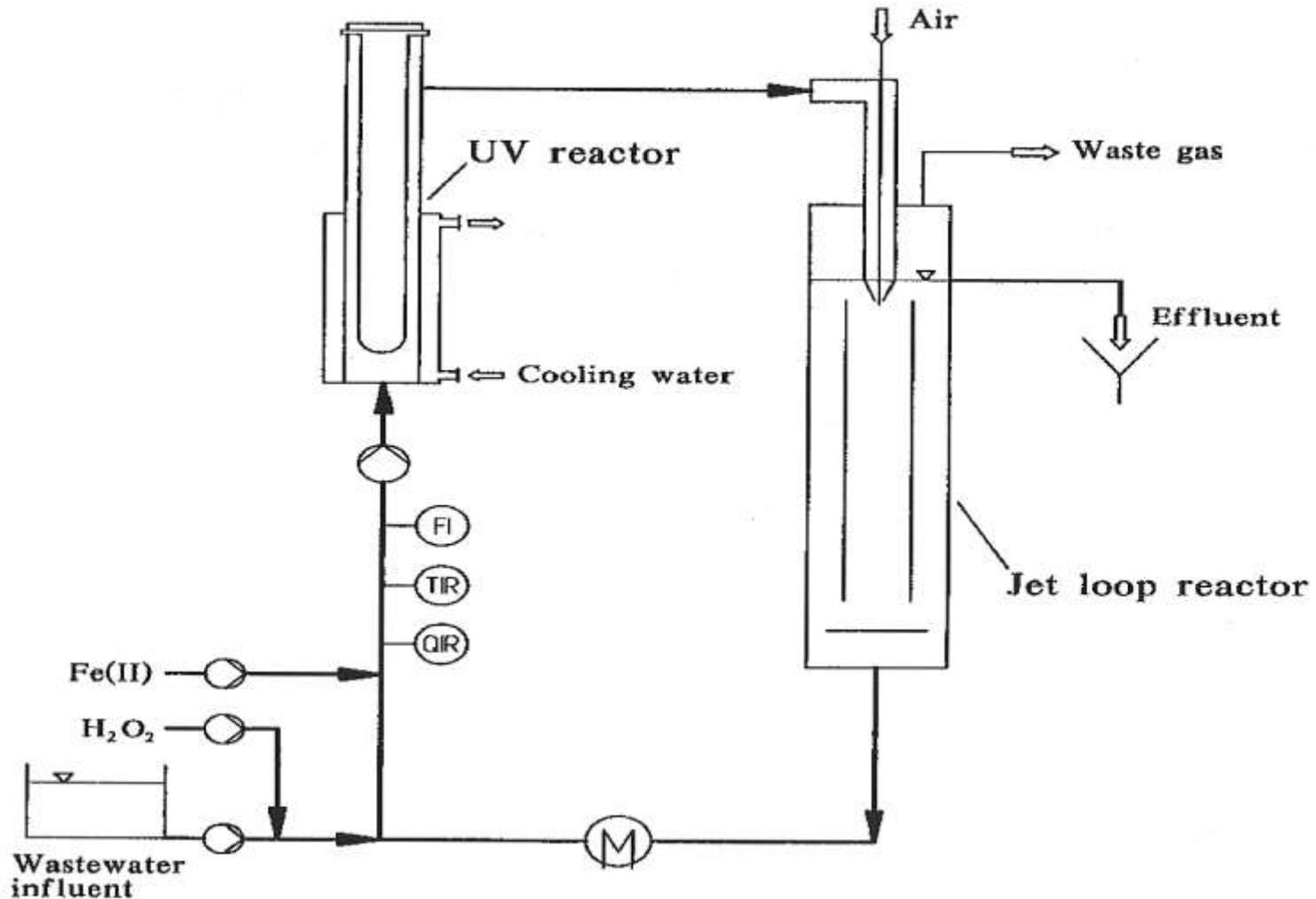
# Reacção de Fenton, processo Foto-Fenton

## Processo de Foto-Fenton

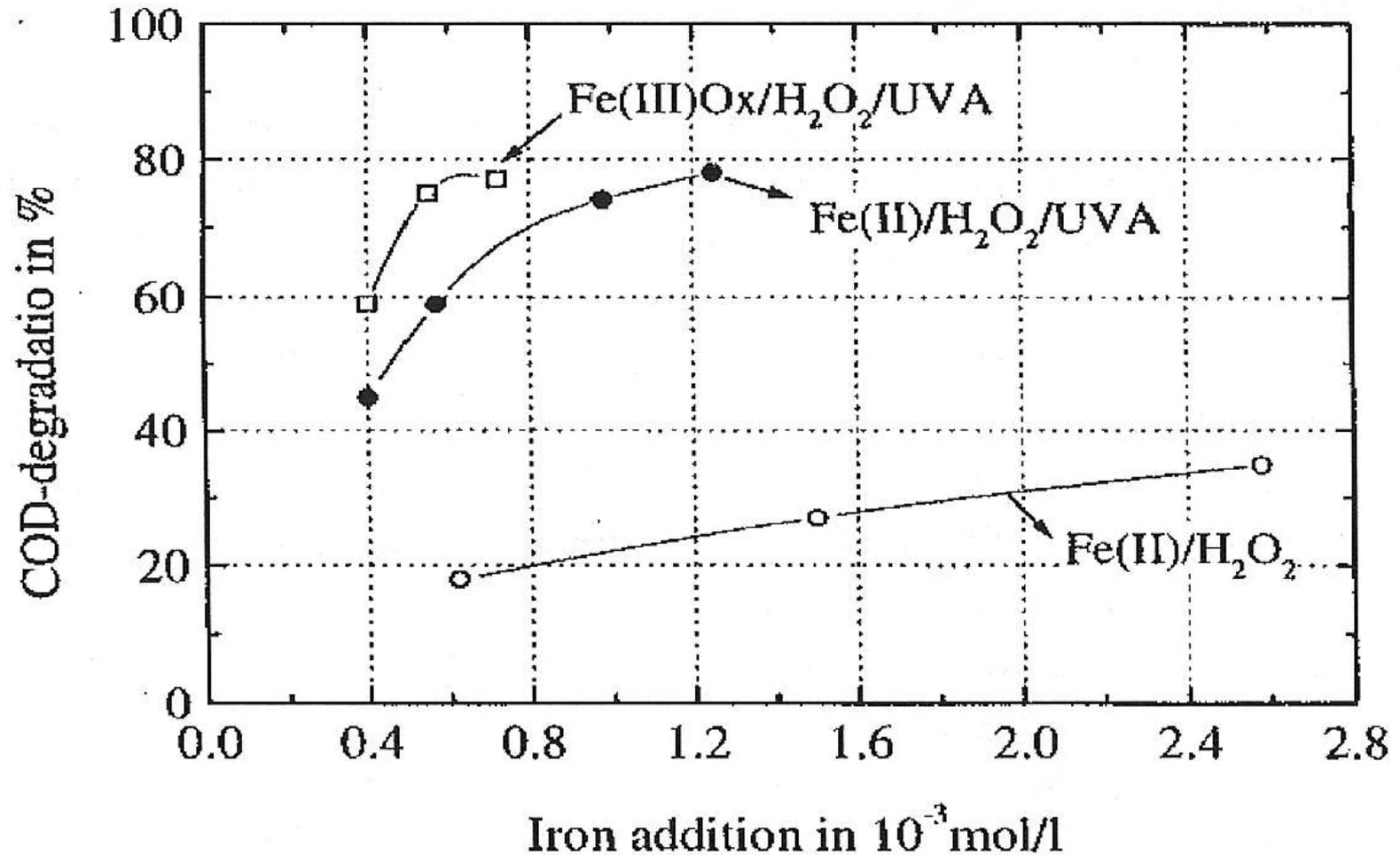


# Reacção de Fenton, processo Foto-Fenton

## Lay-out de uma estação de tratamento



## Degradação da CQO de um lixiviado de um aterro



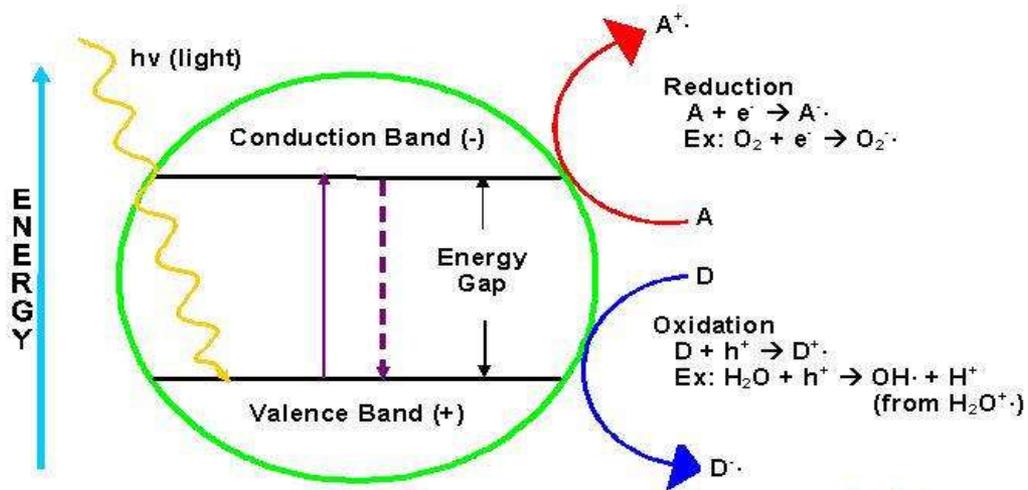
# Processos de Oxidação Avançados

## 2. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

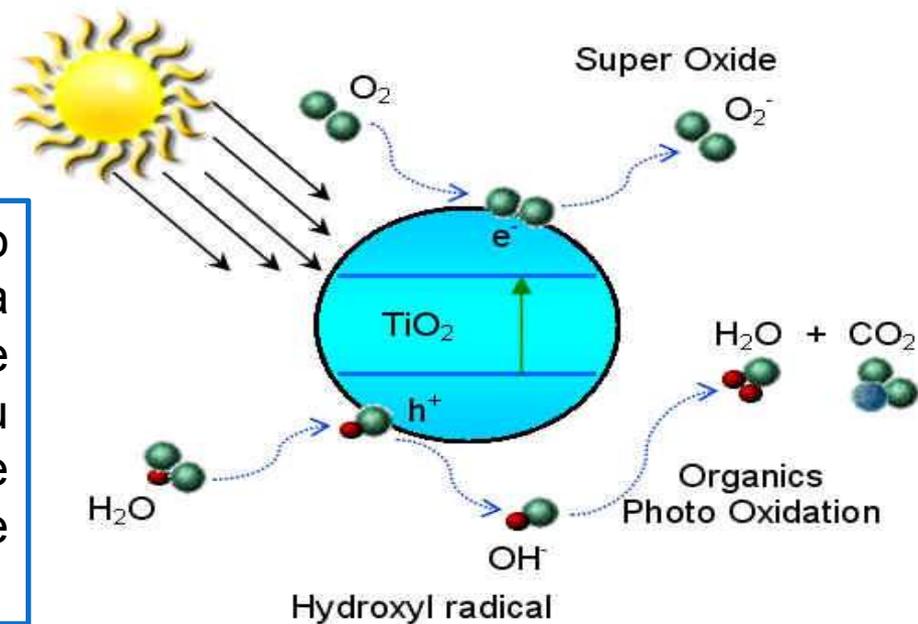
### 2.2 Fotocatálise

- A radiação UV é usada para excitar um **catalisador metálico** no estado sólido, criando cargas positivas e negativas na superfície do catalisador.
- As cargas positivas e negativas promovem reacções redox, como por exemplo, oxidação de compostos orgânicos na solução, através da fotogeração de cargas positivas e da redução dos iões metálicos do oxigénio pela fotogeração de cargas negativas.

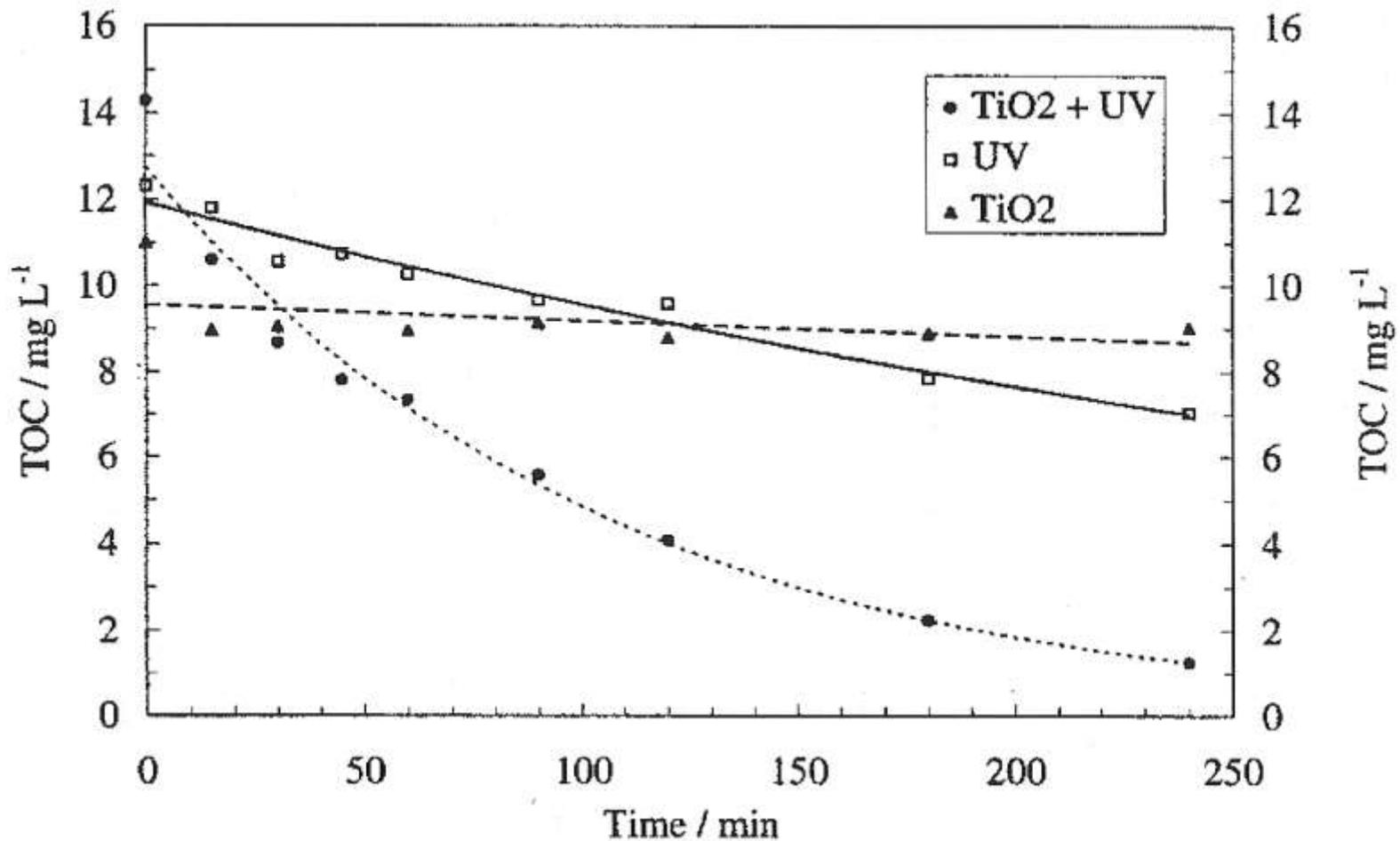
# O processo de fotocatalise



O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é o catalisador recomendado para a fotocatalise, devido à sua estabilidade em diferentes condições, ao seu elevado potencial na produção de radicais e da sua fácil disponibilidade e baixo custo



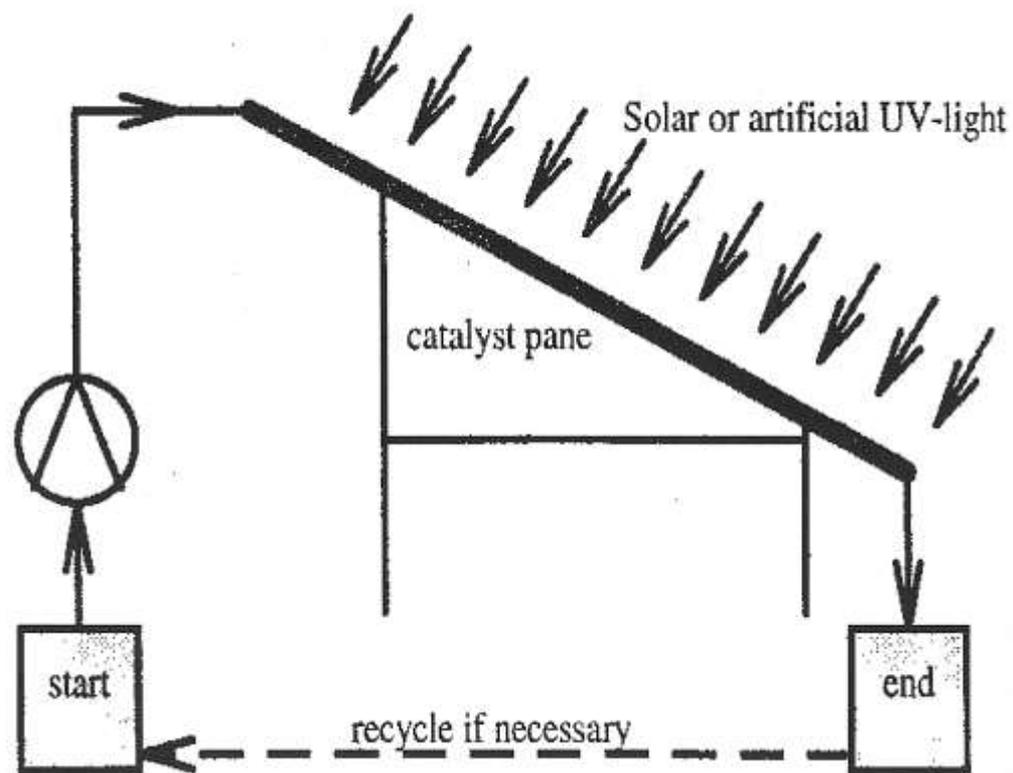
## Redução do COT de efluente doméstico pré-tratado





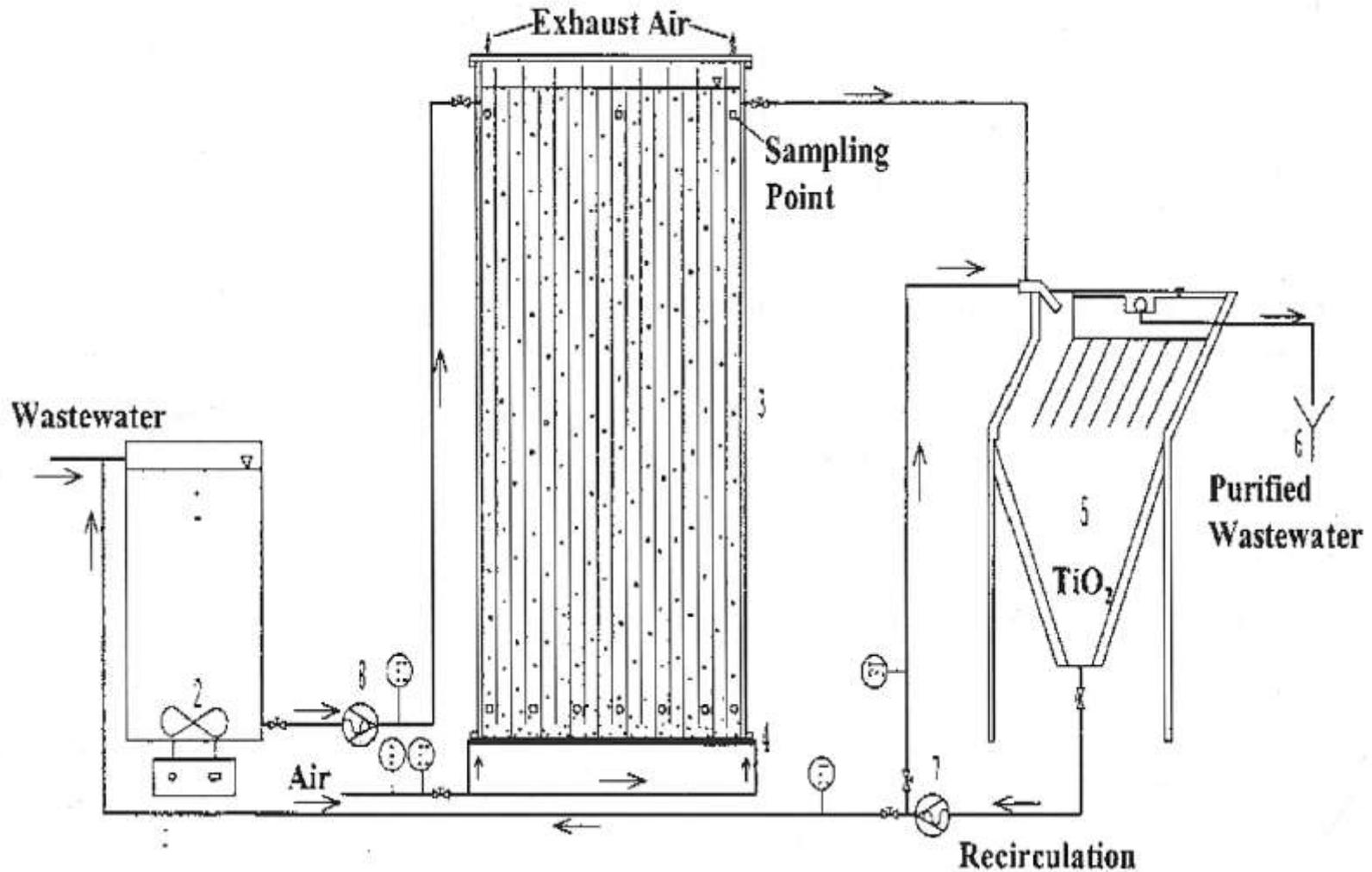
TiO<sub>2</sub> TFFBR. Size: 144 cm×52 cm×10 cm; solution flow rate: 750 ml min<sup>-1</sup>; batch size: 5 l.

## TFFBR (Thin Film Fixed Bed Reactor)



# Fotocatálise

## ACP (Aerated Cascaded Photoreactor)



## Tratamento fotocatalítico de uma água residual

Wastewater	Textile wastewater		Car-wash wastewater	
Photocatalyst	1 gTiO <sub>2</sub> /L (Degussa P 25)		3 g TiO <sub>2</sub> /L (Degussa P 25)	
	artificial	solar	artificial	solar
Irradiation W/m <sup>2</sup>	105.2	23.8	105.2	23.8
Photonic efficiency %	0.64	1.90	0.85	2.03
TOC mg/L				
inlet	36.6	31.9	10.3	11.2
outlet	21.8	22.9	3.0	5.4
COD mg/L				
inlet	115.9	94.8	33.8	36.3
outlet	66.4	69.4	6.7	21.2

# Conclusões

Os processos de oxidação avançada são os mais adequados para destruir solutos orgânicos tóxicos em soluções com baixo teor em sólidos suspensos e baixas concentrações de contaminantes orgânicos.

Os processos de oxidação avançados podem ser usados por si só como tratamento, como pós-tratamento, ou como pré-tratamento, ou, ainda, introduzidos como etapas dos processos convencionais de um sistema integrado de tratamento.

# CONTAMINANTES EMERGENTES

Listam-se, de seguida, as classes de contaminantes emergentes que necessitam de ser estudados com mais urgência devido à escassez de dados ambientais e ecotoxicológicos e às possíveis consequências da sua presença no meio em que se encontram:

- Retardantes da chama bromados;
- Cloroalcanos;
- Pesticidas polares;
- Compostos perfluorados;
- Compostos farmacêuticos;
- Drogas ilícitas e,
- Metabolitos e/ou produtos de degradação das substâncias anteriores.