

Eixo: Gestão Ambiental

Aula 7. Tratamentos avançados – Físico-químicos

SEAMA - IEMA - AGERH - IDAF - BPMA
Lei Estadual n° 4.126/1988



GOVERNO DO ESTADO
DO ESPÍRITO SANTO

Secretaria de Gestão
e Recursos Humanos
Secretaria do Meio Ambiente
e Recursos Hídricos

2024

Conteúdo do treinamento

Apoio

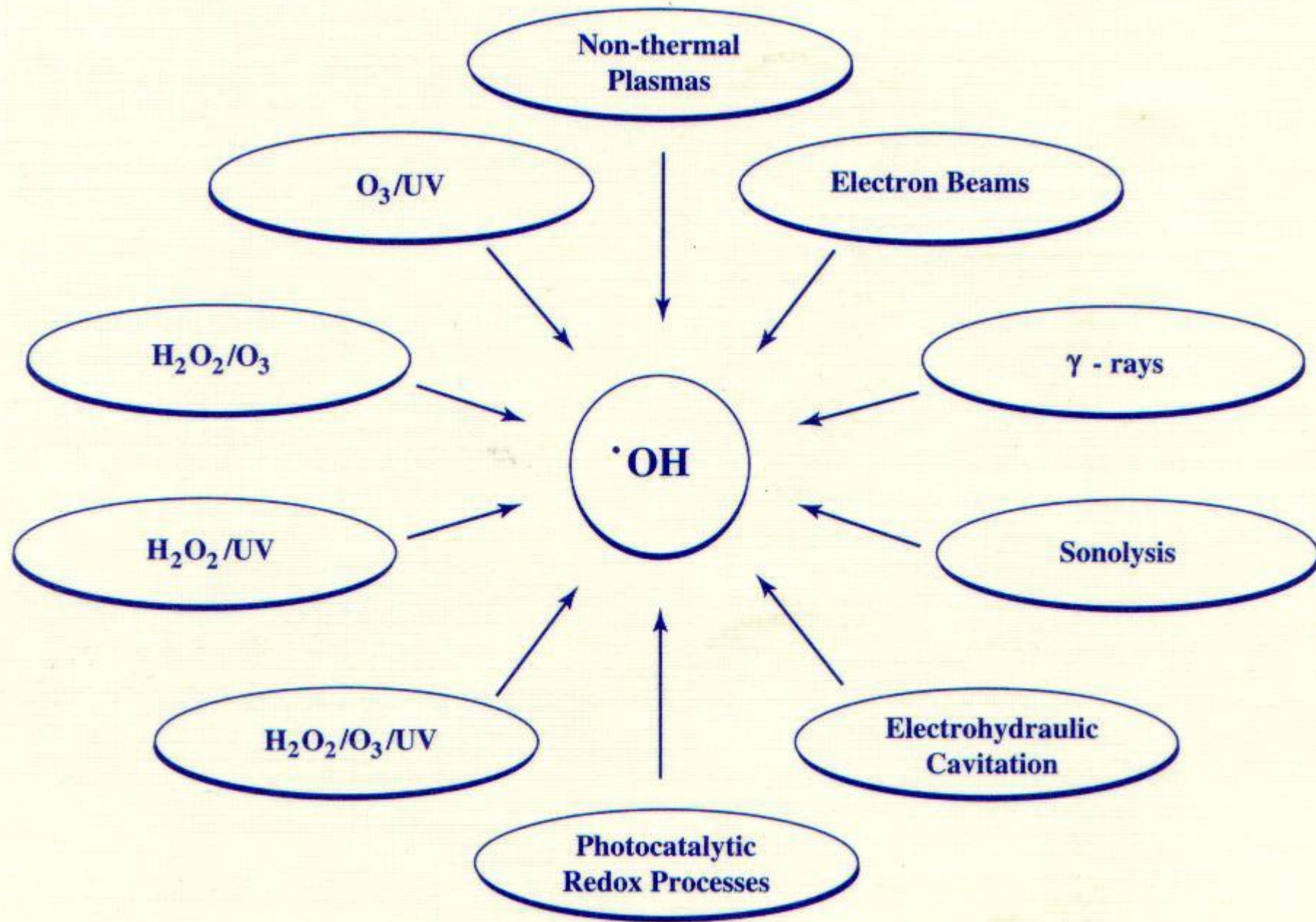


Veremos

Tratamentos avançados

Ozônio e Processos oxidativos
avançados;





7. Ozônio

- O conhecimento do poder oxidativo do ozônio data de praticamente um século.
- A partir daí, várias aplicações da ozonização tem sido desenvolvidas e atualmente, o ozônio vem sendo utilizado também para outros fins, tais como:
 - oxidante no controle da flora e odor;
 - na remoção da cor, ferro e manganês;
 - no auxílio do processo de coagulação/floculação,
 - na oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes e micropoluentes,
 - no aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos,
 - na redução da produção de excesso de lodo biológico, entre outros.

Apoio:



Ozônio

- Qual a vantagem desse processo?



<https://www.zonosistem.com/>

7.1 Ozônio - Geração e Propriedades do Ozônio

- O ozônio é um gás instável, e para ser utilizado em plantas de tratamento de água e efluentes, deve ser gerado in situ para uso imediato. O ozônio pode ser produzido a partir do ar, do oxigênio puro e da água altamente pura.

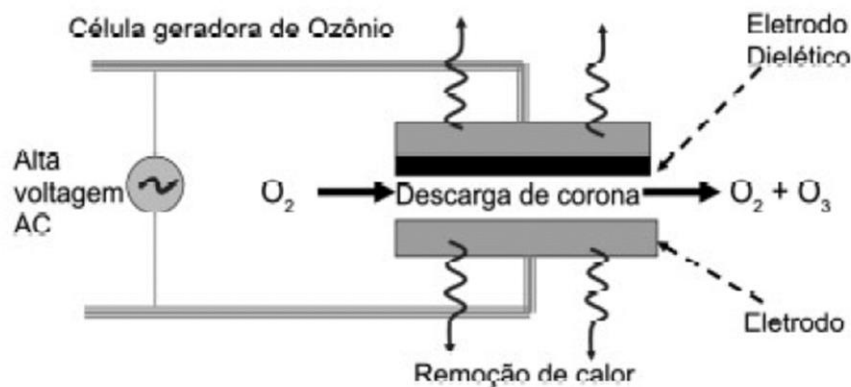


Figura 4.1. Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga por efeito corona.



ZONIC
GERADORES DE OZÔNIO

GERADOR DE OZÔNIO

www.ozonio.com.br

Apoio:

FUNDAGUA
saneamentobasico.com.br



7.1 Ozônio - Geração e Propriedades do Ozônio

- O bom desempenho do processo de ozonização depende também da introdução do ozônio, em fase gás, na água ou água residuária, ou seja, do contato gás/líquido e da transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase líquida.
- Somado a isso, tem-se a instabilidade do ozônio, que em solução aquosa, irá se decompor em outras espécies.
- Assim, o tempo de meia-vida do ozônio na água depende da temperatura, do pH e da qualidade da água e esse valor está na faixa de segundos a minutos (HARRISON, 2000).

Apoio:



7.1 Ozônio - Mecanismo de Reação da Ozonização

- Na ozonização, a oxidação dos compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer, principalmente, pela ação de dois oxidantes:
- O **ozônio molecular (O_3)** e os **radicais $OH\cdot$** .

Quando ocorre cada um?

- O O_3 pode reagir diretamente com um poluente (reação direta) ou pode se decompor em radicais $OH\cdot$ que por sua vez, irão reagir com os poluentes (reação indireta).

Apoio:

7.1 Ozônio - Reação direta

- Quando os metais oxidados são dissolvidos na água, eles são frequentemente hidrolisados formando **precipitados**.
- Por isso que o sucesso do processo é gerar!!!
- E, além de possuir um alto potencial de oxidação, o ozônio possui também a capacidade de difundir através das membranas biológicas, assim, as células de bactérias e vírus são rompidas ou inativadas através da oxidação das cadeias de DNA e RNA, mecanismo este que ocorre na desinfecção com ozônio (HARRISON, 2000).

Apoio:

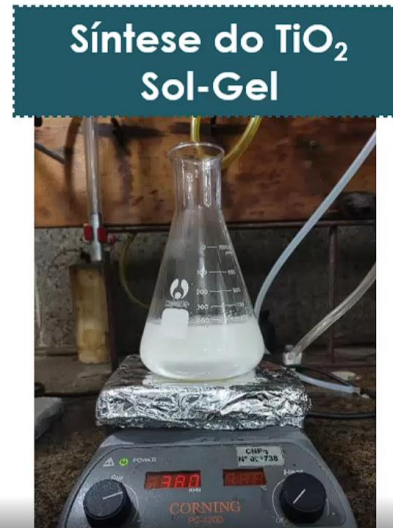
7.1 Ozônio - Reação direta

- O ozônio reage rapidamente com os íons brometo para produzir íons hipobrometo (OBr^-) o qual equilibra rapidamente com a água para produzir ácido hipobromoso (HOBr).
- Fenóis reagem rapidamente com o ozônio (segundos), mas a taxa de reação é dependente do pH.
- Benzeno reage lentamente com o ozônio (dias). Porém, alguns hidrocarbonetos poliaromáticos reagem rapidamente (segundos), mas a taxa de reação pode ser dependente do pH.

Apoio:

7.1 Ozônio - Reação indireta

- Nesse sistema, os radicais $\text{OH}\cdot$ são formados nas etapas de iniciação e propagação dos mecanismos de reação dos processos com o ozônio em presença de $\text{OH}\cdot$, radiação UV, metais de transição (catalisadores) e altos valores de pH, que são os POA.



7.2 Processos oxidativos avançados (POA)

- Os POA geralmente usam uma combinação de agentes oxidantes (H_2O_2 ou O_3), irradiação (UV ou ultra-som) e catalisadores (íons metálicos ou fotocatalisadores), com o objetivo de gerar radicais $\text{OH}^\bullet$.



7.2 Processos oxidativos avançados (POA)

- Os POA que incluem o ozônio são: O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, ozonização em meio alcalino ($O_3 + OH^-$) e ozonização catalítica (O_3 /catalisador).
- Outros POA também bastante investigados são os processos com H_2O_2 , H_2O_2/UV , reativo de Fenton, Foto-Fenton e a fotocatalise com TiO_2 .

Apoio:



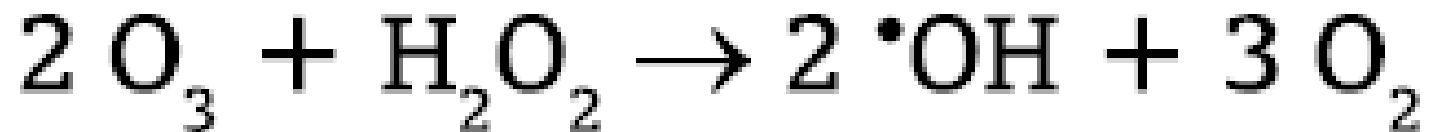
7.2 Processos oxidativos avançados (POA)

- Tanto a ozonização quanto os POA são **considerados tecnologias limpas**, isto porque na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo) (com exceção dos processos Fenton e foto- Fenton, nos quais pode ser ter a formação de grande quantidade de lodo).
- Também não há a transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativo) e os produtos finais da reação são o CO_2 e a H_2O e compostos mais oxidados do que seus precursores.



7.2 Processo O_3/H_2O_2

- A reação global que representa o processo O_3/H_2O_2 , está apresentada na Equação abaixo, onde há a formação dos radicais OH a partir de duas moléculas de ozônio e uma de H_2O_2 .



Apoio:



7.2 Processo O_3 /UV

- O mecanismo de reação que ocorre no processo O_3 /UV é iniciado pela fotólise da molécula de ozônio com a geração de H_2O_2 .



- A partir daí, esse sistema terá três componentes (H_2O_2 , O_3 , UV) que poderão produzir os radicais $OH\cdot$ pelas diferentes reações de iniciação, ou ainda possibilitar três tipos de oxidação direta/fotólise dos poluentes presentes (oxidação direta com o O_3 ou H_2O_2 e fotólise direta).

Apoio:



7.2 Processo O₃ /UV

- Nesse sistema, com a presença do H₂O₂ pode ocorrer também a sua fotólise direta, como apresentado na Equação abaixo. Porém, a taxa de decaimento do ozônio é cerca de 1000 vezes maior do que a do H₂O₂ (GOTTSCHALK et al., 2000).



- Tanto a fotólise do O₃ quanto a do H₂O₂, iniciam o mecanismo de reações radicalares que conduzem a formação dos radicais OH.

Apoio:



7.2 Processo O_3 /UV

- Uma das limitações que todo sistema com radiação UV apresenta é que o meio **não** deverá ser opaco ou conter sólidos em suspensão, uma vez que a transmissão da luz UV no meio é fundamental para a formação de radicais OH e muitos são os efluentes que não atendem a essa especificação.



7.2 Processo $O_3/H_2O_2/UV$

- Em geral, em ambos os processos com O_3 e H_2O_2 a combinação com UV é mais eficiente que apenas a radiação UV ou apenas o oxidante.



- Uma outra variação desses processos é a combinação $O_3/H_2O_2/UV$, a qual gera um ambiente altamente oxidante.

Apoio:



7.2 Processo $O_3/H_2O_2/UV$

- O mecanismo de reação desse processo é o mesmo apresentado anteriormente para o processo O_3/UV .
- Um exemplo de um sistema em escala comercial que utiliza este processo oxidativo para oxidação de compostos orgânicos em água é o sistema U.S. Filter $O_3/H_2O_2/UV$ também conhecido por sistema Ultrox (EPA, 1998) (Atualmente a U.S. Filter pertence a Siemens).

Apoio:



7.2 Processo $O_3/H_2O_2/UV$

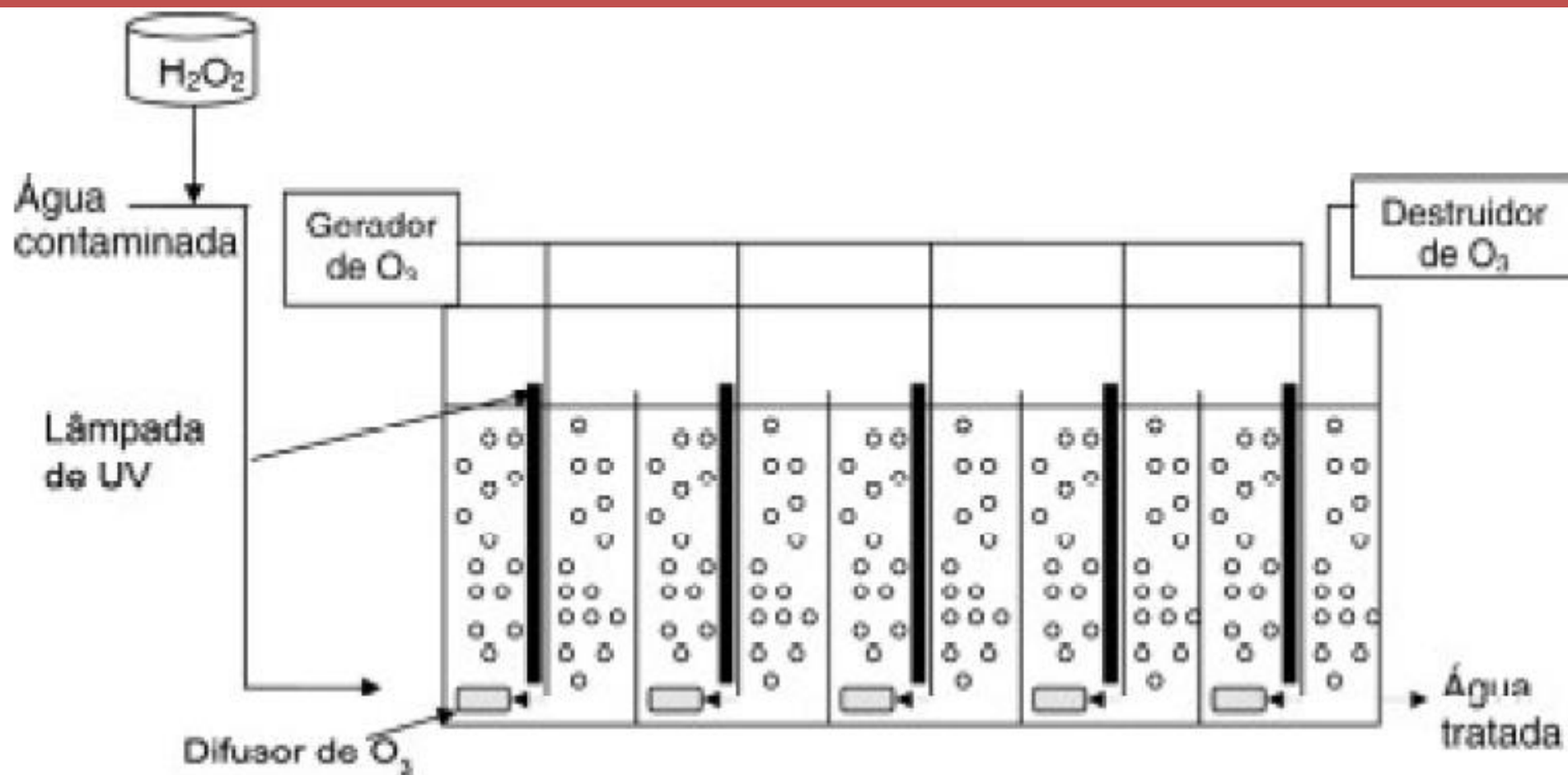


Figura 4.6. Esquema do sistema ULTROX – $O_3/H_2O_2/UV$ (adaptado de EPA, 1998)

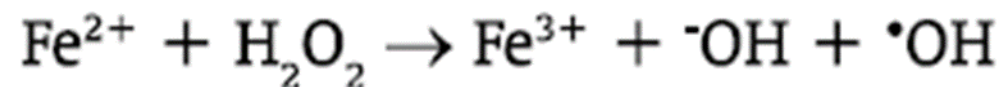
7.2 Reativo de Fenton

- O Reativo de Fenton vem sendo muito estudado nos últimos anos e vem apresentando excelentes perspectivas.
- É um processo muito simples, sendo essa sua principal vantagem.



7.2 Reativo de Fenton

- O processo é realizado com uma mistura de H_2O_2 e íons Fe^{2+} que catalisam a reação, combinação essa que resulta comprovadamente em um forte oxidante em pH ácido (3 — 5).
- A equação abaixo mostra como o radical $\text{OH}\cdot$ é gerado.



Apoio:



7.2 Reativo de Fenton

- Para que o Reativo de Fenton alcance bons rendimentos na remoção de poluentes, é necessário que algumas condições ótimas sejam atendidas. O pH afeta significativamente a degradação dos poluentes por esse processo, na maioria dos casos, a literatura indica como **pH ótimo em torno de 3**.

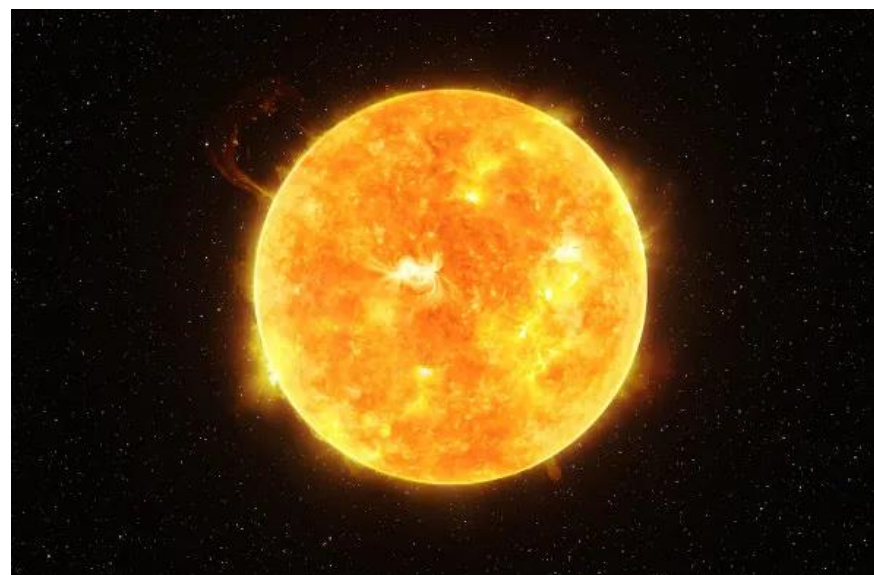
<https://www.youtube.com/watch?v=f1AF6yA3AzQ>

Apoio:



7.2 Reativo de Foto-Fenton

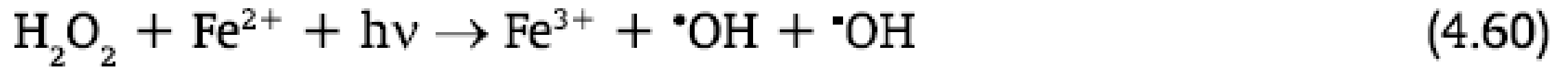
- Para um aumento na mineralização das substâncias orgânicas pelo processo Fenton pode ser alcançada com a combinação das reações $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, com radiação UV/Visível, processo conhecido como Foto-Fenton, as reações que ocorrem nesse processo são apresentadas a seguir.



Apoio:



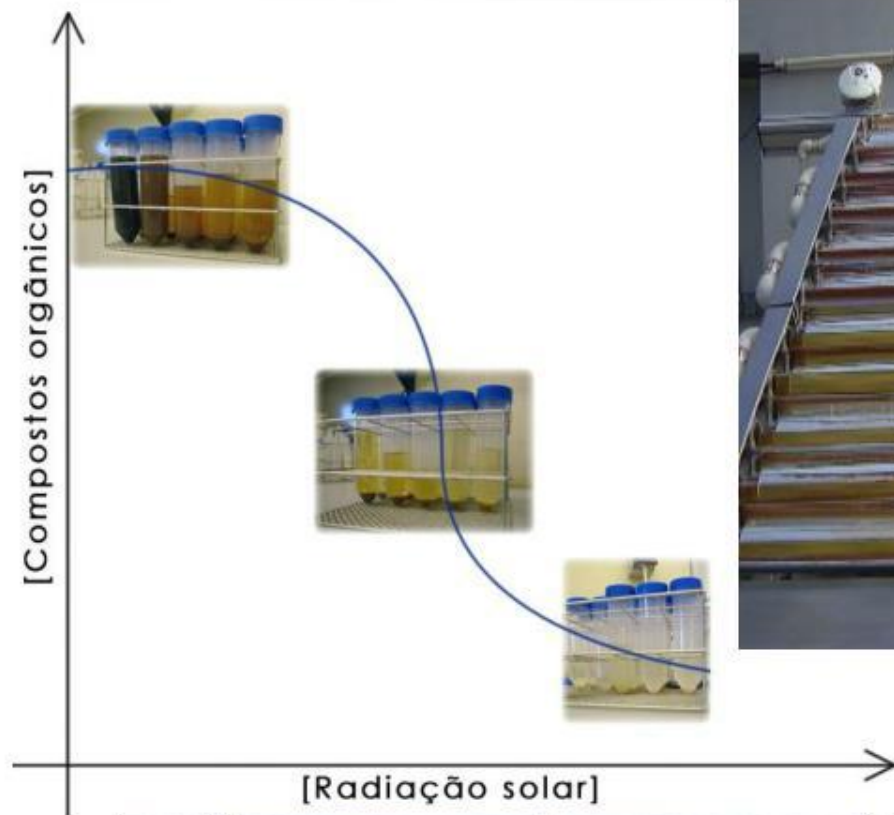
7.2 Reativo de Foto-Fenton



Apoio:



TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE UM ATERRO SANITÁRIO PELA REACÇÃO FOTO-FENTON

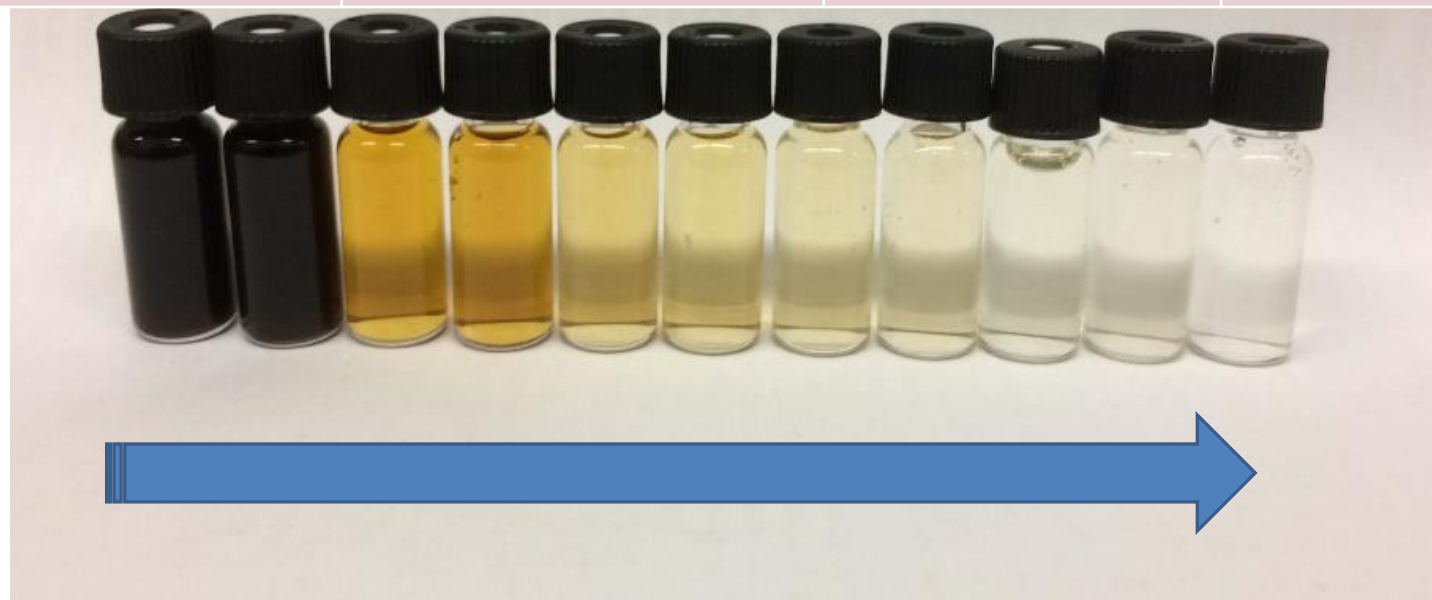


LIXIVIADO APÓS UM DIA DE EXPOSIÇÃO SOLAR



radiação
entre

Característica	Esgoto Doméstico Jordão, 2014	Frigorífico (Vidal, 2018)	Aterro Sanitário (Webler, 2018)
DBO _{5,20} (mg.L ⁻¹)	110-400	1300-7300	31500
DQO (mg.L ⁻¹)	250-1000	600-5450	54310
Carbono orgânico ((mg.L ⁻¹))	80-290		17520
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	20-85	400	16140
Fósforo (mg.L ⁻¹)	4-15	9-71	59
Cloreto (mg.L ⁻¹)	30-100	N.d	1345
Óleos e graxas	50-150	40-2900	N.d



Apoio:

7.3 Aplicações dos POAs

- Tratamento de Águas Residuais Industriais:
- **Indústrias Químicas:** Remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes como fenóis, pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos.
- **Indústrias Têxteis:** Degradação de corantes e substâncias químicas utilizadas no processo de tingimento.
- **Indústrias Farmacêuticas:** Eliminação de resíduos de medicamentos e produtos intermediários de síntese.

Apoio:



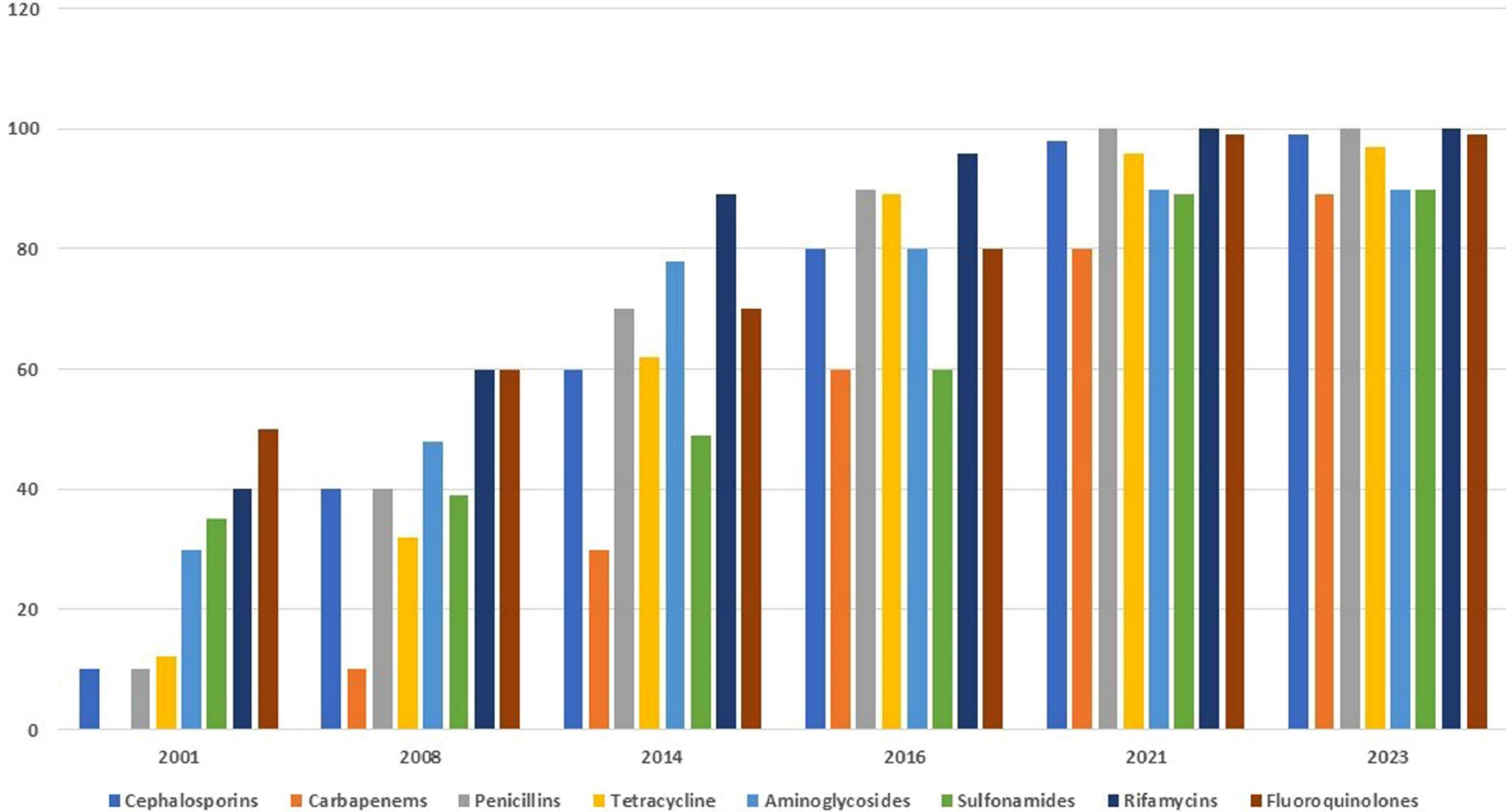
7.3 Aplicações dos POAs

- **Tratamento de Esgotos Municipais:**
 - **Desinfecção:** POA são utilizados para eliminar patógenos resistentes, como vírus e protozoários, complementando ou substituindo a cloração.
 - **Redução de Poluentes Orgânicos:** Melhoria da qualidade do efluente através da degradação de matéria orgânica persistente e redução da DQO e DBO.

Apoio:



Antibiotic Resistancr percentage



Year

7.3 Aplicações dos POAs

- **Remoção de Contaminantes Emergentes:**
- **Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PPCPs):** Degradação de substâncias como antibióticos, hormônios e cosméticos, que podem passar despercebidos em tratamentos convencionais.
- **Micropoluentes:** Tratamento de poluentes em concentrações muito baixas que podem ter efeitos adversos no meio ambiente e na saúde humana.

Apoio:





7.3 Aplicações dos POAs

- **Tratamento de Água Potável:**
- **Desinfecção:** POA são utilizados para desinfecção sem a formação de subprodutos nocivos, como ocorre na cloração.
- **Oxidação de Contaminantes:** Remoção de compostos orgânicos e inorgânicos que podem causar sabor, odor e problemas de saúde.

Apoio:



7.3 Aplicações dos POAs

- **Reutilização de Águas Residuais:**
- **Reciclagem de Água:** POA são empregados para tratar águas residuais com o objetivo de reutilização em processos industriais ou agrícolas.
- **Sistemas de Reuso Potável:** Tratamento avançado de esgoto para produção de água potável, especialmente em regiões com escassez hídrica.

Apoio:



“O desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades.”

Gro Harlem Brundtland, ex-primeira-ministra da Noruega e líder internacional em desenvolvimento sustentável.

➤ Muito obrigado