

5

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H_2O_2 ou O_3 são, geralmente, termodinamicamente espontâneas. Entretanto, são cineticamente lentas. Na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxil, $\bullet OH$, podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (DEZOTTI, 1998).

Apesar de serem importantes ferramentas do ponto de vista ambiental, poucos processos oxidativos avançados têm sido pesquisados a fundo em escala industrial. Ainda existem muitas incertezas sobre o mecanismo químico exato, custo e viabilidade dos equipamentos e do processo. No entanto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na tentativa de elucidar não só os mecanismos das reações, como também a eficiência comparativa dos diferentes processos oxidativos avançados e seu modelamento matemático (YOUNG e JORDAN, 1995).

Existem muitos métodos disponíveis para geração de radicais livres $\bullet OH$. Estes podem ser não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta) e fotoquímicos (absorvem luz UV) (MUNTER, 2001).

Dentre os métodos fotoquímicos, existem duas estratégias para geração de radicais $\bullet\text{OH}$:

- **Fotólise homogênea:** Soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 ou uma combinação dos dois são submetidos a luz ultravioleta.
- **Fotólise heterogênea:** partículas coloidais de semicondutor, como o TiO_2 , absorvem a luz ultravioleta gerando o radical $\bullet\text{OH}$ na interface partícula/solução. Neste caso, a fotoexcitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como fotoreceptor.

Os radicais hidroxil não são as únicas espécies de interesse no tratamento fotoassistido de poluentes. Outras espécies como e^-_{aq} , O_2^- e $\text{HO}_2\bullet$ também podem ser geradas durante os processos fotolíticos e reagir com os poluentes (DEZOTTI, 1998).

A **Tabela 5.1** lista os potenciais de redução. Observa-se que o radical $\bullet\text{OH}$ é um forte oxidante, perdendo para o fluoreto, superando o permanganato, o Cr (VI), o O_3 e H_2O_2 . Por outro lado, e^-_{aq} é um redutor forte. Os radicais O_2^- e $\text{HO}_2\bullet$ também são agentes redutores (LIMA, 1998).

Em uma primeira geração, estes sistemas utilizavam lâmpadas de mercúrio de baixa pressão e potência. No entanto, o desenvolvimento de lâmpadas com intensidade extra alta propiciou o projeto de sistemas mais compactos e reduziu o custo do tratamento (DEZOTTI, 1998). Alguns tipos de lâmpadas, com luz de intensidade significativa, na faixa de comprimento de onda de 200 a 300 nm, já foram desenvolvidos como:

- Lâmpadas de pressão de vapor de mercúrio de baixa pressão;
- Lâmpadas de pressão de vapor de mercúrio de média pressão;
- Lâmpadas de xenônio
- Lasers (ex. KrCl) (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997)

Tabela 5.1 – Potenciais-padrão de redução de várias substâncias (LIMA, 1998; RAJESHWAR e IBANEZ,1997)

	Potencial-padrão de redução (V)
Flúor, F ₂	+3,06
OH•	+2,77
Oxigênio nascente, O	+2,42
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Permanganato, MnO ₄ ⁻	+1,67
Hipoclorito, ClO ₄ ⁻	+1,43
Cloro, Cl ₂	+1,36
Cr (VI)	+1,33
Oxigênio, O ₂	+1,23
•HO ₂	-0,30
•O ₂ ⁻	-0,33
e _{hid}	-2,90

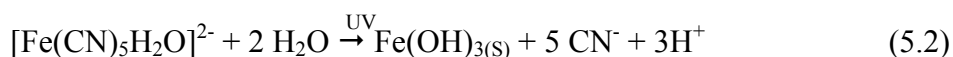
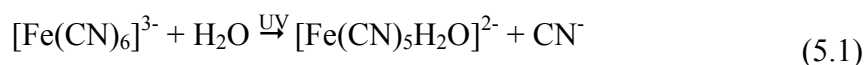
5.1

Fotodissociação direta

Em meados dos anos 70, a oxidação com radiação UV foi usada com sucesso para tratar águas subterrâneas contaminadas com complexos clorados. Esse sucesso tecnológico impulsionou várias empresas a entrarem no mercado, particularmente, no tratamento de águas contaminadas com cianeto provenientes da indústria galvânica. No entanto, muitos problemas surgiram em função da inexperiência em relação à tecnologia do reator, principalmente, deposição nas lâmpadas, reações incompletas e corrosão nos sistemas.

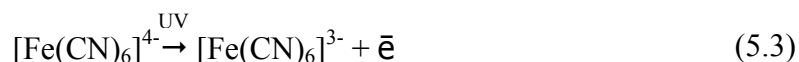
A fotólise pode promover reações de oxidação/redução se a energia eletromagnética fornecida for equivalente à energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado. As reações fotolíticas podem ser induzidas diretamente se os compostos absorventes forem as espécies a serem degradadas ou indiretamente se os compostos absorventes estiverem disponíveis para transferir a energia de um fóton para as espécies a serem remediadas (YOUNG e JORDAN, 1995).

A fotólise direta não é aplicável a cianetos livres, mas pode ser aplicada para alguns WAD's e SAD's, particularmente aos complexos hexacianoferrato (II) e (III), através da reação:

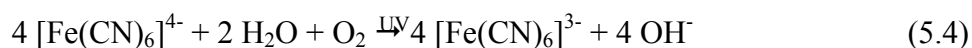


Estas reações são reversíveis. Entretanto, o hidróxido férrico pode reagir ainda com o cianeto livre e o ferricianeto para formar o precipitado de azul da Prússia (YOUNG e JORDAN, 1995).

O ferricianeto também pode ser produzido através da fotólise direta do ferrocianeto:



Ou através da fotólise homogênea do ferrocianeto com oxigênio (YOUNG e JORDAN, 1995):



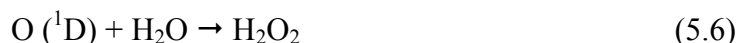
Poucas aplicações de fotólise direta foram aceitas. A transmissividade ótica da maioria dos efluentes é baixa, principalmente se sólidos estiverem presentes. Outro problema está associado com a tecnologia das lâmpadas. Lâmpadas de alta eficiência

que fornecem fótons de alta energia e taxas rápidas ainda não estão disponíveis (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

5.2

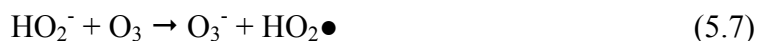
Sistema Ozônio/Ultravioleta

O sistema O₃/UV baseia-se no fato do O₃ absorver luz ultravioleta, sofrendo fotólise e se convertendo a H₂O₂:



Onde o (¹D) denota átomos de oxigênio singletes. Por se tratarem de átomos altamente reativos, eles reagem com a água produzindo H₂O₂ (MUNTER, 2001).

Os radicais hidroxil são subsequentelemente formados pela reação (3.18), ou pela reação do ozônio com a base conjugada do H₂O₂ (DEZOTTI, 1998).



Esta tecnologia foi aplicada pela primeira vez na década de 70 para o tratamento de efluentes cianetados (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). Hoje, assim como o sistema H₂O₂/UV, este sistema tem uma larga aplicação para degradação de compostos orgânicos. Entretanto, a baixa solubilidade do ozônio em água e sua baixa seletividade limitam a aplicação deste método (DEZOTTI, 1998).

A combinação do sistema com peróxido de hidrogênio aumenta a fração de ozônio disponível e, conseqüentemente, a taxa de geração de radicais hidroxil. As

aplicações comerciais desta técnica vêm aumentando, competindo com o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Como o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ envolve muitos mecanismos para geração de radicais oxidantes, ele parece ser superior aos outros sistemas em se tratando de efluentes muito complexos. Este sistema é pouco afetado pela turbidez ou presença de cor no efluente e pode ser aplicado em uma larga faixa de pH, diferentemente do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Entretanto, em casos em que o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é suficiente para atingir a oxidação desejada, este pode ser mais econômico do que a aplicação de ozônio (VENKATADRI e PETERS, 1993).

5.3

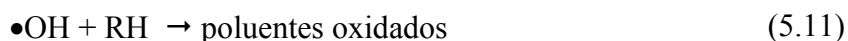
Reagente de Fenton

O reagente de Fenton é uma mistura de H_2O_2 e íons ferrosos. Esta combinação resulta comprovadamente em um forte oxidante em pH ácido e gera radicais livres de acordo com a reação:



Os radicais hidroxil podem ser gerados por pequenas quantidades de ferro ou outros metais de transição.

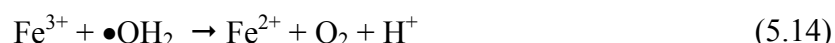
Na presença de substratos, como poluentes orgânicos (RH) de um efluente, os radicais hidroxil gerados são capazes de detoxificá-lo por via oxidativa (DEZOTTI, 1998, VENKATADRI e PETERS, 1993):



Os radicais também podem reagir com o Fe^{2+} produzindo Fe^{3+} (DEZOTTI, 1998):



A decomposição do H_2O_2 é catalisada por íons férricos:



A oxidação pode não levar à mineralização total do poluente. O material é, inicialmente, transformado em alguns produtos intermediários que são resistentes à oxidação. Isto se deve à complexação destes intermediários com o Fe (II) e as diversas reações competitivas do radical $\bullet\text{OH}$ que pode reagir com o Fe (II) produzindo Fe (III), conforme indicado na reação (5.12) (DEZOTTI, 1998).

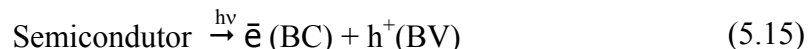
A mineralização das substâncias orgânicas pode ser conseguida com a combinação do sistema Fe (II)/Fe (III)/ H_2O_2 e luz UV/visível. Esta é a chamada de reação de *foto-fenton*. Bons resultados foram observados com este processo para degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e hidrocarbonetos halogenados (DEZOTTI, 1998).

5.4

Fotocatálise com dióxido de titânio (TiO_2)

A fotocatalise é um processo que vem apresentando excelentes resultados. A degradação fotocatalisada é conseguida com o auxílio de um fotocalisador, no caso um semicondutor, e envolve a fotoexcitação dessas partículas de semicondutor por radiação UV fazendo com que um elétron da banda de valência (BV) seja transferido

para a banda de condução (BC) resultando na criação de vacâncias (h^+) na banda de valência e elétrons na banda de condução. Isto pode ser observado na reação:



O par elétron - vacância formado na superfície do catalisador e o oxigênio dissolvido na solução podem iniciar um processo de oxidação das substâncias presentes em solução (mineralização). Três reações possíveis são propostas:

- a) A matéria orgânica é diretamente oxidada pelas vacâncias (h^+)(BV) formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio;



- b) Água é oxidada a radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) pela vacância (h^+);

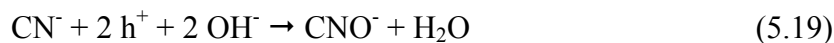


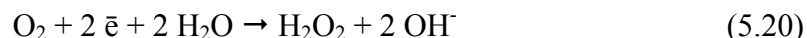
- c) O oxigênio é reduzido pelo \bar{e} (BC) e o ânion superóxido formado inicia o processo;



Muitos compostos têm sido oxidados usando reações fotocatalisadas com semicondutores como fenóis, PCBs, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas clorados, compostos orgânicos contendo enxofre, dioxinas, hidrocarbonetos, entre os vários escritos na literatura.

Esta técnica foi aplicada para efluentes alcalinos contendo cianeto utilizando em radiação solar e soluções aeradas por HAGER e PETERSON (1993). O mecanismo proposto para a oxidação do cianeto pelas vacâncias de h^+ e \bar{e} para redução do oxigênio pelos elétrons está de acordo com as seguintes reações:





Neste caso, após a subsequente oxidação do íon cianato, não foi detectada a presença de amônia, apenas dos íons NO_2^- e NO_3^- . Também foi constatado que a fotocatalise é independente da concentração inicial do cianeto e da quantidade de catalisador adicionado.

Um ponto interessante deste trabalho é o tipo de reator usado. Os autores empregaram um fotorreator contínuo em recirculação com um tanque cuja função é aerar a solução e coletar amostras para análise. O fotorreator consistia de seis coletores parabólicos com superfícies refletoras de alumínio e tempos de residência médios de 108 segundos. Entretanto, após 20 minutos de operação, o material que se depositava nas paredes do reator tinha que ser removido.

Empregando a mesma técnica, RADER *et al* (1995) conseguiram diminuir a concentração de CN^- para valores de concentração abaixo do limite de detecção ($7,7 \times 10^{-5}$ mM). A solução com pH 11,0 e concentração inicial de cianeto igual a 1,85 mM, foi irradiada por 3 dias (72 horas) com radiação solar.

5.5

Sistema H_2O_2 / UV

Este sistema se baseia no fato do H_2O_2 absorver radiação ultravioleta e se dissociar formando radicais $\bullet\text{OH}$, altamente reativos como já foi visto no item 3.2.1. O item 3.4 mostrou os aspectos fotoquímicos que estão associados aos processos oxidativos avançados. Além destes aspectos, outros fatores devem ser considerados para garantir a aplicabilidade do sistema H_2O_2 /UV.

5.5.1

Considerações de projeto de implantação do sistema H₂O₂/UV

5.5.1.1

Parâmetros interferentes

Vários parâmetros do processo podem afetar a eficiência do processo. Os efeitos destes parâmetros são específicos do efluente ou variam de um sistema de oxidação para outro. As condições ótimas de operação devem ser determinadas individualmente para cada sistema através de estudos de tratabilidade e/ou testes em bancada (<http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>).

Em geral, os parâmetros de processo podem ser agrupados nas seguintes categorias:

- Características do efluente;
- Condições operacionais;
- Necessidades de manutenção;
- Objetivos do tratamento.

Característica do efluente

Inclui parâmetros tais como:

- pH;
- fundo de absorvância de UV;
- estrutura química e concentração dos contaminantes;
- sequestradores de radicais livres;

- cor;
- turbidez (<http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>, acessado em 15 de outubro de 2003).

pH do efluente

O pH do efluente é um dos parâmetros mais importantes para o sucesso do tratamento, principalmente devido a fatores relacionados à química do peróxido de hidrogênio. Quando a solução de substrato com oxidante está na faixa de pH entre 11 e 12, a taxa de decomposição do peróxido em H₂O e O₂ é máxima. A taxa de fotólise do H₂O₂ também parece ser influenciada pelo pH, sendo mais efetiva em pH alcalino. Para ANDREOZZI (2003) e CISNEROS (2002) isto pode ser atribuído a formação do ânion HO₂⁻ que apresenta maior coeficiente de absorção molar (240 M⁻¹.cm⁻¹ em 254 nm) do que o próprio peróxido (18,6 M⁻¹.cm⁻¹ no mesmo comprimento de onda). Ademais, o pH do efluente controla o equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e ácido carbônico. Este equilíbrio é importante para a eficiência do tratamento, pois os íons carbonatos e bicarbonatos são sequestradores de radicais hidroxil. A diminuição do pH para uma faixa de 4 a 6, desloca o equilíbrio para a formação de ácido carbônico e a conseqüente redução da concentração de carbonatos e bicarbonatos. Entretanto, em alguns casos, o ajuste do pH pode ser muito caro (<http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>, acessado em 15 de outubro de 2003).

Quando metais estão presentes, o ajuste apropriado do pH torna-se crítico. Dependendo dos metais presentes, o ajuste de pH pode formar hidróxidos de metais solúveis ou insolúveis, os quais podem exigir equipamento adicional para remoção de sólidos do reator.

Absorvância de UV de fundo

A absorvância de UV de fundo é uma medida da translucência do efluente na faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm. Esta é uma característica crítica, pois quanto menor a absorção de fundo, menor a potência de radiação de UV necessária.

Estrutura química dos contaminantes orgânicos

Alguns contaminantes são facilmente oxidados, outros são refratários ao tratamento e se tornam mais difíceis de remover. Este fato caracteriza a estrutura química do contaminante como um parâmetro decisivo para a eficiência do tratamento.

Os compostos orgânicos com ligações duplas (compostos insaturados como alifáticos e aromáticos) apresentam constantes de velocidade altas para a reação com o $\bullet\text{OH}$.

Compostos orgânicos saturados (ou seja, compostos orgânicos com uma ligação simples) como dicloroetano, tricloroetano e clorofórmio, possuem menores constantes de velocidade para a reação com o $\bullet\text{OH}$, por serem mais difíceis de destruir. No entanto a fotólise direta ataca estes compostos, sendo especialmente importante pois diminui o tempo de residência, a dose de UV e a possibilidade de usar catalisador.

Concentração

As concentrações dos contaminantes geralmente afetam a potência da radiação (em kW) do tratamento e a eficiência. Isto porque concentrações mais altas exigem maior potência da lâmpada UV e maior dosagem de oxidante e/ou um tempo de retenção maior. Assim, dependendo da complexidade do composto orgânico, a concentração inicial vai afetar a eficiência do tratamento.

Seqüestradores de radicais livres

São espécies que consomem os radicais livres ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OH}_2$, O_2^-) resultando em desperdício de energia do sistema. Os seqüestradores mais comuns são: material húmico, íons cloreto, íons carbonato e bicarbonato, nitritos, sulfitos, sulfetos, brometos, cianetos, grupos alquila e álcoois terciários.

Instabilidade da solução

Em alguns efluentes, uma pequena mudança no pH, temperatura ou potencial redox pode acarretar a precipitação de compostos químicos inorgânicos de cálcio, ferro, ou manganês. Os precipitados podem cobrir o tubo de quartzo do sistema UV/H₂O₂ diminuindo a transmitância e a eficiência do sistema.

Cor

Compostos orgânicos, como substâncias tânicas e ácidos húmicos, geram cor e podem absorver radiação UV, reduzindo a quantidade de UV disponível para reações de oxidação. O tratamento UV/H₂O₂ não é satisfatório em águas coloridas.

Turbidez

Causada por:

↳ Sólidos suspensos

Sólidos suspensos tem a tendência a absorver radiação UV e reagir com o oxidante na solução. Altos níveis de sólidos suspensos, tanto da alimentação quanto gerados na oxidação, reduzem a transmissividade de UV, resultando em um decréscimo da eficiência do tratamento, pois podem precipitar e cobrir as lâmpadas de UV.

↳ Sólidos dissolvidos

Sais dissolvidos como carbonato, bicarbonato, nitrito, sulfeto e brometo atuam como seqüestrantes de oxidantes.

Metais em seus estados reduzidos, tais como Cr^{3+} e Fe^{2+} , podem ser oxidados, consumindo radical livre e tornando-se mais tóxicos, como o As^{3+} ou serem oxidados para uma forma menos solúvel, como o Fe^{3+} precipitando da solução, o qual absorve radiação UV ou se deposita nas lâmpadas.

↳ Óleos e graxos

Óleos e graxos em uma concentração acima de 50 ppm no efluente diminuem a velocidade do tratamento por competirem pelos radicais livres com os contaminantes, além de recobrirem a lâmpada de UV e reduzirem a transmitância.

Condições Operacionais

Os parâmetros operacionais podem ser aqueles que são variados durante os estudos em escala piloto e/ou durante o processo para atingir a eficiência desejado no tratamento. Os parâmetros de operação incluem:

- temperatura;
- tipo de oxidante e dosagem;
- comprimento de onda da lâmpada de UV e intensidade;
- adição de catalisador;
- tempo de retenção;
- modo de operação;
- transmissividade de UV;
- objetivos do tratamento.

Temperatura

No sistema UV/H₂O₂, a fotólise do H₂O₂ não é influenciada pela temperatura e a geração de radicais hidroxil parece não ser dependente da temperatura também. No entanto, observou-se um aumento da eficiência do sistema com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque o aumento da temperatura aumenta a energia de ativação do composto, resultando em um aumento da taxa de reação de oxidação.

Tipo de oxidante e dosagem

Nas reações de oxidação a base de UV, a taxa de reação é de ordem positiva em relação às concentrações de radical hidroxil. Logo, espera-se que a eficiência de tratamento aumente conforme a dosagem de oxidante aumenta. Entretanto, o aumento da dosagem de oxidante nem sempre aumenta o desempenho do tratamento. Se o peróxido de hidrogênio estiver presente em excesso, pode agir como um seqüestrante de radicais livres, de acordo com a reação 3.19, página 21, diminuindo as concentrações de radical hidroxil, ou pode absorver a energia inibindo a absorção de UV pelos contaminantes para fotólise direta.

Intensidade e comprimento de onda de UV

Nos processos oxidativos avançados, a radiação UV é prioritariamente absorvida por um oxidante gerando radicais hidroxil e depois reage com os compostos orgânicos por fotólise direta. A reação da radiação UV com oxidantes para gerar radicais hidroxil depende, em parte, dos comprimentos de onda emitidos pela radiação UV. Por exemplo, o ozônio absorve bem a radiação UV em comprimentos de onda acima de 253,7 nm, o qual corresponderia predominantemente a radiação emitida por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão e baixa intensidade. A absorção de UV pelo peróxido de hidrogênio apresenta picos em 200 nm com lâmpadas de UV de média pressão. Por esta razão, lâmpadas de UV de baixa pressão são mais usadas em sistemas UV/ozônio, enquanto lâmpadas de UV de média pressão

são normalmente utilizadas em sistemas UV/H₂O₂ para melhorar a geração de radicais hidroxil.

Adição de catalisador

A adição de um catalisador pode aumentar a taxa da reação de oxidação. Entretanto, o uso excessivo de partículas sólidas de catalisador no sistema pode diminuir a absorvância de radiação UV.

Tempo de retenção

O tempo de retenção é a quantidade de tempo de contato entre os contaminantes juntamente com o oxidante e a radiação UV dentro do reator. O tempo de retenção é uma função da taxa de fluxo dentro do reator e pode ser influenciado pela dosagem de UV e dosagem de oxidante. Quanto maior o tempo de retenção, maior a taxa de remoção dos contaminantes.

Modo de operação

Os sistemas de POA podem ser operados em diferentes arranjos:

- fluxo contínuo;
- fluxo contínuo com reciclo;
- batelada;
- batelada com reciclo.

A seleção de um desses arranjos depende da taxa de fluxo do efluente, o tipo de contaminante e a sua concentração e os objetivos do tratamento. As características gerais que levam a uma provável escolha de um arranjo estão apresentadas a seguir

:

Fluxo contínuo	<ul style="list-style-type: none"> ➤ fotólise homogênea ➤ [orgânico] < 10ppm
Fluxo contínuo com reciclo	<ul style="list-style-type: none"> ➤ [orgânico] > 10ppm
Batelada	<ul style="list-style-type: none"> ➤ taxas de fluxo de efluente baixas ➤ emprega lâmpadas de UV de média pressão que geram calor e aumentam a temperatura acima dos níveis permitidos ➤ compostos orgânicos mais voláteis podem volatilizar
Batelada com reciclo	<ul style="list-style-type: none"> ➤ reduz a influência da lâmpada na temperatura.

Transmissividade de UV

A corrente aquosa que está sendo tratada deve ter uma boa transmissão de radiação UV. Fatores que interferem na transmissividade da radiação UV incluem cor, turbidez e densidade de fluido. Cor e turbidez reduzem a transmissão de UV. Se a solução contém altas concentrações de metais, a turbidez pode aumentar depois do tratamento por causa da formação de precipitados de metais oxidados. Com relação à densidade do fluido, quanto menor, maior a transmissão de UV.

Fontes de radiação UV

As lâmpadas de UV são feitas de quartzo e preenchidas com vapor de mercúrio a baixa ou média pressão e argônio. Quando o catodo é energizado, a lâmpada de UV de baixa pressão emite a maioria de seus fótons no comprimento de onda 253,7 nm.

Como a radiação UV atenua como uma função da distância no líquido, presume-se que a fotólise ocorra principalmente na superfície do líquido em contato com a lâmpada. Assim, a distância entre a superfície de quartzo da lâmpada e as paredes do reator deve ser dimensionada de forma a permitir que uma fração razoável da radiação UV (> 0,9) seja absorvida.

Existem cinco tipos de lâmpadas disponíveis no mercado com emissões entre 180 e 300 nm:

- Lâmpadas de mercúrio de baixa pressão:
 - Operam a baixa pressão (10-2 torr);
 - Operam com baixas temperaturas (40° C);
 - Maiores tempos de vida (6000 a 10000 horas);
 - 90% da emissão ficam em torno de 254 nm;
 - muito eficazes para o sistema UV/ozônio, pois o ozônio absorve bem o comprimento de onda em torno de 254 nm;
 - Apresentam como vantagens a alta eficiência elétrica, longa vida, menor ocorrência de deposição
 - As desvantagens são baixa eficiência para fotólise direta, principalmente compostos refratários, mais lâmpadas necessárias, alto custo de deposição (por serem mais lâmpadas).

- Lâmpadas de mercúrio de média pressão:
 - Operam a uma pressão maior que as de baixa pressão;
 - Operam com temperaturas mais altas (400 a 600° C);
 - Menores tempos de vida (3000 a 4000 horas);
 - Geram um espectro com picos mais fortes em 3 faixas de comprimentos de onda 360-370 nm, 300-310 nm e 250-270 nm;
 - Apresentam como vantagens a necessidade de menos lâmpadas, reações mais rápidas com tempos de retenção menores e oxidação fotoquímica direta de algumas espécies;

- As desvantagens são baixa eficiência elétrica, ocasionando altos custos elétricos; maior susceptibilidade à deposição, por causa da alta temperatura; grande geração de calor.

➤ Lâmpadas de Xenônio

- Emissão máxima a 230 nm;
- Operam em pulso com duração de 1 microsegundo com intervalos de 1 milissegundo, com picos de intensidade muito maior que de lâmpadas contínuas de mercúrio;
- A radiação UV gerada pode ser aumentada, aumentando a densidade de corrente. A descarga elétrica rapidamente aquece o gás de preenchimento a uma temperatura suficientemente para gerar um plasma que emite radiação característica de um corpo negro (>13000 K);
- Tempo de vida curto (em torno de 1000 horas);
- Caras;

5.5.2

Considerações Econômicas

Os custos dos processos variam com a natureza e com a concentração do contaminante no efluente. Os componentes de custos para o sistema H₂O₂/UV são:

1. a dose de UV [kwh/1000L]
2. custo elétrico [\$/1000 L]
3. custo operacional [\$/1000 L] (elétrico + hidráulico)

4. custo capital (função do tamanho do sistema, o qual depende da potência da lâmpada para destruir o substrato)

5.5.3

Cinética das reações de oxidação

A cinética das reações químicas de oxidação é geralmente função da concentração de contaminante. A taxa da reação de oxidação com UV pode ser representada por:

$$r_a = k C_a \quad 5.1$$

onde:

- r_a é a taxa de oxidação do contaminante a, mg/L.min

k é a constante da taxa de reação, min^{-1}

C_a é a concentração do contaminante a, mg/L

A equação 5.1 indica uma taxa de reação de pseudo-primeira ordem, ou seja, a taxa de oxidação do contaminante é proporcional a concentração do contaminante, sendo independente da configuração do reator. Esta equação pode ser integrada e rearranjada em termos de concentração do contaminante no afluente e no efluente:

$$C_a = C_{a0}e^{-k\tau} \quad 5.2$$

Onde:

C_a é a concentração do contaminante no efluente, mg/L

C_{a0} é a concentração do contaminante no afluente, mg/L

τ é o tempo de retenção, minutos

e é a base de logarítmo natural

5.5.4

Estudos da aplicabilidade do sistema H₂O₂/UV

A **Tabela 5.2** (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997) fornece uma relação de exemplos representativos da aplicação do sistema H₂O₂/UV para o tratamento de poluentes orgânicos. Como pode ser visto nesta tabela, a quantidade de compostos orgânicos que podem ser efetivamente tratados é extensa. Uma variedade de águas residuárias tem sido tratada, incluindo águas de caldeira, efluentes contendo explosivos, soluções com resíduos de queratina e sebo, efluentes têxteis e efluentes da indústria de papel e de óleo de corte (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

TEIXEIRA *et al* (1994) estudaram a destruição de cianetos pelo uso combinado de H₂O₂ e radiação UV em soluções contendo 150 mg/L de cianeto total e 100 mg/L de cobre a 10°C e pH 10. Os testes foram realizados adicionando excessos de 10 e 100% de H₂O₂ em relação a concentração necessária pela estequiometria da reação com cianeto, em presença e ausência de radiação.

Tabela 5.2 - Lista de compostos orgânicos que têm sido tratados pelo sistema H₂O₂/UV (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Alifáticos clorados	Pesticidas e compostos relacionados
Dicloroetano	Clordano
Tricloroetano	Dioxano
Tetracloroetano	Atrazina
Pentacloroetano	Malation
Tetracloroeto de carbono	Carbetamida
Clorofórmio	Metoxuron
Diclorometano	Álcoois e cetonas
1,2 – dibromo propano	Metanol
Etilenos Halogenados	Butanol
Tricloroetileno	2-pentanol
Dicloroetileno	Metil isobutil cetona
Percloroetileno	Metil etil cetona
Dibromoetileno	Ácidos
Aromáticos	Ácido acético
Benzeno	Ácido propiônico
Tolueno	Ácido fórmico
Etilbenzeno	Ácidos naftênicos
Xilenos	Ácidos graxos
Fenóis	Outros compostos orgânicos
Fenol	4-bromodifeniléter
2,5-dimetilfenol	Dimetilhidrazina
m-cresol	Freon
nitrofenol	Dimetil ftalato
Clorofenol	Dietil ftalato
Cloronitrofenol	Cumeno
Triclorofenol	Malonato de dietila
Diclorofenol	
Nitroaromáticos	
2,4-dinitrotolueno	
Trinitrotolueno	
1,2-dimetil-3-nitrobenzeno	

Os autores verificaram que a destruição do cianeto livre ocorria com o aparecimento de um precipitado esverdeado e que a presença de radiação ultravioleta aumenta a velocidade inicial de oxidação do cianeto. Os resultados obtidos encontram-se no quadro abaixo:

Excesso de H ₂ O ₂	Radiação	Tempo para oxidação	[CN] _{final}
100%	Presente	110 min	< 0,1 mg/L
100%	Ausente	115 min	< 0,1 mg/L
10%	Presente	130 min	< 0,1 mg/L
10%	Ausente	255 min	< 0,1 mg/L

Esses resultados mostram que, para excessos menores de H₂O₂, o efeito da radiação ultravioleta é bastante significativo, enquanto que para excessos de 100% prevalece a ação química do oxidante e dos íons cobre como catalisador da reação.

LIMA (1998) pesquisou a aplicação do processo H₂O₂/UV em 2 tipos básicos de efluentes:

- Com características orgânicas: contendo os corantes azul indigol FGL 275%, remazol preto B133%, remazol violeta SR;
- Com características inorgânicas: contendo ferrocianeto de potássio.

Neste estudo, empregou-se um reator anular onde a fonte de ultravioleta se situa na linha central para que a radiação fosse igualmente irradiada para todos os lados do reator, como ilustra a **Figura 5.1**.

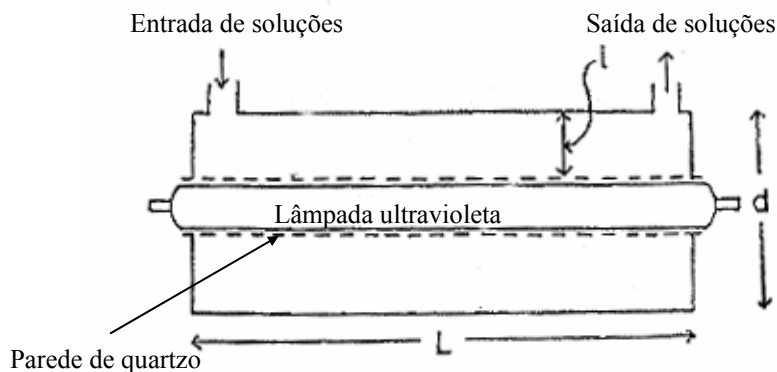


Figura 5.1 – Esquema de um foto-reator anular (LIMA, 1998)

As variáveis estudadas no efluente com características orgânicas foram concentração inicial de peróxido de hidrogênio e presença ou ausência de radiação. Os corantes praticamente se tornaram incolores com a aplicação da radiação UV e $[H_2O_2] = 500$ ppm. O corante azul indigosol levou 45 minutos para descolorir totalmente, o remazol preto 20 minutos e o remazol violeta 15 minutos. Entretanto, estes efluentes deixam depósitos materiais sobre a superfície da lâmpada reduzindo significativamente sua eficiência.

Este fato também prejudicou os testes com o efluente inorgânico feito posteriormente. Neste caso, avaliou-se o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, pH inicial, tempo de exposição à radiação ultravioleta em uma solução contendo 100 mg/L de ferrocianeto (73,6 mg/L de cianeto).

Utilizando as condições operacionais mais adequadas, ou seja, $[CN^-] = 500$ ppm, pH inicial = 8,5, tempo de exposição = 4 horas, foi possível reduzir a concentração de cianeto para 3,4 mg/L. Para este efluente, o pH tem efeito importante no tratamento, mas na faixa de pH mais favorável verificou-se a formação de precipitado (hidróxido férrico) e o pH final foi cerca de 7,0 após a filtração.

De fato, a formação de precipitados ou qualquer outra substância que se deposite nas paredes da fonte de radiação UV é uma das maiores limitações dos processos que, como este, utilizam radiação UV como uma forma de reagente. Entretanto, com o objetivo de minimizar este problema, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas com lâmpadas que apresentam mecanismos de auto-limpeza. Um destes mecanismos foi desenvolvido por HAGER (1992) e já está sendo usado na Peroxidation System, Inc. Outra forma de eliminar o problema é trabalhar com reatores planos horizontais, tal como foi feito nos testes preliminares. Um exemplo desta geometria de reatores está ilustrado na **Figura 5.2** (ALFANO *et al*, 2001). Neste caso, foi empregado um refletor parabólico em torno da fonte de radiação e o que permitiu uma otimização da radiação de UV, tornando o processo mais econômico.

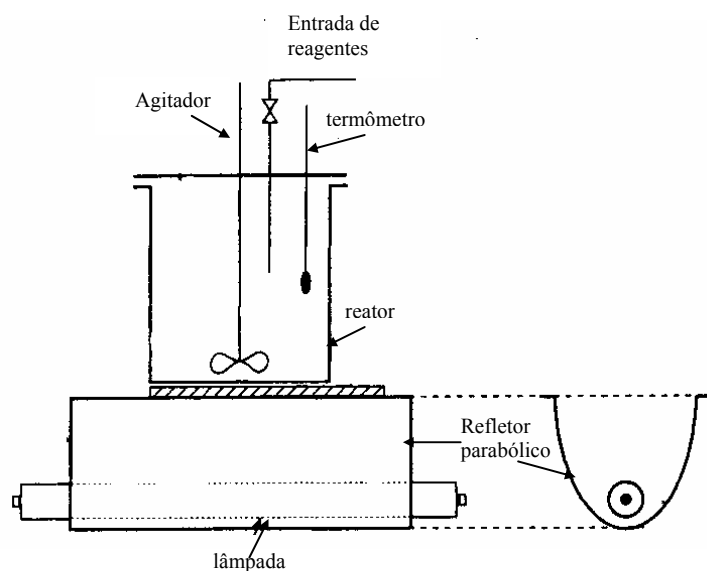


Figura 5.2 - Esquema de reator plano utilizado por ALFANO *et al* (2001).

BETERMIER *et al* (1984) propuseram um método para destruição de complexos cianídricos de ferro através do processo H_2O_2/UV . O método consiste na irradiação de uma solução com pH na faixa de 11 a 12 e adição de 1 a 5 gramas de H_2O_2 por grama de complexo inicialmente presente. Em seguida, o pH da solução é ajustado para 8 a 11. Após a irradiação da solução por tempo suficiente para a reação se completar sozinha, a irradiação é desligada.

CISNEROS *et al* (2002) analisaram a fotodegradação de um corante azo, preto de hispamin, através do sistema H_2O_2/UV e conseguiram uma descoloração de 100% da solução aos 35 minutos e uma redução de 82% do Carbono Orgânico Total aos 60 minutos de tratamento. Os resultados obtidos por estes autores indicaram que a taxa de degradação depende significativamente do pH. A reação mostrou-se mais lenta em pH ácido, apresentando um perfil cinético diferente. Uma das hipóteses levantadas pelos pesquisadores é a de que a taxa de reação em pH neutro e, principalmente, alcalino aumente em função do aumento da concentração do ânion conjugado de H_2O_2 , conforme a reação:



Estas espécies apresentam maior seção transversal ($240\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) a 254 nm que o H_2O_2 ($18,6\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), favorecendo a absorção da radiação pelo corante e aumentando a produção de $\bullet\text{OH}$. Outra hipótese levantada foi que o corante apresentaria uma reatividade diferente em pH ácido.

CRITTENDEN *et al* (1999) mostraram que a taxa de degradação de pseudo-primeira ordem do H_2O_2 aumenta proporcionalmente ao aumento da intensidade da radiação UV. Os autores também investigaram o efeito da concentração de carbonato nas constantes de velocidade das taxas de reação do DBCP e do H_2O_2 . O estudo mostrou que o aumento da concentração de carbonato diminui a taxa de oxidação do DBCP significativamente, já que as espécies carbonato seqüestraram quantidades significativas de radicais hidroxil. Porém, uma mudança na concentração de carbonato tem um efeito muito pequeno na taxa de consumo de H_2O_2 , visto que a fotólise é o mecanismo majoritário de perda de H_2O_2 . Durante a avaliação do efeito do pH quando a concentração de carbonato é mantida constante, um aumento do pH da solução diminui a taxa de oxidação de DBCP. Isto ocorre porque a concentração do íon carbonato aumenta com o aumento do pH e este íon é um seqüestrador de radicais hidroxil muito mais eficiente que os radicais bicarbonato. Ademais, a forma dissociada do peróxido de hidrogênio (HO_2^-) em meio alcalino reage com radicais hidroxil mais rapidamente que o peróxido de hidrogênio. Pelo mesmo motivo, valores mais elevados de pH promovem a decomposição do peróxido de hidrogênio. O coeficiente de extinção molar do HO_2^- é cerca de 10 vezes maior que do H_2O_2 (com o mesmo rendimento quântico), o que aumenta a decomposição do peróxido de hidrogênio. A mudança de pH durante a reação, o qual é causada pela formação de Br^- , Cl^- e CO_2 , é muito importante. Uma pequena queda no pH, afeta significativamente a eficiência do processo por causa da mudança da distribuição dos íons carbonato/bicarbonato.

A modelagem do rendimento quântico do decaimento do herbicida ácido acético 2,4-diclorofenóxi no sistema UV/H₂O₂ foi interpretada por CHU (2001). Os experimentos foram conduzidos em cubetas cilíndricas colocadas no interior do fotorreator equipado com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. A taxa de decaimento do 2,4-D durante o tratamento com o sistema H₂O₂/UV apresentou uma cinética de pseudo - primeira ordem e depende diretamente da razão [H₂O₂]/[2,4-D], ou seja, quanto maior a razão, maior a taxa. Entretanto, existe um limite no valor da razão molar (=12,5), a partir do qual a taxa de decaimento começa a reduzir, apesar do aumento da razão. Tal fato, já comprovado por outros autores, foi causado pelo consumo dos radicais hidroxil na presença de um excesso de H₂O₂, formando os radicais •O₂H, que são menos reativos que •OH.

A expressão para o cálculo do decaimento pode ser dada por:

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_D [D] \quad 5.3$$

ou

$$[D]_t = [D]_0 e^{-k_D t} \quad 5.4$$

onde: [D]_t concentração de 2,4D no tempo t

[D]₀ concentração de 2,4D no tempo 0

k_D (s⁻¹) = constante de taxa de decaimento de pseudo – primeira ordem

O rendimento quântico, que traduz a eficiência da reação fotoquímica, pode ser expresso por:

$$\phi = \frac{k_D}{2,303 I_{0,\lambda} \epsilon_{d,\lambda} l} \quad 5.5$$

onde: I_{0,λ}= intensidade da radiação incidente (2,75x10⁻⁵ einstein/l.s)

ε_{D,λ} = absortividade molar (2,17 x 10⁵ l/mol.cm)

l = comprimento da cubeta (1 cm)

Ao avaliar a correlação entre a taxa de decaimento e o pH (ácido, alcalino ou neutro), o autor observou que o pH ácido favorecia a taxa de reação. Para ele, isto pode ser explicado por uma combinação dos seguintes fatores:

- Auto-decomposição do $H_2O_2 \Rightarrow$ o H_2O_2 apresenta alta taxa de decomposição em O_2 e H_2O em pH elevado constituindo uma barreira à formação de radicais hidroxil. A **Figura 5.3** mostra a fotodecomposição do H_2O_2 pela radiação UV em pH 2,5, 7,0 e 10,5.

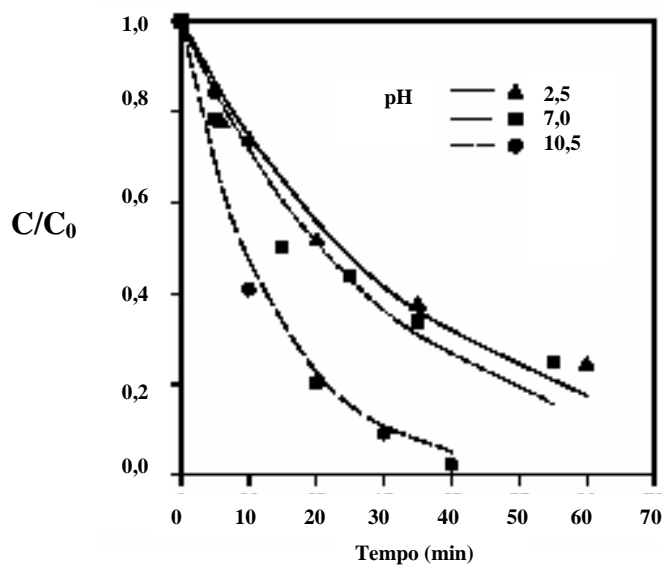


Figura 5.3 - Fotodecomposição do H_2O_2 pela radiação UV em pH 2,5, 7,0 e 10,5 (CHU, 2001)

- Mecanismo de fotohidrólise \Rightarrow Como a concentração de íons OH^- em pH alcalino é elevada, foi sugerido que o mecanismo de fotohidrólise (substituição de íons cloro por OH^-) também tivesse um papel importante do fotodecaimento do 2,4-D.

- Carga superficial do 2,4-D \Rightarrow em outra hipótese, apesar de menos provável, o autor sugeriu que o 2,4-D, em condições alcalinas, apresente carga negativa.

Julgando pela tendência dos dados obtidos, o modelo de declínio apropriado é:

$$\phi = \frac{R}{a + bR} \quad 5.6$$

onde:

ϕ é o rendimento quântico do decaimento de 2,4-D;

R é a razão $[H_2O_2]/[2,4-D]$

a e b são constantes. $1/a$ é a inclinação da reta tangente a curva ϕ x R em R=0 e $1/b$ é o rendimento quântico do decaimento ótimo, observado em diferentes valores de pH.

Como b é dependente do pH, os modelos foram divididos em 2 seções de acordo com a faixa de pH. Assumindo que o rendimento quântico tem uma relação linear com o pH, os modelos de declínio resultantes são:

$$\phi = \frac{R}{3205 + (32223 \text{ pH} - 73121)R} \quad 5.7$$

$$\phi = \frac{R}{3205 + (389520 - 33869 \text{ pH})R} \quad 5.8$$

GALINDO e KALT (1998) pesquisaram a cinética de oxidação de corantes azo em meio aquoso pelo sistema H_2O_2/UV . Ao avaliarem o efeito do pH inicial na cinética, os autores verificaram que a taxa de oxidação caía consideravelmente em pH alcalino, principalmente em torno de 10,5. este decréscimo foi atribuído a elevada taxa de decomposição do peróxido em oxigênio e água ao invés de produzir radicais hidroxil. Assim, a concentração instantânea de radicais hidroxil é menor que a esperada. A base conjugada HO_2^- reage com uma molécula de H_2O_2 , de acordo com a reação:



Além disso, a desativação do radical $\bullet\text{OH}$ é maior quando o pH da solução é alto. A reação do $\bullet\text{OH}$ com HO_2^- é aproximadamente 100 vezes mais rápida que a reação com H_2O_2 :



A reatividade do $\text{HO}_2\bullet$ e da sua forma básica $\bullet\text{O}_2^-$ com poluentes é pequena.

SUNDSTROM *et al* (1986), em seus estudos a respeito da decomposição do tricloroetil, constataram o efeito de três variáveis na taxa de reação:

- A concentração inicial de tricloroetil;
- A temperatura;
- A relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{tricloroetil}]$.

KURBUS *et al* (2002) estudaram a influência de variáveis, tais como NaOH, intensidade da radiação UV, concentração de H_2O_2 e tempo de descoloração, no processo de tratamento de efluentes têxteis com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Foi empregado o planejamento experimental Plackett – Burman para analisar a grau de influência destas variáveis (positivo ou negativo) na eficiência do processo, ou seja, na diminuição dos parâmetros do poluente (absorvância, DQO, COT). A solução a ser submetida ao tratamento continha pigmento de vinilsulfonato e corante negro reativo 5. A **Tabela 5.3** apresenta as variáveis operacionais selecionadas, bem como suas faixas de variação, a influência destas no processo da descoloração da solução (se positiva – o aumento do valor da variável causa um decréscimo nos parâmetros ambientais – ou negativa - o aumento do valor da variável causa um aumento nos parâmetros ambientais) e as justificativas para tal comportamento.

Tabela 5.3 - Variáveis operacionais selecionadas por KURBUS *et al* (2002), suas faixas de variação, a influência destas no processo da descoloração da solução e as justificativas para tal comportamento.

	Nível	Influência					
		Abs.	Justificativa	DQO	justificativa	COT	justificativa
UV (W)	Inferior: 1400 Superior: 1600	+	Quanto maior a radiação, maior a energia transmitida a solução, mais corante é degradado em produtos menores	- +	O efeito negativo no nível mínimo pode ser explicado pela presença de novas reações fotoquímicas como a clivagem do grupo funcional azo levando ao surgimento de novas moléculas incolores e estáveis	- -	A radiação UV apresenta efeito negativo no nível máximo porque a concentração dos compostos degradados, os quais contêm carbonos que podem oxidados a CO ₂ durante o tratamento, aumenta mais quando as variáveis estão no nível máximo.
H ₂ O ₂ (mmol/l)	Inferior: 52,3 Superior: 96,5	+ Insignificante	Em altas concentrações de H ₂ O ₂ e NaOH, parte do H ₂ O ₂ é usada para oxidação da base ficando menos H ₂ O ₂ disponível para degradação do corante	- -	Mesma razão que absorvância	- -	Mesma razão citada acima
Corante (mg/L)	Inferior: 200 Superior: 300	- -	O aumento da concentração de corante causa maiores valores de absorvância	- -	Maior concentração de corante aumenta a concentração de espécies para serem oxidadas	+ -	Mesma razão citada acima
Tempo (min)	Inferior: 18 Superior: 30	+ +	Maior tempo de descoloração, maior taxa de degradação de corantes em intermediário que não são visíveis.	+ +	Mesma justificativa dada para absorvância	+ +	Mesma justificativa dada para absorvância

Segundo os autores, a variável que tem uma influência mais marcante na degradação do corante é o tempo de descoloração, apesar da intensidade da radiação UV e a concentração de H₂O₂ também serem variáveis importantes. A aplicação do sistema H₂O₂/UV tem sido alvo de várias pesquisas para oxidação de muitas substâncias orgânicas de difícil degradação, presentes em diversos tipos de efluentes, e tem se mostrado muito efetiva.

BELTRÁN *et al* (1997) estudaram a aplicação de processos oxidativos avançados em efluentes de destilaria e processamento de tomates contendo fenóis, compostos insaturados, entre outras coisas, tendo como parâmetro a redução da DQO (demanda química de oxigênio).

Segundo os autores, a aplicação da técnica de oxidação com peróxido e ultravioleta só produziu efeitos significativos em efluentes contendo DQO inicial não muito alta e concentração de peróxido de hidrogênio adicionado maior que 10^{-2} M. Isto se deve ao fato de que efluentes com DQO elevada absorvem a maior parte da radiação ultravioleta incidente, enquanto que, em efluentes com DQO inicial baixa, o H_2O_2 é o maior absorvedor. Além disso, soluções de H_2O_2 mais concentradas apresentam valores de absorvância maiores. Ao estudar a cinética do processo, verificaram que, quando a concentração do H_2O_2 é menor que 0,1M, a concentração de radicais hidroxil cai muito rapidamente na primeira hora de reação, inibindo a taxa de reação. Entretanto, para uma concentração igual a 0,1M, a concentração de radicais livres parece assumir um estado estacionário durante as 2 horas de observação.

A taxa de diminuição da DQO pode ser expressa através da equação:

$$-d(DQO)/dt = I_o\Phi[1-\exp(-2,303L\mu_T)] + k_{OH}C_{OH} DQO \quad 5.9$$

Onde:

- o primeiro termo da equação representa a contribuição da fotólise direta;
- o segundo termo representa a contribuição do radical $\bullet OH$ para a degradação do efluente;
- k_{OH} é a constante da reação que ocorre entre os radicais hidroxil e a matéria orgânica ($M^{-1}s^{-1}$);
- C_{OH} é a concentração do peróxido de hidrogênio (M).

A irradiação do efluente de destilaria com DQO inicial igual a 850 mgO_2/L e $[H_2O_2]$ igual a 10^{-1} M por 2 horas resultou em uma redução de aproximadamente 35% da DQO inicial. O consumo de energia foi de $5,1 \times 10^5$ J/m^2 . O mesmo resultado foi observado para o efluente de processamento de tomates.

Uma avaliação semelhante desta degradação também foi feita por ALNAIZY e AKGERMAN (2000). Em uma solução contendo uma concentração inicial igual a 210 ± 10 ppm, com uma razão molar H_2O_2 /fenol igual a 125 (razão ótima) a $27^\circ C$, mais de 95 % do fenol foi oxidado em 40 minutos. O aumento da concentração inicial do fenol diminuiu a taxa de fotodecomposição do composto. Outro parâmetro pesquisado por estes autores foi o efeito da temperatura na taxa de oxidação. Na faixa de temperatura pesquisada 25 a $47^\circ C$, aumento da temperatura favoreceu a oxidação.

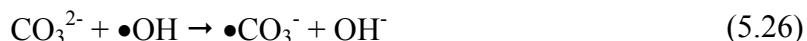
KU *et al* (1998) estudaram a decomposição do EDTA pelo processo H_2O_2 /UV. Eles constataram que a decomposição quase completa do EDTA pode ser conseguida em uma hora e que a taxa de decomposição é dependente do pH da solução, intensidade da radiação e concentração de peróxido. A decomposição do EDTA por fotólise direta aumenta com o aumento do pH. Em pH 11, cerca de 40% do EDTA decomposto pelo processo pode ser atribuído à fotólise direta. O aumento da razão molar H_2O_2 /EDTA, aumenta a fotodecomposição do EDTA até uma razão igual a 30, permanecendo constante para razões maiores. Ao acrescentar um excesso de H_2O_2 , este pode competir com o EDTA pelos radicais OH.

A presença de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta aumenta 20 vezes a taxa de degradação do ácido 2, 4 dicloro fenolacético (2, 4 – D) em relação à fotólise direta. Assim, a aplicação desta técnica em uma solução contendo concentração inicial de 2,4-D igual a 30 ppm e razão molar H_2O_2 /2,4-D igual a 15,8 por 6 horas reduziu 70% da concentração inicial, diminuindo também a concentração dos compostos intermediários tóxicos (ALFANO, 2001).

WANG *et al* (2000) analisaram a destruição do ácido húmico presente na água em baixas concentrações. Este ácido não é destruído nem pelo H_2O_2 nem pela radiação ultravioleta separadamente. No entanto, com a combinação dos dois foi possível oxidar aproximadamente 90% do ácido húmico. Para isso, foi empregada uma concentração ótima de peróxido igual a 0,01% (2,94 mM) e lâmpada com filtro de quartzo, que possui maior intensidade na região UVC. Como as soluções

empregadas possuem baixas concentrações de ácido húmico (menor que 10 mg/L), a concentração deste não influencia a taxa de oxidação.

O carbonato e o bicarbonato competem com o ácido húmico e com o peróxido para reagir com os radicais $\bullet\text{OH}$ através das reações:



A oxidação do metol (N-metil-p-amino fenol), substância presente em efluentes da indústria fotográfica, pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi estudada por ANDREOZZI *et al* (1999). Estes pesquisadores constataram ser possível reduzir 95% da concentração em 4 minutos. Um fato interessante observado é que a presença de O_2 borbulhado na solução resulta em um aumento considerável da taxa de desaparecimento do substrato.

MALIK e SANYAL (2003) investigaram a cinética de descoloração de corantes azo (bordô direto BW, vermelho congo e azul direto 2B) pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os experimentos foram realizados em um fotorreator circular equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, um sistema de circulação de água fria para manter a temperatura da solução e do fotorreator constantes. A radiação UV sozinha já consegue uma pequena taxa de descoloração. A combinação de H_2O_2 e UV tornou a descoloração mais efetiva. O processo promove não só a descoloração como também a destruição do anel aromático das moléculas de corante. Os corantes são atacados pelo fóton de UV e pelo radical hidroxil. Assim a taxa geral de descoloração pode ser expressa como:

$$-\frac{dC_{cor}}{dt} = k_{UV} C_{cor}^a I^b + k_{UV/H_2O_2} C_{cor}^c C_h^d I^e \quad 5.10$$

Onde:

C_{cor} = concentração de corante;

k_{UV} = constante de velocidade de descoloração com radiação UV sozinha;

I = intensidade da radiação UV (kW/m^2);

k_{UV/H_2O_2} = constante de velocidade de descoloração com H_2O_2 e UV;

C_h = concentração de H_2O_2 (M);

a, b, c, d, e = ordens de reação.

A mudança na concentração de H_2O_2 durante o curso da descoloração foi aproximadamente nula. Para os autores, o H_2O_2 pode ser um catalisador do sistema H_2O_2/UV . Com esta consideração, a taxa de reação pode ser simplificada para:

$$-\frac{dC_{cor}}{dt} = (k'_{UV} + k_{UV/H_2O_2})C_{cor}^n \quad 5.11$$

onde: $k'_{UV} = k_{UV} I_b$

$k_{UV/H_2O_2} = C_h^{dI^e}$

n = ordem de reação

Através da plotagem de um gráfico semi-log $t \times \ln(A_0/A_t)$, o valor de n foi estimado igual a 1. Assim, a expressão 5.10 pode ser considerada de pseudo-primeira ordem. O grau de descoloração pode alcançar aproximadamente 97,5% após 10 minutos de irradiação com uma concentração inicial de H_2O_2 igual a $5,88 \times 10^{-3}$.

BALI (2004) analisou a fotodegradação de um efluente contendo os corantes: amarelo de crisofenina (DY12), vermelho congo (DR28) e preto remazol (RB28) através do sistema H_2O_2/UV . Os experimentos foram conduzidos em um fotorreator com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 16 W com uma capa de quartzo ao seu redor, por onde passa um fluxo de água para não ocorrer um aumento da temperatura.

KURBUS *et al* (2003) compararam a aplicabilidade de 3 processos de oxidação – H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 e H_2O_2/Fe^{2+} - para descoloração de soluções com corantes reativos de vinilsulfano. A eficiência da descoloração foi medida através e parâmetros como tempo de descoloração, absorvância, DQO e Carbono Orgânico Total. Os resultados e a comparação entre os diferentes métodos se encontram na tabela a seguir.

Tabela 5.4 - Resultados obtidos por KURBUS *et al* (2003) e a comparação entre três processos de oxidação – H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 e H_2O_2/Fe^{2+}

	H_2O_2/UV	H_2O_2/O_3	H_2O_2/Fe^{2+}
Tempo de descoloração	60 min	90 min	20min
DQO	190 ppm	300 ppm	670 ppm
Carbono orgânico total	1900 ppm	1900 ppm	1900 ppm
Vantagens	É o mais adequado por não gerar nenhuma fonte de poluição adicional	Baixos valores de DQO	Mais rápido
Desvantagens	Alto investimento e custo operacional	Causa poluição adicional por causa do ozônio na água; Alto investimento e custo operacional	Geração de lodo que precisa ser removido

A fotodegradação de 95% das 5 espécies de compostos nitromusk, espécies presentes em efluentes da indústria cosmética, ocorreu em 30 minutos, com uma pequena dose de H_2O_2 (1,6 $\mu\text{mol/l}$) (NEAMTU, 2000).

O RDX (1,3,5 – trinitrotriazociclohexano – $C_3H_6O_6N_6$), substância largamente utilizada como explosivo desde o início do século passado e presente como contaminante em águas subterrâneas, foi aproximadamente 100% degradado com a aplicação do sistema H_2O_2/UV (BOSE *et al*, 1998).

STEPNOWISKI *et al* (2002) testaram a aplicabilidade do sistema H_2O_2/UV como um método de tratamento de efluentes gerados na indústria petroquímica, já submetidos a um pré-tratamento mecânico e físico-químico. Os autores analisaram a degradação de compostos de compostos presentes no efluente, tais como

hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), diclorometano (DCM), dicloroetano (DCE), terc-butil-metil éter (tBME), na presença e na ausência de radiação UV, diferentes concentrações de H₂O₂ (1,17; 3,52; 5,88 e 11,76 mM). Para o TPH, a eficiência é relativamente alta com baixas concentrações de H₂O₂. A presença da radiação UV acelera um pouco a oxidação, mas só no estágio inicial. Para os autores, não é possível concluir se isto ocorre em função da formação de radicais livres no período inicial ou pela fotólise direta dos hidrocarbonetos. O aumento da concentração de H₂O₂, aumentou a eficiência do processo, que se tornou mais rápido. A degradação DCM é relativamente baixa, por causa da sua estabilidade. Para os outros compostos, a degradação é um pouco mais rápida e eficiente em concentrações de H₂O₂ mais elevadas. A radiação UV melhora todos os processos, mas nada muito significativo. Assim, os autores constataram que, para este tipo de efluente a radiação UV não é essencial, apesar de acelerar o processo de degradação.

NEAMTU *et al* (2002) investigaram a cinética de descoloração e mineralização de corantes azo reativos (vermelho 120, preto 5, amarelo 84) pelo processo oxidativo UV/H₂O₂. A concentração de corante não convertido em solução foi definido como máxima absorção de corante pela equação (5.12):

$$\frac{C_A}{C_A^0} 100 = \frac{TCV}{(TCV)_{t=0}} 100 \quad 5.12$$

Onde:

C_A = concentração de substrato

C_A⁰ = concentração de substrato inicial

TCV = valor de cor da translucência e pode ser dado pela equação

$$TCV = A(\lambda) 1000d^{-1} \quad 5.13$$

A(λ) = absorvância espectral

d = comprimento da cubeta de quartzo

Inicialmente, os autores consideraram 5 reações:

- Fotólise direta;
- Fotólise do H_2O_2 gerando radicais $\bullet OH$;
- oxidação dos produtos iniciais pelo $\bullet OH$ dando origem a produtos intermediários,
- Oxidação dos produtos intermediários dando origem ao produto final (CO_2 , H_2O , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-});
- Reação do $\bullet OH$ com um excesso de H_2O_2 .

Os resultados mostraram que a fotólise direta do corante, apesar de não ser negligenciável, é muito lenta. A descoloração pode melhorar pela presença de H_2O_2 . Os resultados também mostraram a dependência do grau de descoloração em relação a concentração inicial de H_2O_2 . A cinética de degradação dos corantes azo pode ser expressa pela equação:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_a C_{\bullet OH} \quad 5.14$$

Onde:

C_A representa a concentração de corante azo [mol/l]

$C_{\bullet OH}$ denota a concentração de radical hidroxil [mol/l]

Considerando um estado pseudo-estacionário onde $C_{\bullet OH}$ pode ser considerado constante na presença de um excesso de H_2O_2 , a expressão 5.14 pode ser simplificada para um modelo de pseudo-primeira ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad 5.15$$

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_1 (s^{-1}), pode ser calculada usando regressão linear dos dados experimentais. O grau de descoloração (χ_{dec}) pode ser expresso pela equação:

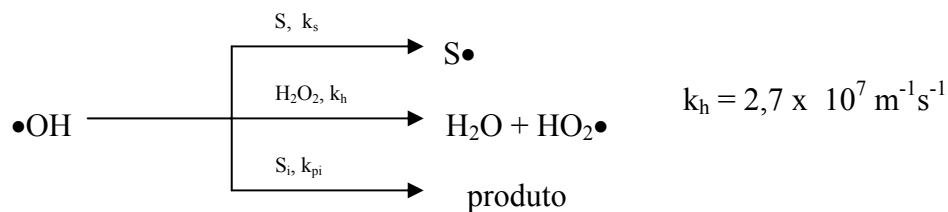
$$\chi_{DEC} = \left(1 - \frac{C_A}{C_A^0}\right)100 \quad 5.16$$

Os resultados experimentais encontrados pelos autores para uma hora de aplicação estão listados a seguir:

	descoloração	Carbono Orgânico Total
RY84	99,6%	58,5%
RB5	65%	81,6%
RR120	65%	53%

O pH diminui de 6,5 para a faixa de 3,38 a 4,44 durante o tempo de irradiação. Para os autores isto se deve a produção de ânions ácidos orgânicos e inorgânicos.

ANDREOZZI *et al* (2003) investigaram a cinética de tratamento do ácido clofibrico com o sistema H_2O_2/UV . O reator cilíndrico operado em batelada possuía uma manga em torno da lâmpada para manter a temperatura constante e era equipado com uma lâmpada de Hg de baixa pressão de 17 W. O modelo que descreve o comportamento do ácido durante o tratamento considera a fotólise do substrato e do H_2O_2 e o radical $\bullet OH$ reagindo com as espécies do substrato, H_2O_2 e todos os produtos intermediários conforme esquematizado:



O radical hidroperoxil sofre reação para gerar H_2O_2 :



$$k_t = 8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

As taxas de degradação de substrato e H_2O_2 podem ser escritas como:

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{\phi_s}{V_{sol}} I_0 \{1 - \exp[2,3l(\epsilon_s[S] + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2])]\} f_s - k_s[\bullet\text{OH}][S] \quad 5.17$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -\frac{\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{sol}} I_0 \{1 - \exp[2,3l(\epsilon_s[S] + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2])]\} f_{\text{H}_2\text{O}_2} - k_h[\bullet\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_t[\text{HO}_2\bullet]^2 \quad 5.18$$

onde:

ϕ_s = rendimento quântico do ácido clofibrico

$\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = rendimento quântico do H_2O_2

V_{sol} = volume de solução aquosa no fotoreator

I_0 = medida da intensidade da lâmpada UV

L = comprimento ótico do reator

ϵ_s = coeficiente de extinção molar do substrato

$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = coeficiente de extinção molar do H_2O_2

$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = coeficiente de extinção molar dos produtos de reação

f_s = fração de UV absorvida pelo substrato

$f_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = fração de UV absorvida pelo peróxido de hidrogênio

O balanço de massa das espécies $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{OH}_2$ é:

$$\frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = -\phi_{\text{H}_2\text{O}_2} \frac{w_{abs}}{V_{sol}} - k_h[\bullet\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_s[\bullet\text{OH}][S] \quad 5.19$$

$$\frac{d[HO_2\bullet]}{dt} = -k_h[\bullet OH][H_2O_2] + k_t[HO_2\bullet]^2 \quad 5.20$$

Onde w_{abs} é a radiação absorvida pela solução e pode ser expressa em:

$$w_{abs} = I_0 \{1 - \exp[-2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} \quad 5.21$$

Assumindo o estado estacionário, as concentrações de $\bullet OH$ e $\bullet OH_2$ podem ser expressas por:

$$[\bullet OH] = \frac{2\phi_{H_2O_2}}{V_{sol}} \frac{I_0 \{1 - \exp[2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} f_{H_2O_2}}{k_h[H_2O_2] + k_s[S]} \quad 5.22$$

$$[\bullet OH_2] = \frac{k_h \phi_{H_2O_2}}{k_t} \frac{I_0 \{1 - \exp[2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} f_{H_2O_2}}{V_{sol} (k_h[H_2O_2] + k_s[S])} \quad 5.23$$

Substituindo nas equações 5.17 e 5.18:

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{\phi_S}{V_{sol}} I_0 \{1 - \exp[2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} f_S - k_s \frac{2\phi_{H_2O_2}}{V_{sol}} \frac{I_0 \{1 - \exp[2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} f_{H_2O_2}}{k_h[H_2O_2] + k_s[S]} [S] f_{H_2O_2} \quad 5.24$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = & -\frac{\phi_{H_2O_2}}{V_{sol}} I_0 \{1 - \exp[2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} f_{H_2O_2} + \\ & -k_h \frac{2\phi_{H_2O_2}}{V_{sol}} \frac{I_0 \{1 - \exp[2,3I(\epsilon_S[S] + \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2])]\} f_{H_2O_2}}{k_h[H_2O_2] + k_s[S]} [H_2O_2] f_{H_2O_2} \end{aligned} \quad 5.25$$

LOPEZ *et al* (2003) avaliaram a cinética de degradação de dois compostos farmacêuticos (5-metil-1,3,4-tiodiazol- 2 metil tio (MMTD-Me) e 5-metil-1,3,4-tiodiazol-2-tiol (MMTD)) através do sistema H_2O_2/UV . Os dados experimentais foram obtidos em um reator cilíndrico em batelada com uma lâmpada de mercúrio de

baixa pressão de 17 w. Os compostos avaliados não são degradados pelo H₂O₂ sozinho, mas podem ser degradados por fotólise direta. O emprego do sistema H₂O₂/UV acelera esta degradação. A equação cinética válida para fotólise direta de um composto orgânico (i) na presença de outras substâncias que absorvam a radiação em um determinado comprimento de onda é:

$$-\frac{dC_i}{dt} = I_0 \phi_i f_i [1 - \exp(-2,3L \sum_{j=1}^N \varepsilon_j C_j)] \quad 5.26$$

C_i = concentração do substrato;

I₀ = radiação incidente;

φ_i = rendimento quântico da fotólise;

f_i = fração total da radiação absorvida pelo substrato;

$$f_i = \frac{\varepsilon_i C_i}{\sum_{j=1}^N \varepsilon_j C_j} \quad 5.27$$

ε_i = coeficiente de extinção molar

L = curso ótico da radiação no reator

No caso de lâmpadas de baixa pressão, se o único composto absorvente de radiação UV é o substrato i e a densidade ótica (Lε_iC_i) é maior que 2 (ou seja, concentração de substrato relativamente elevada), o termo exponencial na equação 5.29 é muito menor que 1 e esta equação pode ser simplificada como:

$$-\frac{dC_i}{dt} = I_0 \phi_i \quad 5.28$$

Nestas condições o decaimento é linear com o tempo.

No caso, da densidade ótica ser menor que 0,1 (ou seja, baixa concentração de substrato), a equação 5.29 torna-se:

$$-\frac{dC_i}{dt} = 2,3LI_0\phi_i\varepsilon_i C_i \quad 5.29$$

Estas equações foram comprovadas experimentalmente pelos autores.

Referindo-se ao tratamento UV/H₂O₂, a equação cinética que descreve a degradação do substrato considera a fotólise direta por UV e a sua degradação pelo

•OH:

$$-\frac{dC_i}{dt} = kC_1C_{OH} + 2,3LI_0\phi\varepsilon_i f_i C_i \quad 5.30$$

onde o segundo termo representa a contribuição do radical hidroxil e o terceiro representa a contribuição da radiação UV.

No início do tratamento, quando a degradação do substrato é negligenciável, a contribuição da radiação UV é constante. Integrando a equação (acima):

$$\ln \frac{C_i}{C_i^0} = -kC_{OH}t \quad 5.31$$

ou

$$\ln \frac{C_i}{C_i^0} = k't \quad 5.32$$

Por outro lado, na degradação do MMTD-Me por tratamento com UV/H₂O₂, a contribuição da radiação UV não pode ser ignorada.

Os resultados mostraram ser possível degradar 99% dos contaminantes em 55 minutos (MMTD-Me) e 2,6 minutos (MMTD) com uma concentração de H₂O₂ igual a 1mg/L.

Uma revisão de vários tipos de modelos cinéticos desenvolvidos para descrever a oxidação de compostos é apresentada na **Tabela 5.5** (EL-DEIN *et al*, 2003).

Uma das grandes vantagens dos processos oxidativos avançados é que eles podem ser combinados com outros processos de tratamento como carvão ativado e tratamento biológico diminuindo o custo do tratamento e atingindo excelentes resultados em efluentes mais complexos.

Ince e Apikyan (DEZOTTI, 1998) combinaram o sistema H₂O₂/UV com adsorção em carvão ativado para destruição de fenol. O processo foi dividido em 2 etapas. Na primeira ocorreu a oxidação avançada e a adsorção em carvão ativado simultaneamente no mesmo reator. Nesta etapa, foi possível a total eliminação do fenol em pH 7,0 e 87,5% do carbono orgânico total em aproximadamente 45 minutos. Na etapa seguinte, as espécies que foram adsorvidas pelo carvão, foram recuperadas com água deionizada e submetidas ao tratamento com UV/H₂O₂ novamente. Isto resultou na remoção de 92,5% do carbono orgânico total presente na solução recuperada do carvão em 90 minutos.

Tabela 5.5 - Revisão de modelos cinéticos desenvolvidos para descrever a oxidação de compostos (EL-DEIN *et al*, 2003).

Composto orgânico	Fonte de UV	Taxa de oxidação	
Benzeno, tolueno, fenol, dimetilftalato	Lâmpada de Hg de baixa pressão	$-\frac{dC_s}{dt} = k_{UV} C_s^m + k_h C_{H_2O_2}^n C_s^0$	5.33
Isopreno	Lâmpada de Hg de baixa pressão	$-\frac{dC_s}{dt} = k_{UV} C_s^m I^n + k_h c_s^0 C_{H_2O_2}^p C_s^0 I^q$	5.34
Corante preto reativo 5	Lâmpada de Hg de média pressão	$-\frac{dC_d}{dt} = \frac{k_a I C_{H_2O_2}}{k_b + C_{H_2O_2}} C_d$	5.35
Corante azo-ácido	Lâmpada de Hg de baixa pressão	$-\frac{dC_d}{dt} = \frac{2\phi f_{H_2O_2} k_h I}{k_b C_{d0}} C_d$ $f_{H_2O_2} = \frac{\epsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{\epsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + \epsilon_d C_d}$	5.36

Algumas empresas já estão disponibilizando comercialmente projetos de implantação do sistema H_2O_2/UV , principalmente para degradação de compostos orgânicos. Entre estas empresas estão:

- Peroxidation System, Inc.;
- Solarchem Environmental System;
- Ultrox International;
- Magnum Water Technology;
- Energy and Environmental Engineering, Inc.;
- Solar Kinetics, Inc.;
- Germetec;
- Aquionics (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

5.6

Comparação entre os métodos de tratamento de efluentes cianetados

A **Tabela 5.6** apresenta uma comparação entre os métodos mais usados para tratamento de efluentes contendo espécies cianídricas e os métodos com grande potencial de aplicação. De uma maneira geral, os processos oxidativos avançados apresentam como vantagens as seguintes características:

- A destruição do contaminante é realizada dentro do reator;
- Não requer transferência de fase;
- Os equipamentos são compactos e silenciosos;
- Podem ser usados como um tratamento completo, como um pré-tratamento ou em etapas de polimento;

- Podem ser combinados com processos biológicos ou carvão ativado diminuindo o custo total do tratamento;
- Podem ser realizados à pressão e temperatura constantes (DEZOTTI, 1998).

Tabela 5.6 – Comparação entre os processos mais usados para tratamento de efluentes contendo espécies cianídricas e os métodos com potencial de aplicação (BONAN,1992; LIMA, 1998; DEZOTTI, 1998; MOSHER, 1996; FONSECA, 2003).

Processo	Vantagens	Desvantagens
AVR	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Redução dos custos com reagentes (cianetos e oxidantes); <input checked="" type="checkbox"/> Redução nas concentrações de cianeto e íons metálicos no efluente final. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Os custos do processo podem ser elevados; <input checked="" type="checkbox"/> Requer equipamentos especiais e segurança,
Degradação natural	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Simplicidade; <input checked="" type="checkbox"/> Baixíssimo custo operacional 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Dependência de fatores climáticos
Oxidação com H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> O reagente em excesso se decompõe em água e oxigênio; <input checked="" type="checkbox"/> Relativamente fácil de operar. <input checked="" type="checkbox"/> Permite oxidação do cianeto e dos complexos metálicos de Cu, Zn e Ni e a remoção dos ferrocianetos por precipitação; <input checked="" type="checkbox"/> Alta solubilidade do H₂O₂; <input checked="" type="checkbox"/> Pode ser operado em escala contínua ou batelada. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> A reação de oxidação pode necessitar de necessitar de um catalisador; <input checked="" type="checkbox"/> Em pH elevado ou na presença de catalisadores a decomposição do H₂O₂ pode ser significativa. <input checked="" type="checkbox"/> O lodo gerado pela precipitação do ferrocianeto com cobre deve ser disposto adequadamente.
Processo SO ₂ /ar (INCO)	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Pode ser operado em regime contínuo ou batelada; <input checked="" type="checkbox"/> Pode oxidar o cianeto livre os complexos complexos metálicos de Cu, Zn e Ni e remover os ferrocianetos por precipitação; <input checked="" type="checkbox"/> custos operacionais comparáveis aos de outros processos. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Pagamento dos impostos relacionados à patente; <input checked="" type="checkbox"/> O consumo de reagente pode ser excessivo <input checked="" type="checkbox"/> Corrosão devido ao SO₂ e ácido gerados; <input checked="" type="checkbox"/> O processo requer aparato para controle de pH; <input checked="" type="checkbox"/> A toxicidade do SO₂; <input checked="" type="checkbox"/> O lodo gerado pela precipitação do ferrocianeto com cobre deve ser disposto adequadamente.
Continuação da Tabela 5.6		
Cloração alcalina		<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Formação de um composto intermediário

		<p>volátil e tóxico, assim o controle de pH deve ser rígido para evitar a formação do CNCl;</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> O cloreto pode reagir com os compostos orgânicos, presentes no efluente formando compostos organoclorados; <input checked="" type="checkbox"/> Produz uma grande quantidade de lodo contendo metais pesados; <input checked="" type="checkbox"/> Consumo de reagente pode ser elevado; <input checked="" type="checkbox"/> Excesso de íons cloro e cloroaminas podem causar um impacto ambiental; <input checked="" type="checkbox"/> Exige cuidados especiais para manuseio.
Tratamento biológico	<p>Aproximação natural, bem recebido pelos reguladores;</p> <p>Baixo custo de implantação, operacional e de manutenção;</p> <p>Não emprega reagentes tóxicos;</p> <p>Simplicidade de equipamento e manutenção.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Etapa de nitrificação não se completa resultando em concentrações elevadas de amônia e nitrato. <input checked="" type="checkbox"/> Esta tecnologia ainda não está bem estabelecida; <input checked="" type="checkbox"/> Tende a ser muito específica para cada efluente; <input checked="" type="checkbox"/> Dificuldade de operação em batelada.
Ozonização	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Rápida e completa decomposição do cianeto; <input checked="" type="checkbox"/> Não requer transporte, armazenamento e manuseio de produtos químicos; <input checked="" type="checkbox"/> Não há geração de produtos tóxicos <input checked="" type="checkbox"/> Baixo custo de manutenção; <input checked="" type="checkbox"/> Operação simples. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> O ozônio deve ser gerado <i>in situ</i> <input checked="" type="checkbox"/> Alta reatividade e baixa seletividade <input checked="" type="checkbox"/> Processo caro <input checked="" type="checkbox"/> Baixa solubilidade do ozônio em água.
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> O cianeto pode ser recuperado para reutilização; <input checked="" type="checkbox"/> Metais são removidos separadamente; <input checked="" type="checkbox"/> Tecnologia e especialistas disponíveis; <input checked="" type="checkbox"/> Recomendado para soluções muito concentradas. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> O processo pode ser usado quando o tiocianato não está presente; <input checked="" type="checkbox"/> Processo caro, indicado para polimento do efluente; <input checked="" type="checkbox"/> Não indicado para processos com muita matéria sólida.
Carvão ativo	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Pode ser usado como polimento de um tratamento biológico. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Altos custos de capital e de operação <input checked="" type="checkbox"/> Não remove os metais e nem o tiocianato.
Sistema H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> As citadas para todos os processos oxidativos avançados, 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Fatores como turbidez, presença de cor e presença de outras substâncias que

	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> O reagente se decompõe em água e oxigênio; <input checked="" type="checkbox"/> Alta solubilidade do H₂O₂; <input checked="" type="checkbox"/> Reações ocorrem em fases homogêneas; <input checked="" type="checkbox"/> Permite oxidação do cianeto e dos complexos metálicos de Cu, Zn e Ni, inclusive dos ferrocianetos. 	<p>absorvam a radiação podem interferir na eficiência do processo, exigindo um pré-tratamento.</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Tempo de vida das lâmpadas <input checked="" type="checkbox"/> Formação de precipitados que se depositem na fonte de radiação também diminuem a eficiência do processo.
Sistema O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> As citadas para todos os processos oxidativos avançados, <input checked="" type="checkbox"/> Alto potencial de redução; <input checked="" type="checkbox"/> Baixas concentrações de ozônio são suficientes; <input checked="" type="checkbox"/> Ampla faixa de pH de operação; <input checked="" type="checkbox"/> Pode ser usado para efluentes coloridos contendo partículas em suspensão, pois o ozônio absorve radiação com facilidade. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Alto custo; <input checked="" type="checkbox"/> O ozônio deve ser gerado <i>in situ</i>; <input checked="" type="checkbox"/> Alta reatividade e baixa seletividade; <input checked="" type="checkbox"/> Baixa solubilidade;
Reagente de Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> As citadas para todos os processos oxidativos avançados; <input checked="" type="checkbox"/> Não precisa de radiação. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Faixa de pH de operação limitada, o que restringe as aplicações do método.
Fotocatálise	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Diminui o consumo de energia elétrica; <input checked="" type="checkbox"/> Aumenta as taxas de reação; <input checked="" type="checkbox"/> Absorve radiação no comprimento de onda da radiação solar. 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Possibilidade de formação de intermediários mais tóxicos que os contaminantes originais