



# APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

**Prof. Dr. Peterson B. Moraes**

**Laboratório de Tratamento de Efluentes  
Departamento de Tecnologia em Saneamento Ambiental  
Centro Superior de Educação Tecnológica**

**UNICAMP**

# MÉTODOS DE CONTROLE DA POLUIÇÃO DE ÁGUAS

**PROCESSOS FÍSICOS:** são destinados à remoção de sólidos grosseiros, sedimentáveis, flutuantes e umidade de lodo; homogeneização e equalização de efluentes; diluição.

- Grades de limpeza manual ou mecanizada
- Peneiras estáticas, vibratórias ou rotativas
- Caixas de areia simples ou aeradas
- Tanques de retenção de materiais flutuantes
- Decantadores
- Flotadores a ar dissolvido
- Leitões de secagem de lodo
- Filtros prensa e a vácuo
- Centrifugas
- Filtros de areia
- Adsorção em carvão ativado

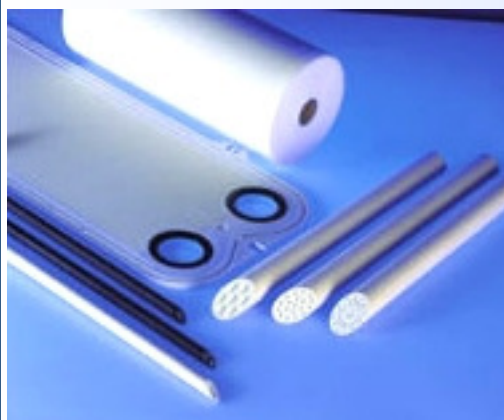
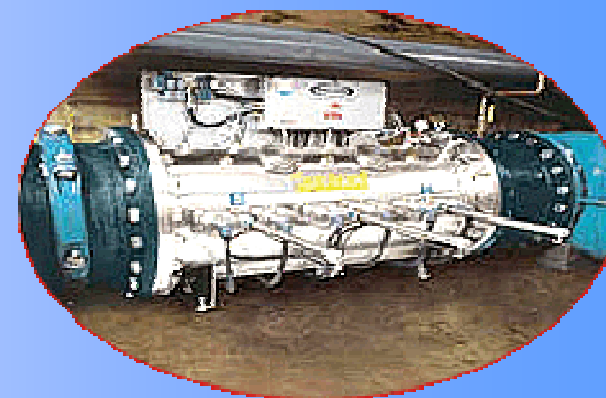
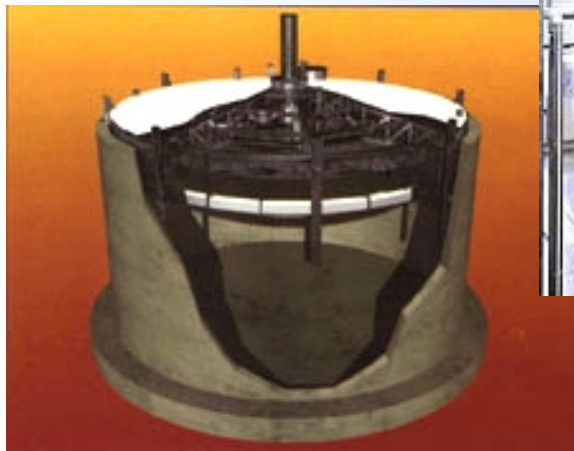
# MÉTODOS DE CONTROLE DA POLUIÇÃO DE ÁGUAS

**PROCESSOS QUÍMICOS:** utilizam produtos químicos para aumentar a eficiência de remoção de substâncias, modificar sua estrutura ou características químicas.

- Coagulação-floculação
- Precipitação química
- Oxidação
- Cloração
- Neutralização ou correção de pH

**PROCESSOS BIOLÓGICOS:** dependem da ação de microrganismos aeróbios ou anaeróbios. Procuram reproduzir os fenômenos biológicos observados na natureza.

- Lodos ativados e suas variações
- Filtros biológicos aeróbios ou anaeróbios
- Lagoas aeradas
- Lagoas de estabilização facultativas e anaeróbias
- Digestores anaeróbios







## PRINCIPAIS OXIDANTES E SISTEMAS

- Cloro ( $\text{Cl}_2$ )
- Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )
- Ozônio ( $\text{O}_3$ )
- Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )
- Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- $\text{SO}_2$ /ar
- Ferrato ( $\text{FeO}_4^{-2}$ )
- Oxidação em ar úmido
- Oxidação supercrítica com água

## PRINCIPAIS REDUTORES

- Dióxido sulfúrico ( $\text{SO}_2$ )
- Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- Ferro na forma ferrosa ( $\text{Fe}^{+2}$ )
- Sulfito ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), bissulfito ( $\text{NaHSO}_3$ ), metabissulfito ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) e hidrosulfeto de sódio ( $\text{NaHS}$ )
- Sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ )
- Sulfato ferroso ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ )
- Hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_2$ )

## Destruição de poluentes no processo biológico

Partículas solúveis – assimiladas pelas endoenzimas

Partículas em suspensão – quebradas por exoenzimas para posterior assimilação pelas endoenzimas (hidrólise):

proteínas → aminoácidos

carboidratos → açúcares solúveis

lipídeos → ácidos graxos de cadeia longa e glicerina



## Organismos atuantes na biodegradação de m.o.

**Protozoários:** *Amoeba*, *Paramecium*, *Colpoda*, *Epistylis*, *Vorticella*, etc.

**Fungos:** *Fusarium aqueductum*, *Geotrichum candidum*, *Pullularia pullulans*, *Ascioides rubescens*, etc.

**Bactérias:** *Sphaerotilus*, *Pseudomonas*, *Beggiatoa*, *Actinomyces*, etc. **Metanogênicas:** *Methanobacterium formicicum*, *Methanococcus mazei*, *Methanobacterium suboxidans*, *Methanosarcina methanica*, etc.

**Artrópodos:** *Daphnia*, *Chironomus*, *Tubifera*, etc.

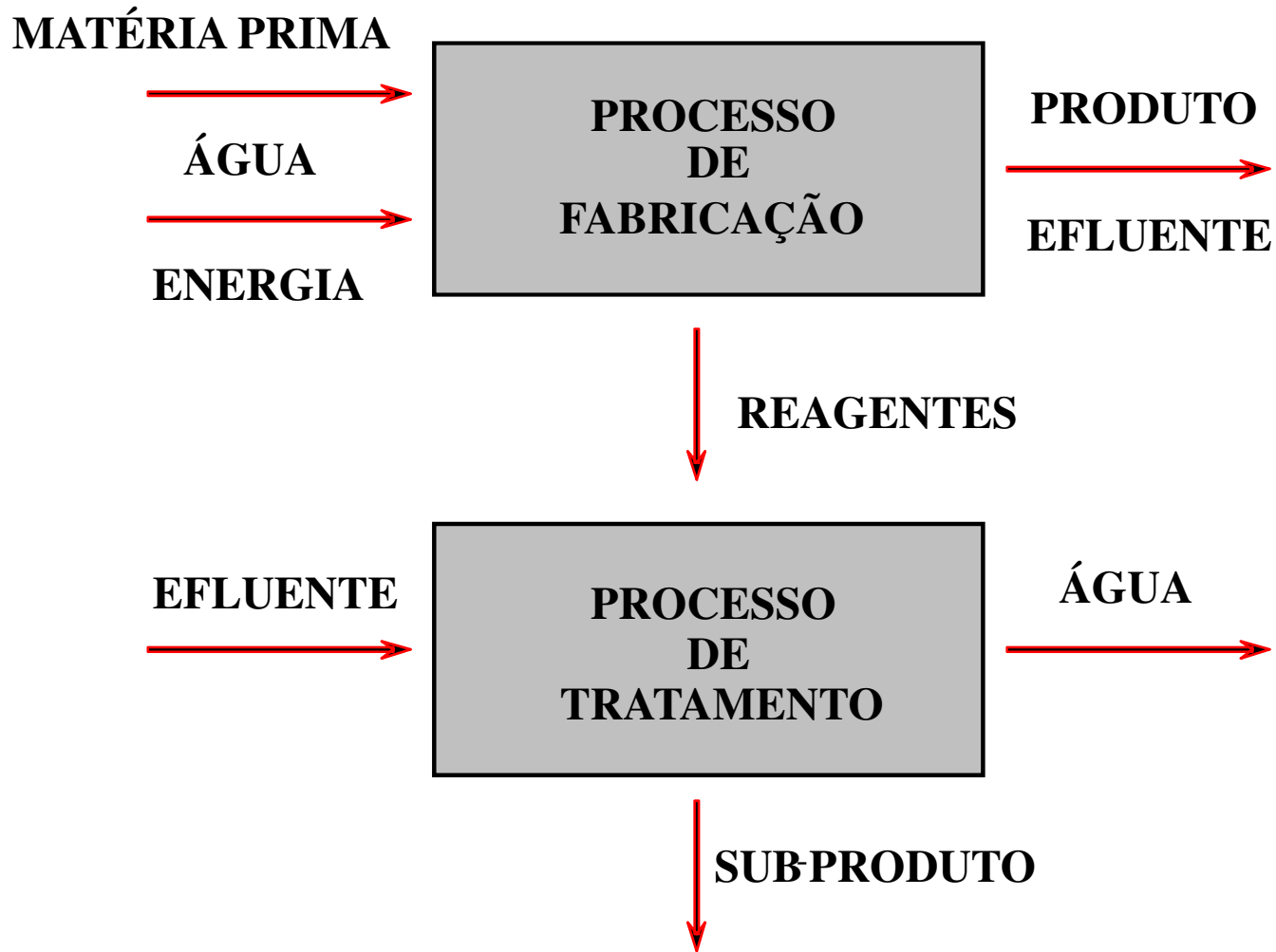
**Vermes aquáticos:** *Tubifex*, *Lymnodrilus*, etc.

**Microinvertebrados:** *Formica cinerea*, etc.

**Insetos:** Colêmbolos (família *Entomobrydae*)

mecanismo

# Ciclo de produção com tratamento convencional de efluentes



**Transferência de fase !!!**

## Potenciais de oxi-redução

Redox Reaction	$E_0$ (NHE) volt, 25°C
$F_2 + 2e = 2F^-$	2.87
$OH + H^+ + e = H_2O$	2.33
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = H_3O_2^+$	1.76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$	1.57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49
$HOCl + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1.49
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.36
$HBrO + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1.33
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1.24
$ClO_2(g) + e = ClO_2^-$	1.15
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1.07
$2HO + H^+ + 2e = I^- + H_2O$	0.99
$ClO_2(aq) + e = ClO_2^-$	0.95
$ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0.90
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	0.87
$ClO^{2-} + 2H_2O + 4e = Cl^- + 4OH^-$	0.78
$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 4OH^-$	0.70
$I_2 + 2e = 2I^-$	0.54
$I_3 + 3e = 3I^-$	0.53
$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0.49

# Porque os processos foto e eletroquímico ?

## Histórico:

- 1888 - Leeds: tratamento eletrolítico de esgoto;
- 1887 - Downes & Blunt; Roux: exposição à luz solar de bactérias causadoras da peste bubônica e difteria;
- 1903 - Barnard & Morgan: efeitos bactericidas;
- 1910 - Primeiro uso conhecido da radiação ultravioleta para desinfecção de água na França;
- 1929 - Relação entre a desinfecção e absorção de luz UV pelo ácido nucléico;
- 1930 - desenvolvimento de lâmpadas fluorescentes e produção de lâmpadas germicidas tubulares.

A constatação de que baixas doses de radiação UV poderiam inativar *Giardia* e *Criptosporídeos* ampliou o uso desta tecnologia



# Porque os processos foto e eletroquímico ?

**Já utilizados em diversos segmentos industriais:** galvanoplastia, biomedicina, aeronáutica, petroquímica, papel e celulose, ambiental.

**Processo eletrolítico:** bom para remover orgânicos de alta massa molar, cor, odor, desinfecção; durabilidade, flexível.

**Processo fotolítico:** desinfecção eficiente, baixo custo, processo simples, sem adição de reagentes, etc.

# Vantagens e desvantagens do processo biológico

## Limitações

- grandes flutuações de carga orgânica, pH, temperatura
- não remove cor
- geram lodo
- presença de compostos refratários, persistentes e/ou substâncias tóxicas e inibidoras do processo de biodecomposição, soluções salinas (plasmólise)
- pequena área disponível
- alto custo de implantação
- longos tempos de retenção do efluente

## Pontos favoráveis

- bom para remover orgânicos de baixa massa molar
- baixo custo de operação, já difundido
- pouca manutenção

# Vantagens e desvantagens do processo eletrolítico

## Limitações

- alto custo de operação
- deve-se ter domínio sobre o processo se o efluente conter alto teor de cloro no caso do tratamento de c.o.

## Pontos favoráveis

- baixo custo de implantação
- ocupa pouco espaço
- seletividade
- compatibilidade ambiental (elétron, pode não gerar lodo)
- facilidade de automação
- versatilidade, estabilidade
- eficácia (remoção de cor, odor, turbidez, metais, microrganismos, rapidez)

# Vantagens e desvantagens do processo fotoquímico

## Limitações

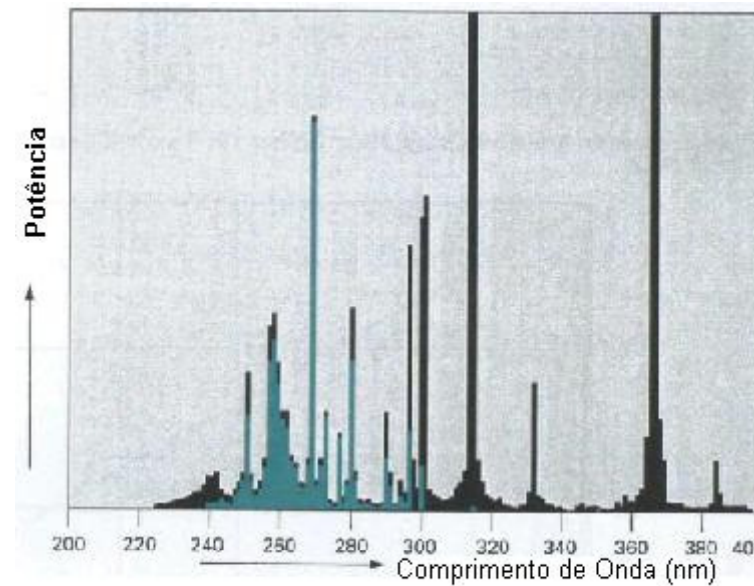
- presença de sólidos em suspensão e/ou turbidez
- dose mínima necessária para desinfecção
- não produz efeito residual (fotoreativação e reação no escuro)

## Pontos favoráveis

- baixo custo de implantação
- ocupa pouco espaço
- compatibilidade ambiental (fóton, não gera: THM, cloroaminas ou lodo)
- facilidade de operação e automação
- eficácia (remoção de cor, odor, microrganismos, rapidez)
- não necessita da adição de reagentes (fotólise)



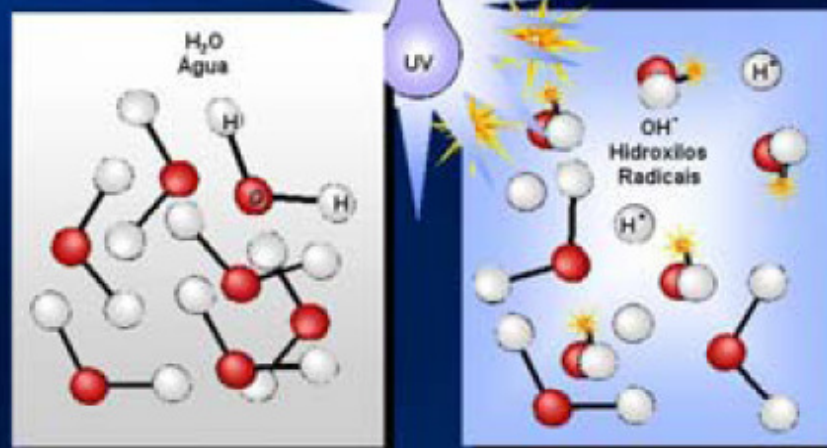
## Comparação entre diferentes métodos



Tipo	Efecto bactericida	Efecto remanente
O <sub>3</sub>	+++	0
Cl <sub>2</sub>	++	+
ClO <sub>2</sub>	++	+
Cloraminas	+	++
UV	++	0
Colorantes/luz visible	+	En estudio
Irradiación $\gamma$	+++	+++
UV/TiO <sub>2</sub>	Esterilización	En estudio

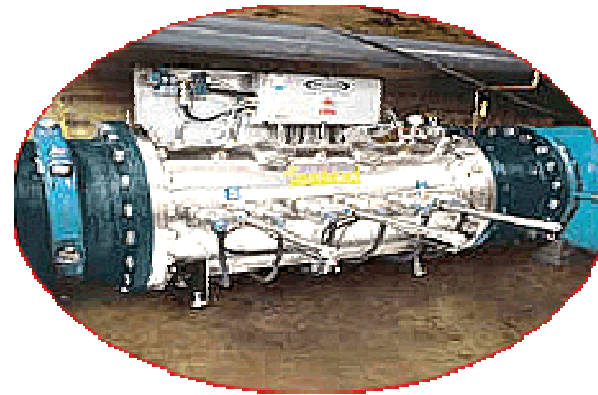
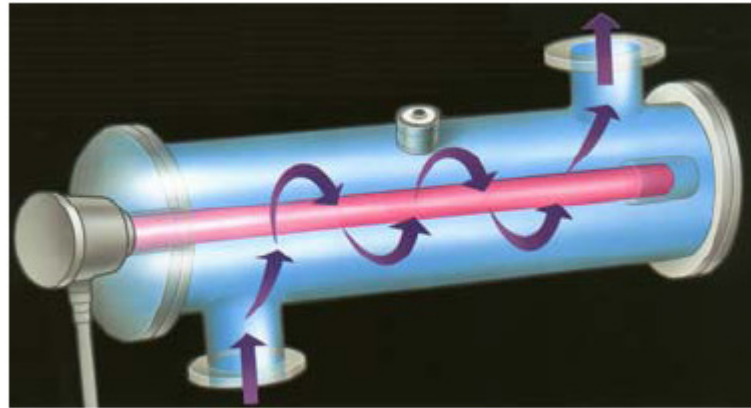
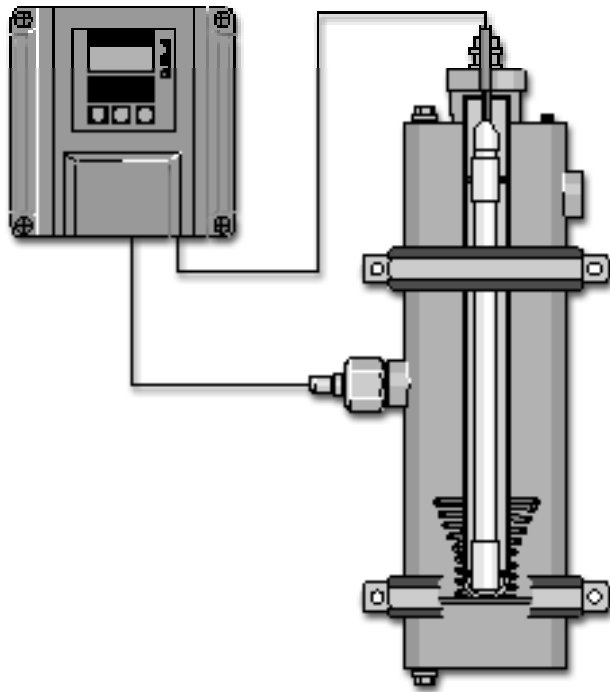
Tabla I. Efecto bactericida y remanente de algunos de los tratamientos comunes de aguas y aire.

## Gerando o Radical Hidroxila $\bullet\text{OH}$ em Água com Energia Ultravioleta



Processo Primário para Fotólise:  $\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{H}(\text{}^2\text{S}_{1/2}) + \text{OH}(\text{}^2\text{H})$

# Reator ultravioleta



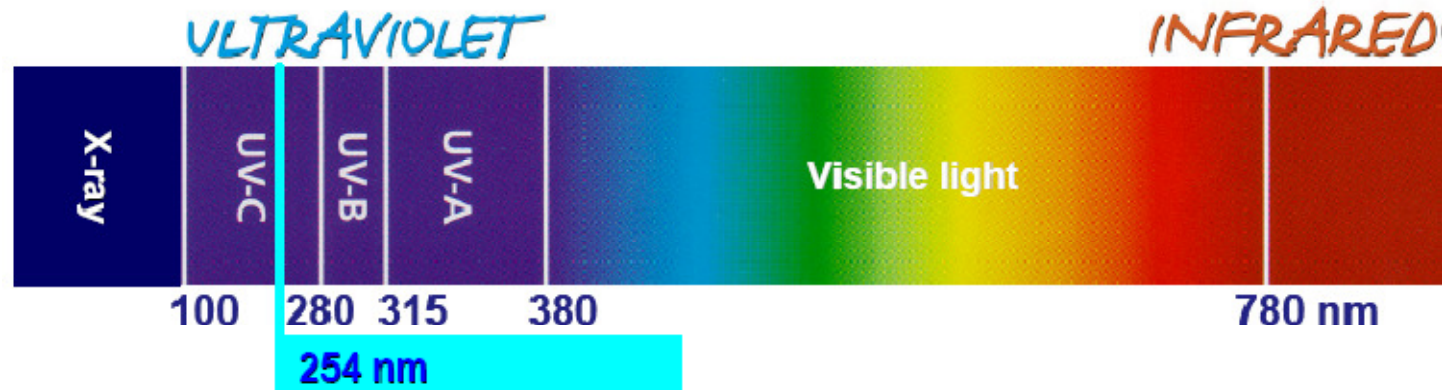
# Qual lâmpada utilizar?

## Tipos:

- **Baixa pressão e baixa intensidade: monocromáticas (254 nm: 30 a 50% da pot nominal)**
- **Baixa pressão e alta intensidade: 2 a 4x mais radiação em 254 nm que a anterior**
- **Média e alta pressão e alta intensidade: policromáticas (180 a 1370 nm) e 7 a 15% em 254 nm. UV 50 a 100x superior que as de baixa pressão e baixa intensidade.**



## Electromagnetic spectrum



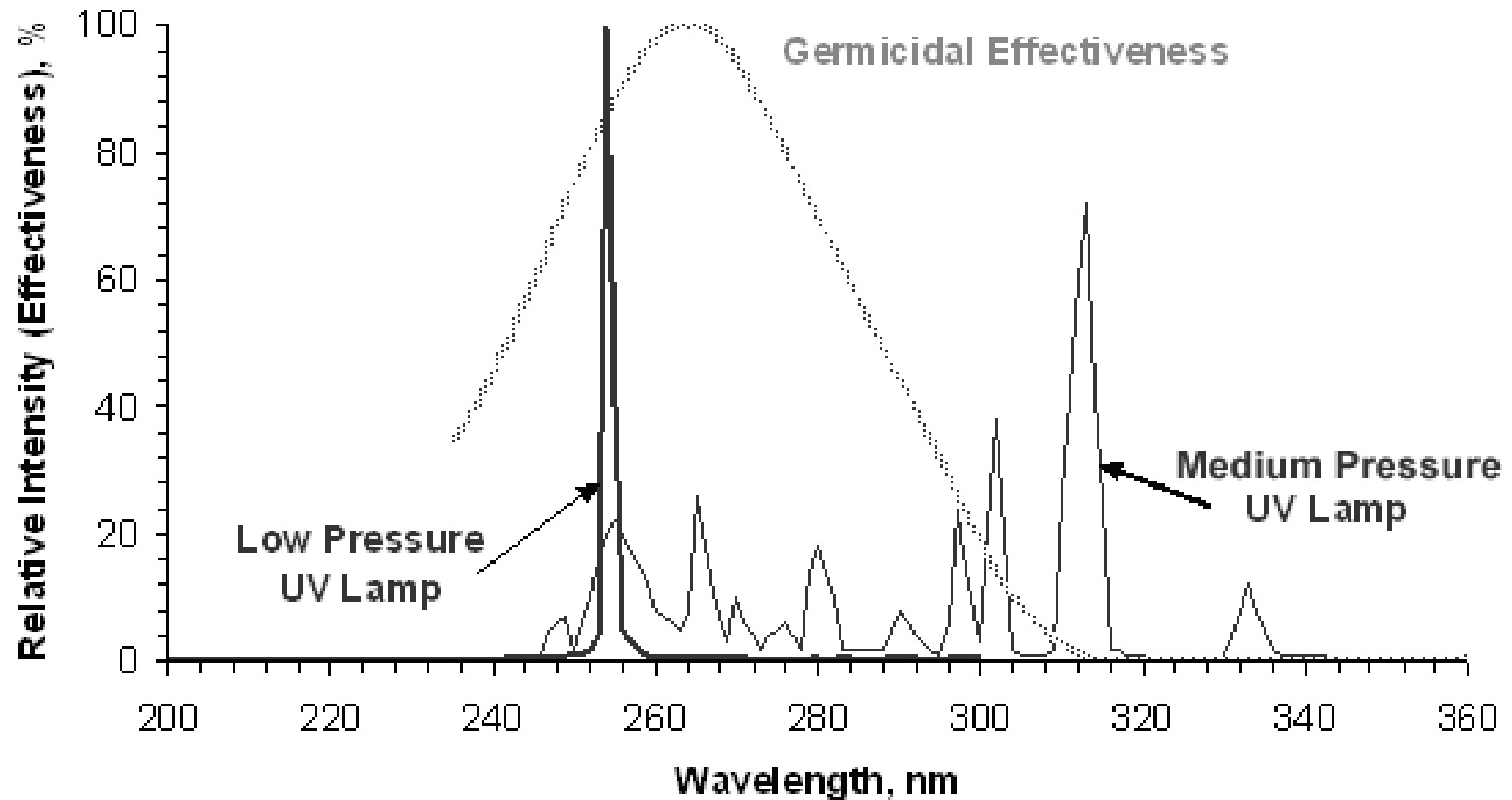
**UV-A:** UV de onda longa ou "luz negra", que é a maior parte dos raios UV emitidos pelo sol. É responsável por grande parte do efeito de bronzeamento da pele e, em termos gerais, não é prejudicial e é usado na tratamento médico de certas doenças da pele.

**UV-B:** é uma parte pequena, porém, perigosa, da luz solar. A maior parte é absorvida pela camada de ozônio. A exposição prolongada resulta em alguns tipos de câncer da pele, envelhecimento da mesma e catarata nos olhos.

**UV-C:** UV de onda curta, não presente na luz solar. Inclui UV germicida (253.7nm), usado na desinfecção. A superexposição causa vermelhidão da pele e irritação dos olhos, ambos transitórios, mas acredita-se que não cause câncer da pele, nem catarata nos olhos.

**Tolerância:** Para UV germicida de 254 nm, o limite de exposição é menor que 0,2 microwatts/cm<sup>2</sup> num período de 8 horas.

## Espectro de emissão de lâmpadas UV



## Níveis de energia ultravioleta a 254 nm necessário para exterminar 99,9% dos microorganismos abaixo ( $\mu\text{W}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ )

### BACTÉRIAS

<i>Bacillus anthracis</i>	8.700
<i>Bacillus subtilis</i> (vegetative)	11.000
<i>Clostridium tetani</i>	22.000
<i>Corynebacterium diphtheriae</i>	6,500
<i>Escherichia coli</i>	7.000
<i>Legionella pneumophila</i>	3.800
<i>Leptospira interrogans</i> (infectious Jaundice)	6.000
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	10.000
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (environmental strain)	10.500
<i>Salmonella enteritidis</i>	7.600
<i>Salmonella typhosa</i> (Typhoid Fever)	6.000
<i>Sarcinia lutea</i>	26.400
<i>Shigella dysenteriae</i> (Dysentery)	4.200
<i>Staphylococcus aureus</i>	7.000
<i>Streptococcus faecalis</i>	10.000
<i>Streptococcus hemolyticus</i>	5.500
<i>Viridans streptococci</i>	3.800
<i>Vibrio cholerae</i>	6.500

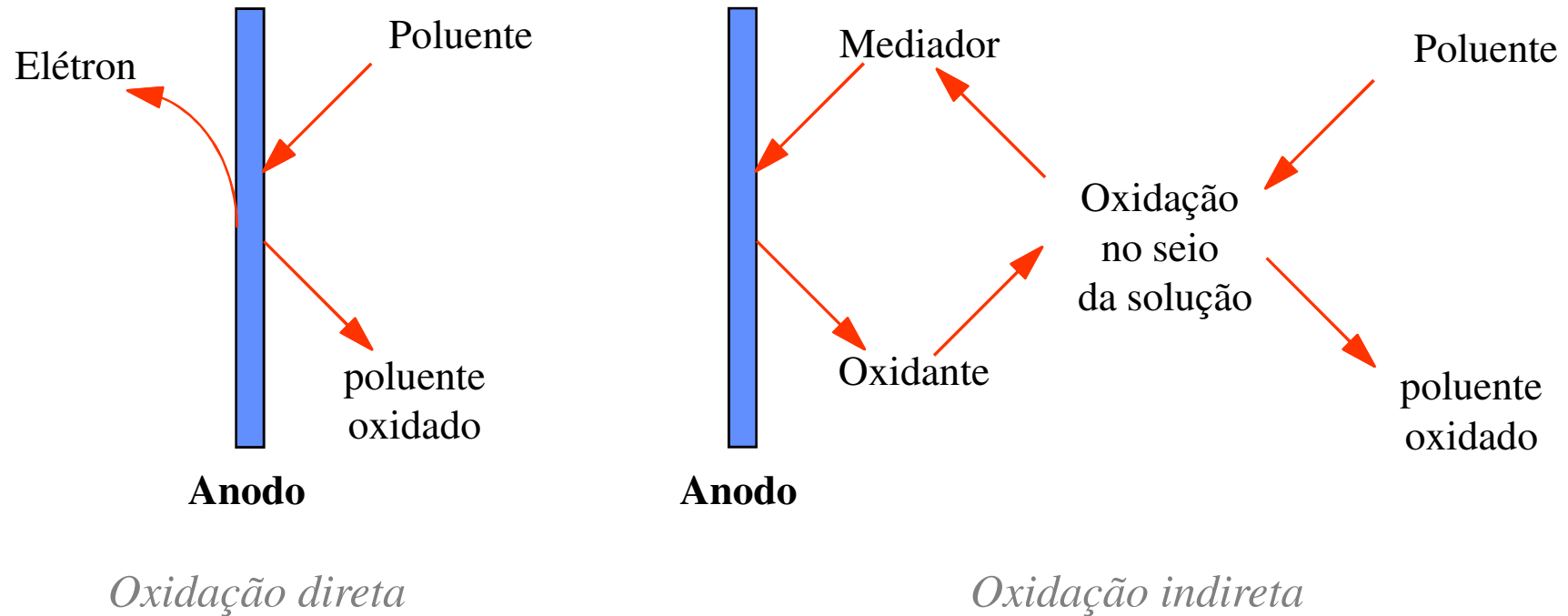
**Exhibit 2.5: UV Dose Requirements for Inactivation of *Cryptosporidium*, *Giardia*, and Viruses During Validation Testing**

	Log Inactivation							
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
<i>Cryptosporidium</i>	1.6	2.5	3.9	5.8	8.5	11.7	-	-
<i>Giardia</i>	1.5	2.1	3.0	5.2	7.7	10.8	-	-
Virus	39.4	58.1	79.1	100.1	120.7	142.6	163.1	186.0

Note: All values presented in mJ / cm<sup>2</sup>

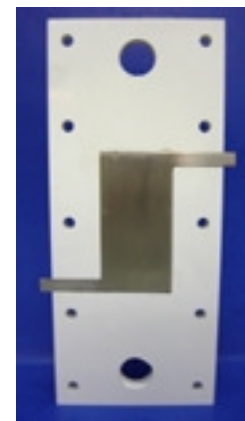
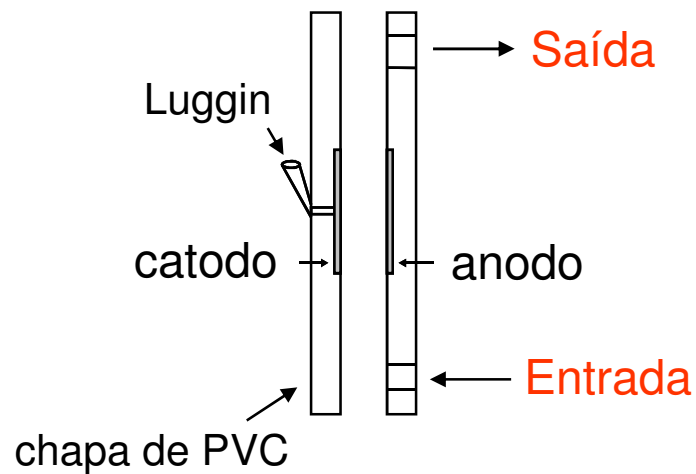
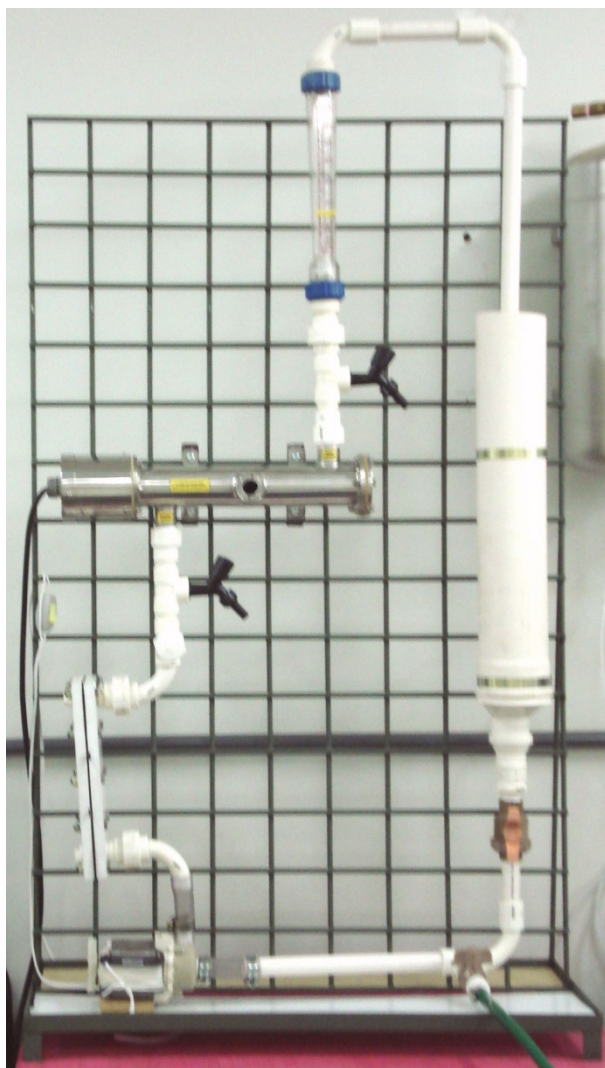
# Esquema geral de oxidação eletrolítica

eletrólise



**Oxidantes:**  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\bullet\text{OH}$ , etc.

# Sistema foto-eletriquímico para tratamento de água/efluentes



Anodo: Ti revestido com 70%TiO<sub>2</sub>/30%RuO<sub>2</sub>  
 Catodo: aço-inoxidável



## Resultados para suspensão contendo *E. coli* ( $\sim 10^6$ UFC/ML)

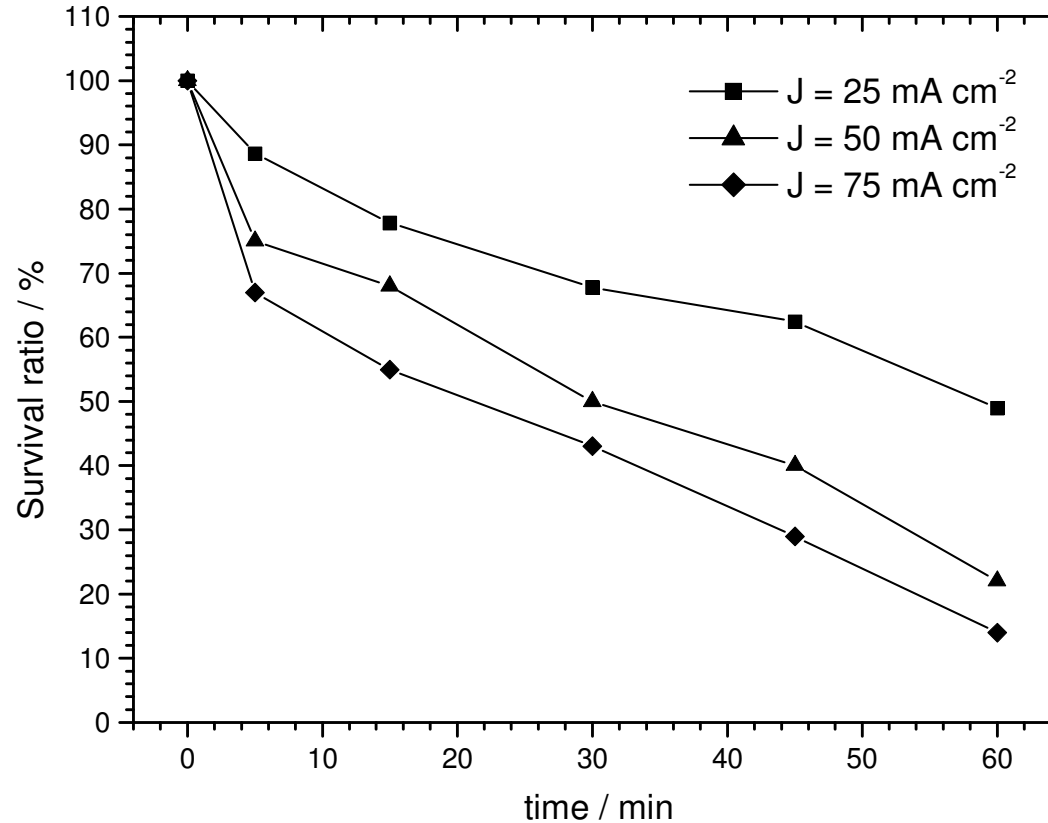
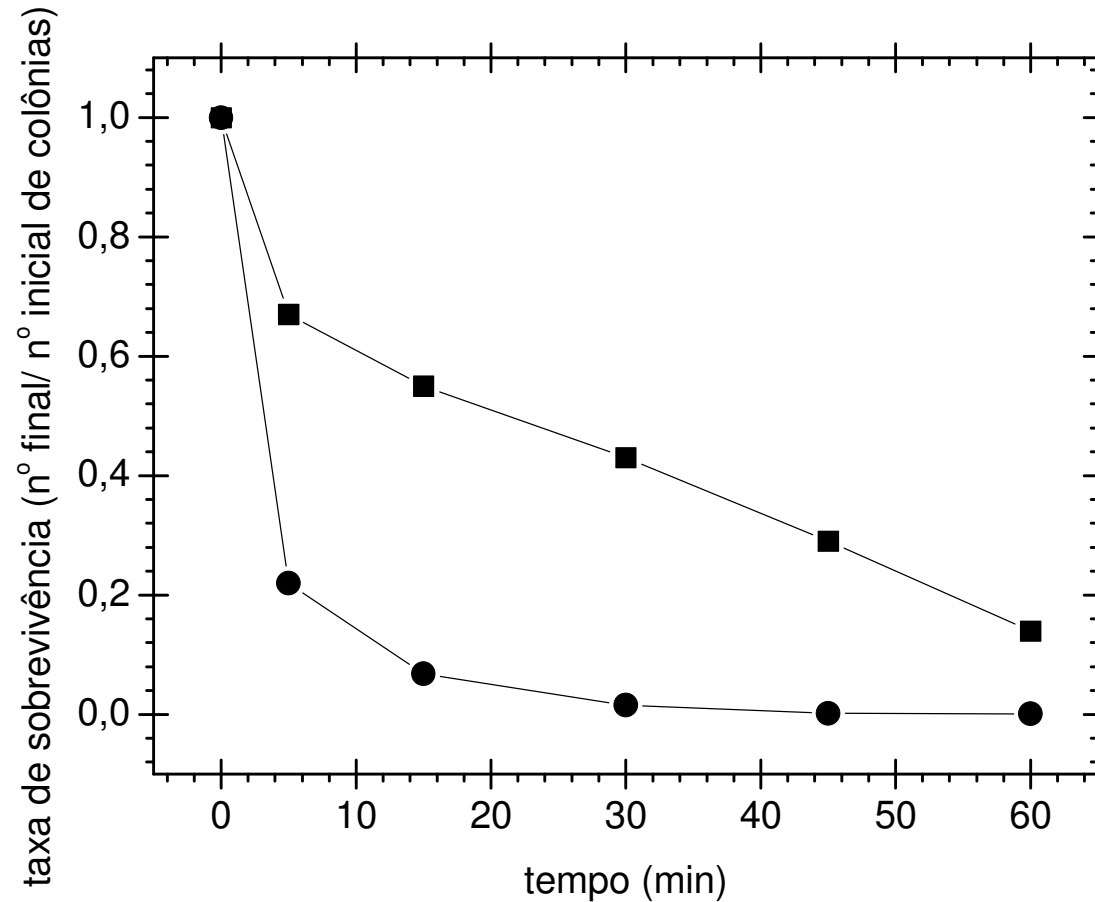


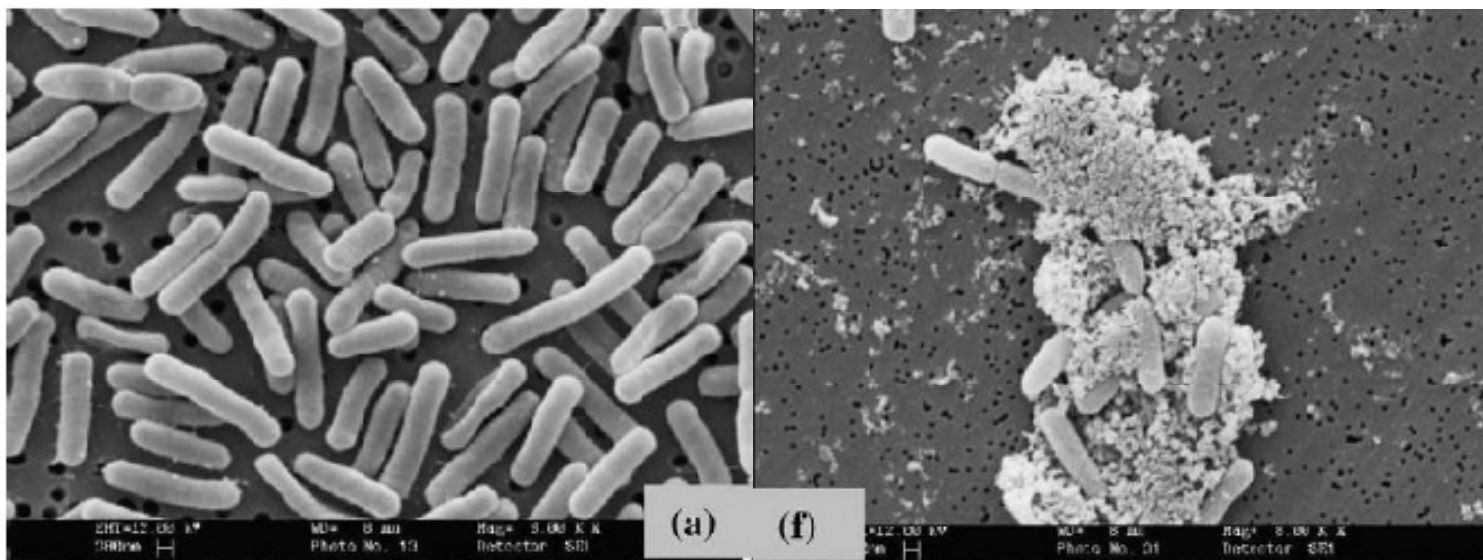
Figura: Sobrevivência da *E. coli* em função do tempo de eletrólise. Vazão 500 L h<sup>-1</sup>.

## Resultados para suspensão contendo $\sim 10^6$ UFC/mL

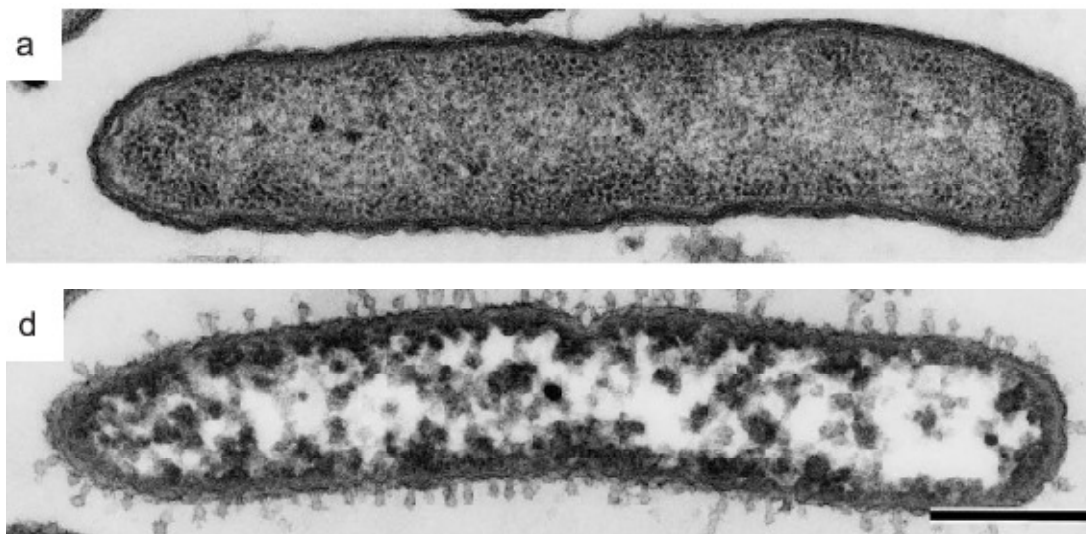


Taxa de sobrevivência da *E. coli* (□) e *S. aureus* (●) após o tratamento eletrolítico em função do tempo de eletrólise com  $75 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $500 \text{ L h}^{-1}$

## Micrografias de microrganismos



*E. coli* antes e após 2 min de eletrólise a  $25 \text{ mA cm}^{-2}$



*P. aeruginosa* antes de eletrólise e após eletrólise

Inibição celular: Grupo VIII-B, complexos metálicos

Oxidação e/ou dimerização da coenzima A

Troca de cargas

Inativação da enzima citoplasmática

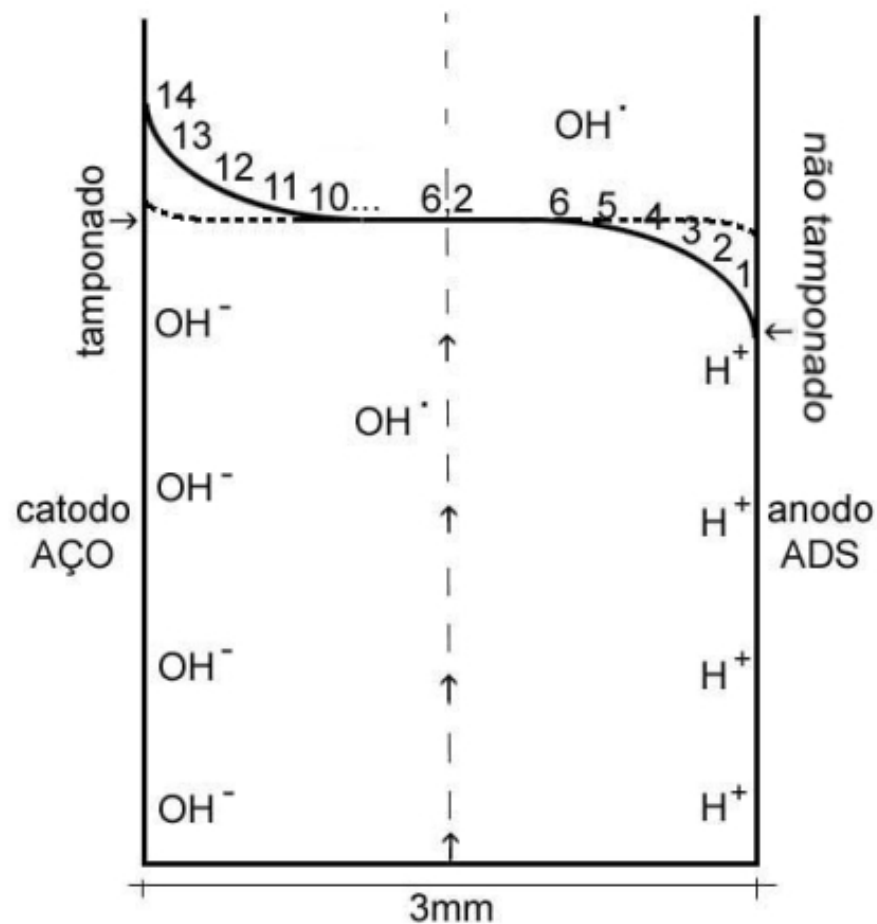
Eletroporação (aumento da permeabilidade e diminuição da seletividade)

Ação de espécies oxidantes:  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl^-$ ,  $HOCl$ ,  $OCl^-$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H_2O_2$ , etc.

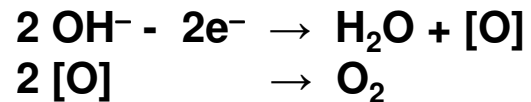
No caso do eletrodo DSA em *E. coli*:

Gradiente de pH próximo aos eletrodos e na formação de radicais hidroxila

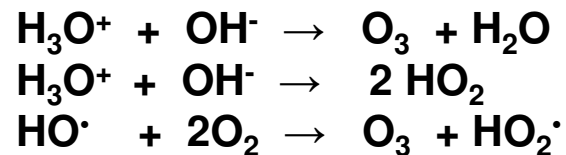
# Mecanismos nos microrganismos



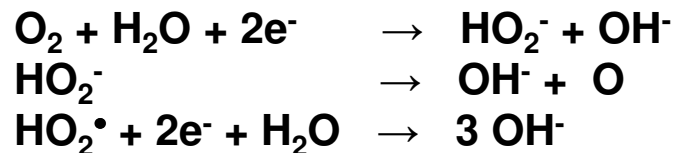
Em trabalhos usando eletrodo de titânio para desinfecção de águas contendo microrganismos (Patermarakis e Fountoukidis, 1990) foram propostas as seguintes reações para explicar a desinfecção proporcionada pelo tratamento eletrolítico:



Devido ao baixo tempo de vida do radical oxigênio, acredita-se que sua ação ocorra somente nas proximidades da superfície do eletrodo. Também no anodo, ozônio pode ser gerado segundo as reações:



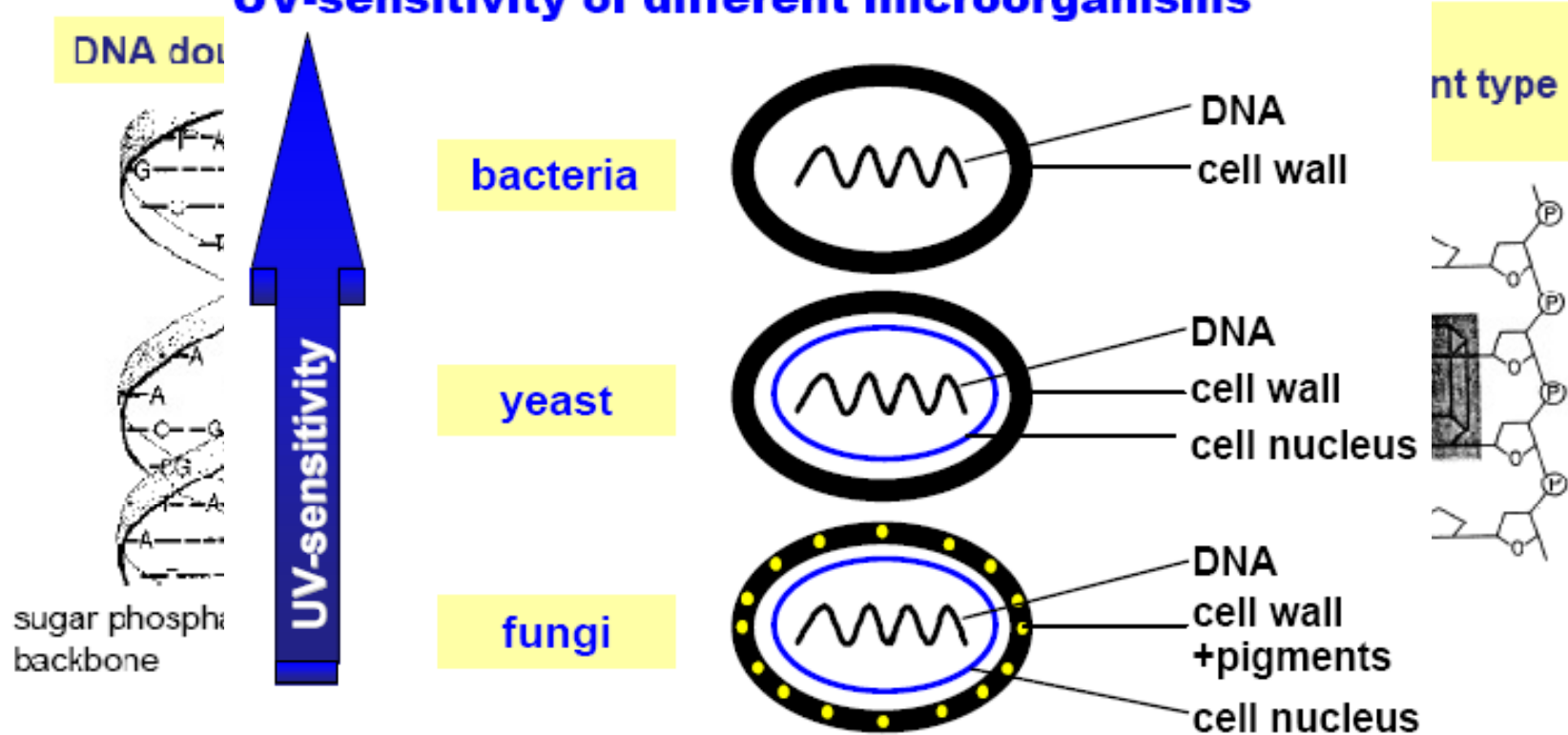
**No catodo:**





## Damage of DNA by UVC

### UV-sensitivity of different microorganisms



Microorganism	Size of cell	Length of DNA	Number of base pairs
Escherichiacoli (Bacteria)	1 $\mu$ m	1360 $\mu$ m	4 millions

## Fotorreativação e recuperação no escuro

**Fotorreativação:** recuperação fotoenzimática que monomeriza *in situ* os dímeros de piridina pela ação de enzima (300 – 500 nm).

**Recuperação no escuro:** substituição dos nucleotídeos lesados e de uma sequência de nucleotídeos adjacentes, com posterior ressíntese da sequência original (recuperação por excisão-ressíntese).

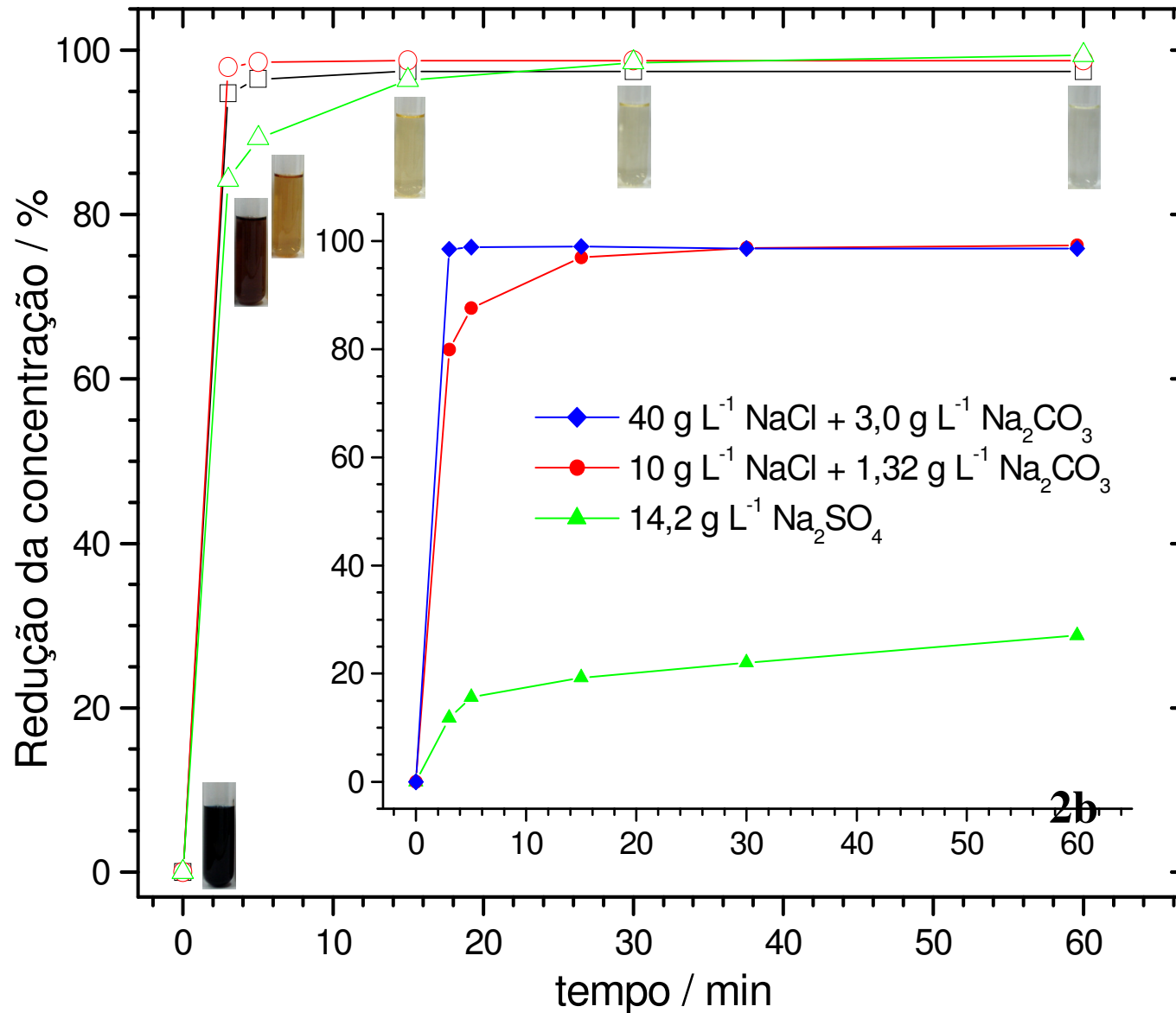
Maiores doses de radiação → menor possibilidade de fotorreativação (não há tempo de reverter as dimerizações antes que inicie a duplicação).

Corpos d'água rasos e com baixa turbidez são mais susceptíveis à fotorreativação. Foi demonstrado que muitos microorganismos são capazes de se auto-regenerar após exposição a lâmpadas de baixa pressão, sobretudo se são posteriormente expostos à luz solar – que é o que ocorre em muitas ETEs.

## Mecanismo de reparação de danos dos microrganismos

- Alguns estudos sobre o mecanismo de reativação dos microrganismos mostram que:
  - Para Giárdia, após exposição à doses típicas do processo de desinfecção, não ocorre reparação;
  - Criptosporídeos também não recuperam a capacidade infectiva após a inativação por radiação UV;
  - O RNA dos vírus não dispõem das enzimas necessárias para possibilitar a sua reparação e dependem do hospedeiro para este processo;
  - As bactérias podem ser reativadas após a exposição à radiação ultravioleta.

# Resultados obtidos para o corante Remazol azul escuro HR



**Figura 2a:**

$J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q = 500 \text{ L h}^{-1}$ ,  $\text{pH } 10,61$ ,  $\text{NaCl} = 10.000 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1320 \text{ mg L}^{-1}$  e UV ligada no início

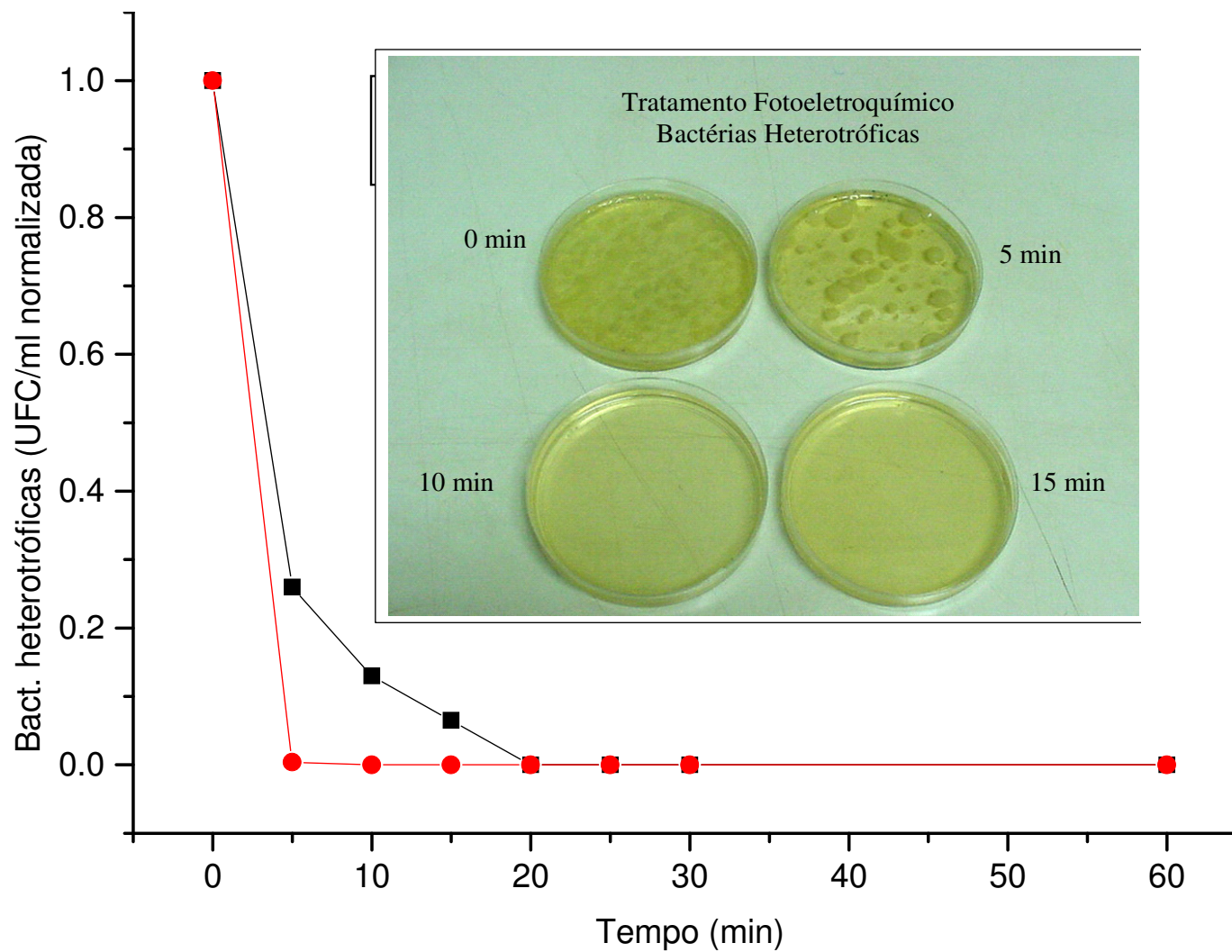
**Figura 2b:**

Corante =  $98 \text{ mg L}^{-1}$  para as mesmas condições descritas acima.

—□—  $C_i = 47 \text{ mg L}^{-1}$ , —○—  $C_i = 98 \text{ mg L}^{-1}$ , —△—  $C_i = 192 \text{ mg L}^{-1}$

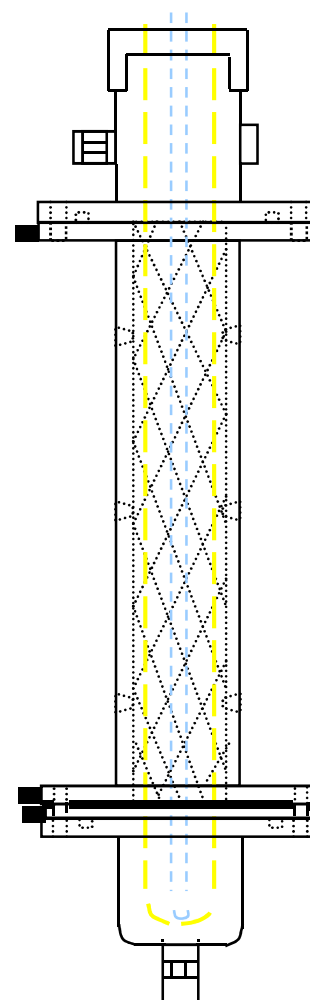
## Resultados no tratamento de esgoto hospitalar

$I = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $1000 \text{ L/h}$ ,  $V = 20 \text{ L}$



# Sistema fotoeletroquímico construído

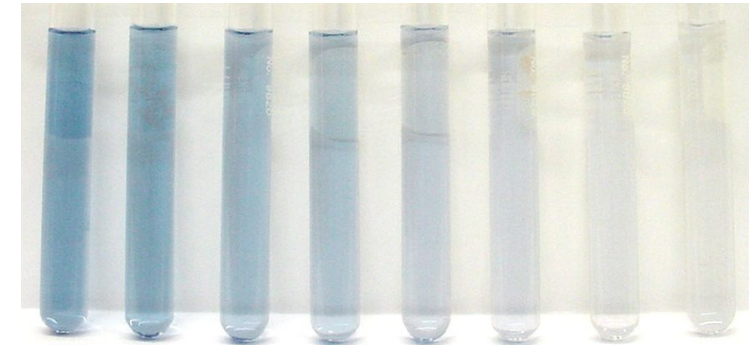
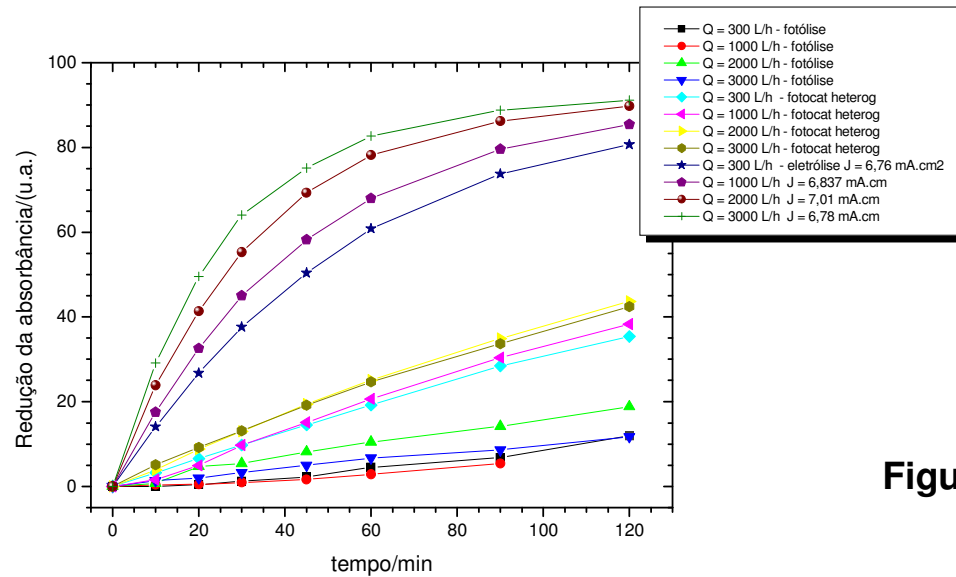
[lâmpada](#)





# Resultados obtidos

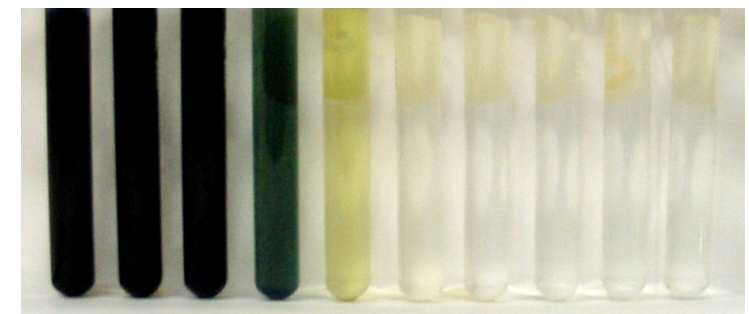
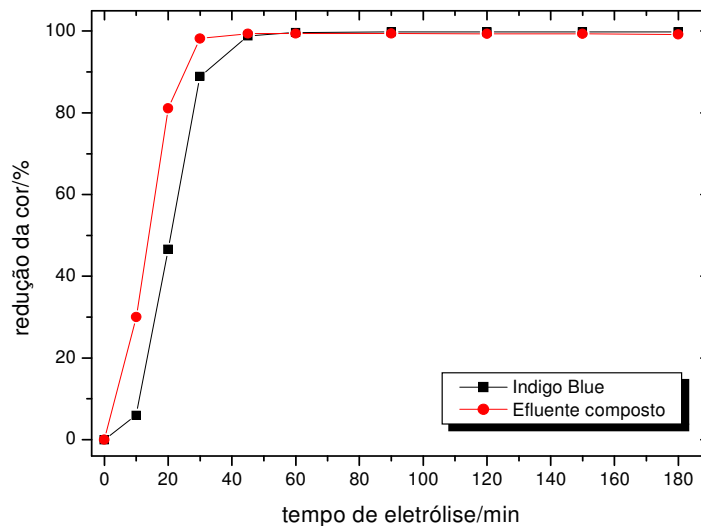
Testes preliminares: solução do corante Preto Remazol 15 ppm, com adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M e efluente têxtil real, com adição de NaCl 0,64 M



0 min

120 min

Figura: Descoloração sofrida no processo eletrolítico,  $J = 46,06 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $Q = 1000 \text{ L.h}^{-1}$ .



0 min

180 min

Figura: Descoloração sofrida no processo eletrolítico,  $J = 67,11 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $Q = 3000 \text{ L.h}^{-1}$ .

## Resultados no tratamento de chorume

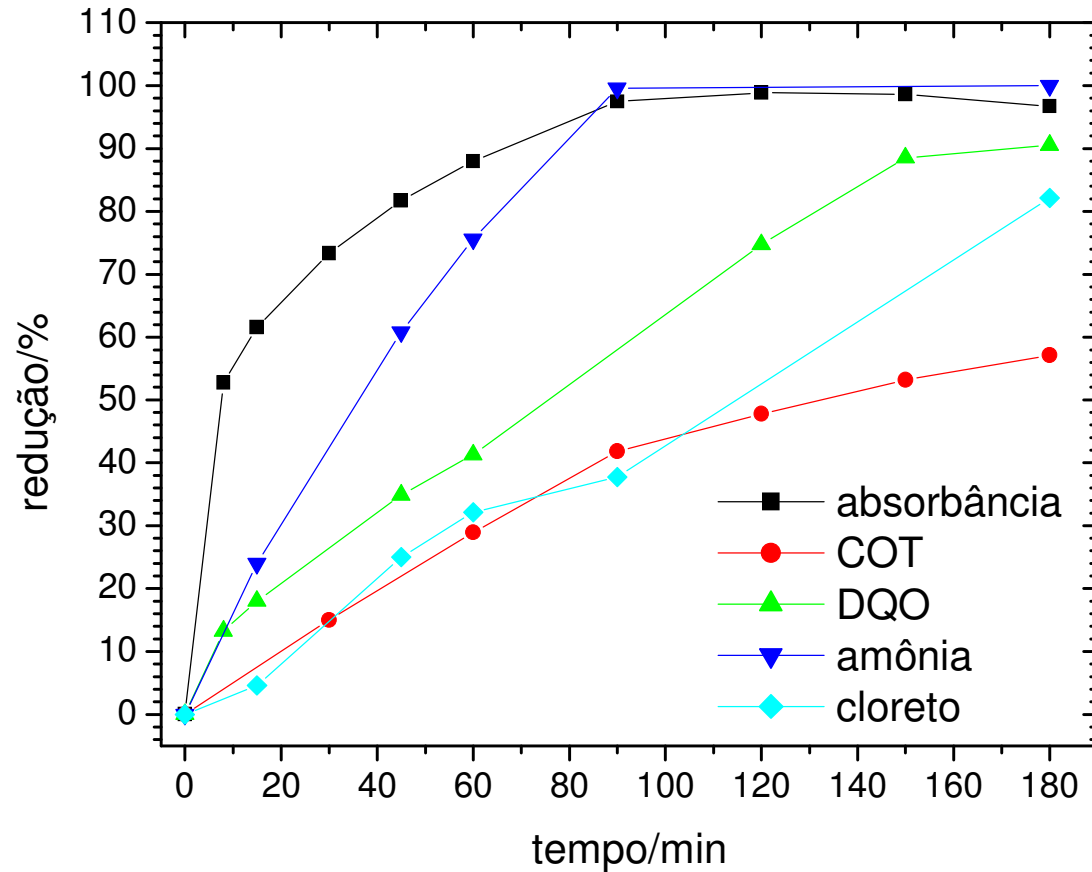
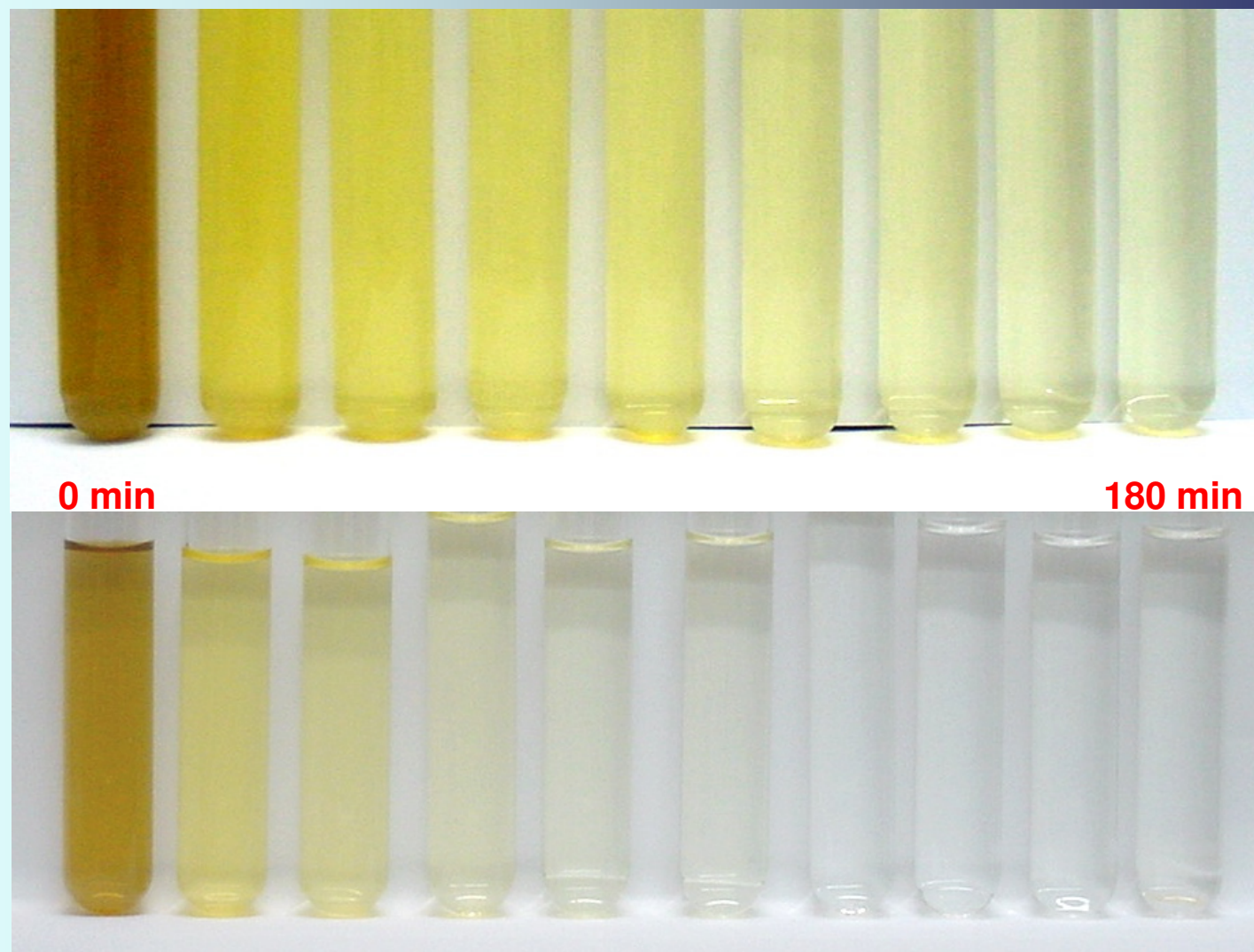


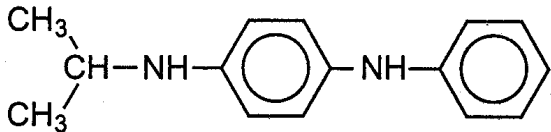
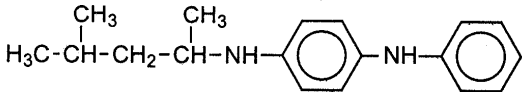
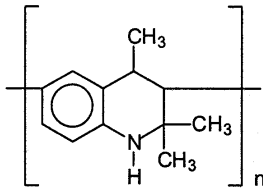
Gráfico dos parâmetros medidos em função do tempo de eletrólise com  $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_m = 10,21 \text{ V}$  a  $2000 \text{ L h}^{-1}$ .

## Resultados no tratamento de chorume



**Figura 6:** Foto da descoloração sofrida pelo chorume após tratamento eletrolítico, com  $J = 116 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $Q = 2000 \text{ L.h}^{-1}$ .

## Compostos presentes no efluente da indústria química

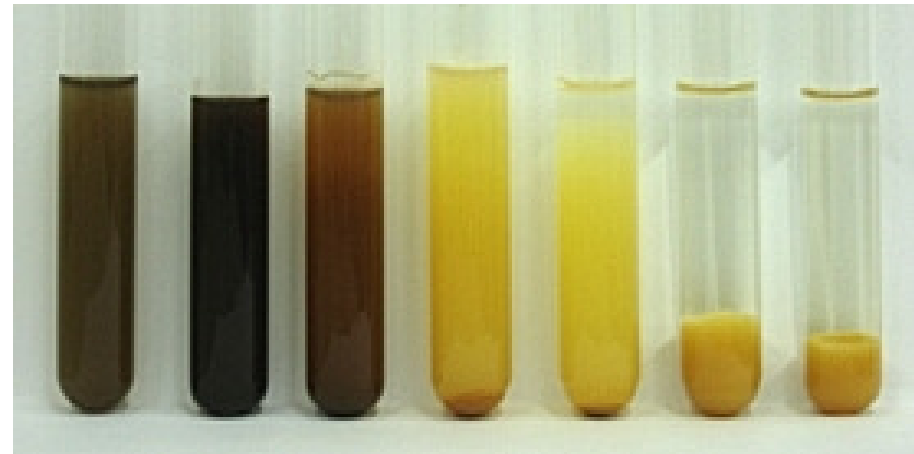
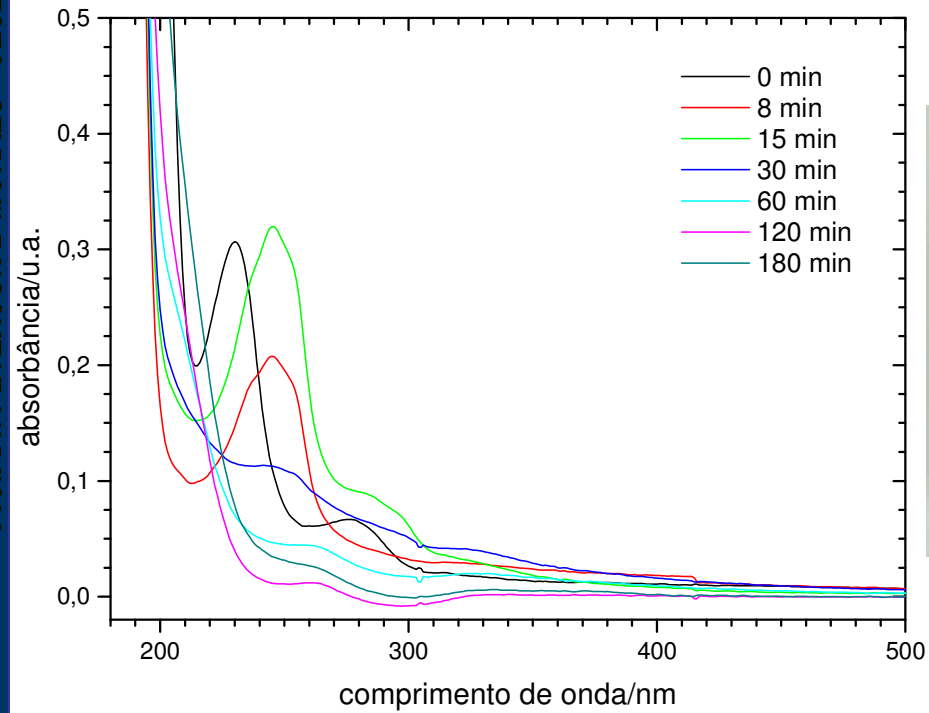
Nome comercial	Fórmula	Classificação	Dado ambiental*
Flexzone 3		p fenileno-diamina	Muito tóxico para organismos aquáticos, podendo causar efeitos de longo prazo em ambiente aquático
Flexzone 7		p fenileno-diamina	Idem ao Flexzone 3
Naugard Q		amina secundária	Em estudo
Aminox	não disponível	amina secundária	Em estudo

\* Fonte: IPCS Inchem (International Program on Chemical Safety)

# Resultados no efluente da indústria química

## 2 – Efluente entrada da lagoa

dados

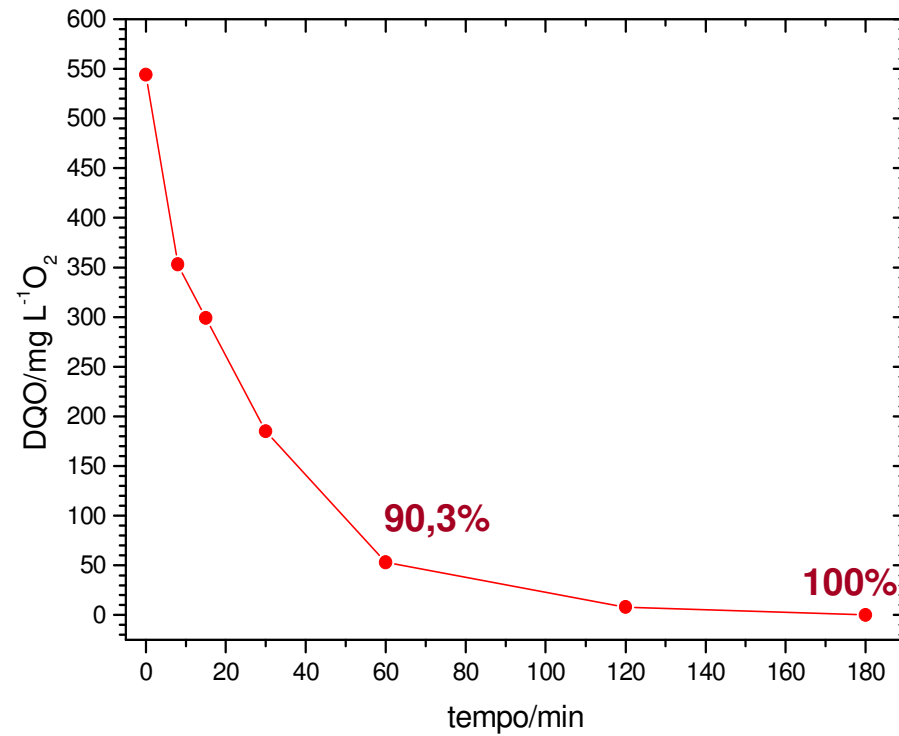
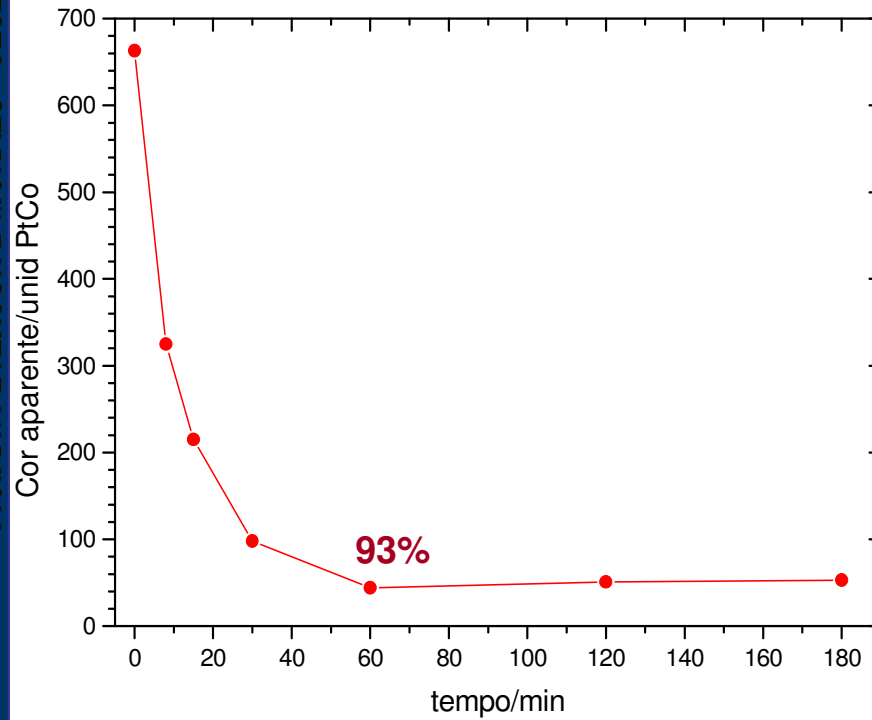


# Resultados no tratamento do efluente da indústria química

## 1 – Efluente saída da lagoa

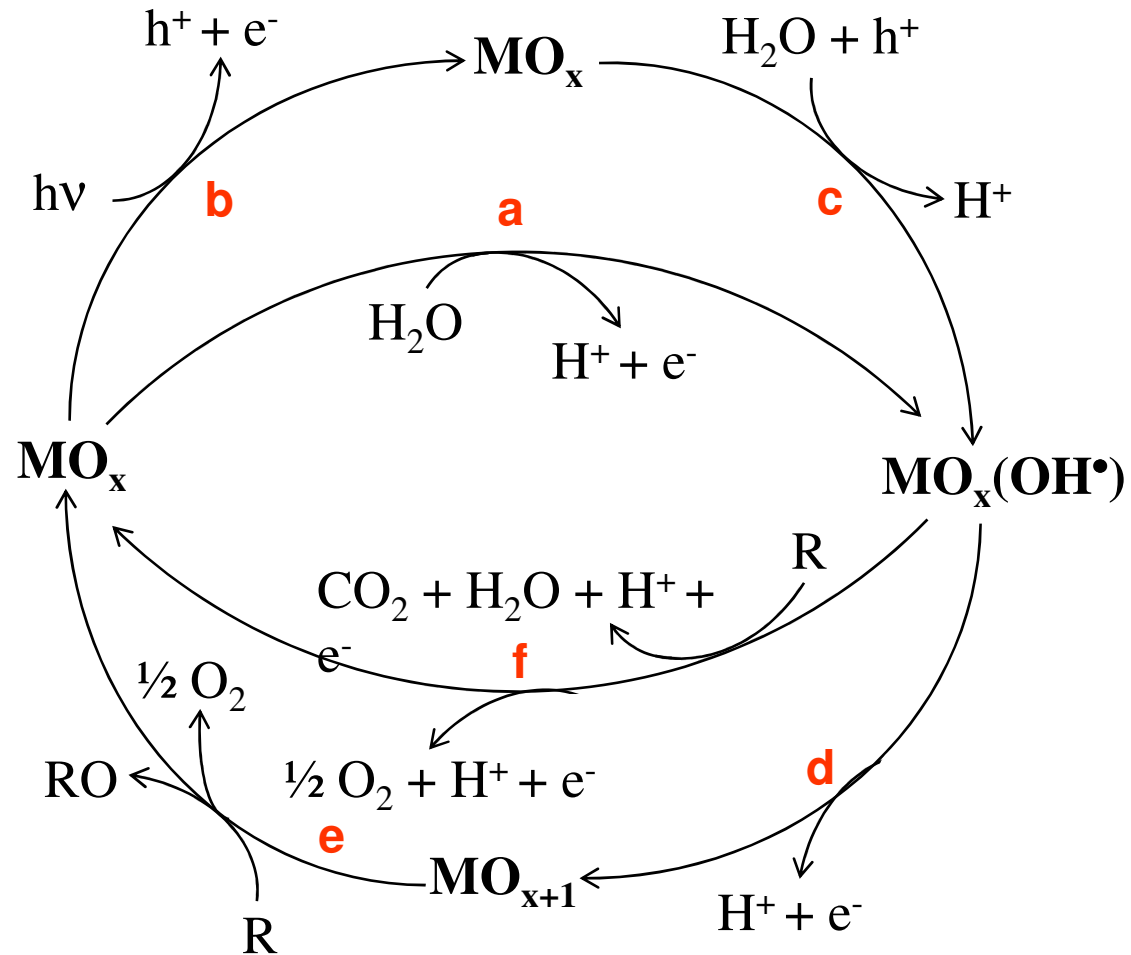
dados

$Q = 3000 \text{ L h}^{-1}$





# Mecanismos do processo eletroquímico



Mecanismo de formação dos radicais hidroxila e suas rotas de oxidação

## Parâmetros a serem observados

**ASPECTOS SOCIO-ECONÔMICOS:** renda, educação, crescimento populacional, hábitos, consumo de água, industrialização, etc.

**ASPECTOS FÍSICOS DO LOCAL:** topografia, tipo de solo, lençol freático, clima, área disponível para a ETE, energia, insumos, etc.

**ASPECTOS AMBIENTAIS:** exigências do corpo receptor (padrões de lançamento), vazão e variações, proximidade entre a ETE e a população, locais p/ disposição do lodo ou sistemas de reaproveitamento, impactos ambientais nas etapas de construção e operação.

**ASPECTOS LEGAIS:** legislação aplicável.

*Federal:* CONAMA 357/05

*Estadual:* Artigos 18, 19-A e 21 (Decretos 8468/76 e 15425/80), Resolução SMA-3, Portaria MS 518/04.

*Municipal*

## Parâmetros a serem adotados para a seleção do processo de tratamento

- 1) concentração de poluentes
- 2) fluxo, vazão ou volume
- 3) grau de mineralização necessária, presença de inibidores ou consumidores de radicais

**O tratamento escolhido deve ser otimizado para tratar um caso em particular, mas com eficiência para variações no fluxo**

## Eficiência e escolha do tipo de tratamento (efluentes industriais)

**Processos físico-químicos:** remoção de poluentes inorgânicos, metais pesados, óleos e graxas, cor, SS, SD e compostos orgânicos recalcitrantes

**Processos biológicos:** remoção de SV (dissolvidos e suspensos), compostos biodegradáveis

**Processos avançados:** remoção de SFD

$DQO < 2.DBO \rightarrow$  possível m.o. biodegradável: proc. biológicos

$DQO \gg 2.DBO \rightarrow$  possível m.o. não-biodegradável: proc. físico-químicos, considerando-se a toxicidade.

## Eficiência e escolha do tipo de tratamento (efluentes industriais)

**Monitoramento de:** vazão, pH, temperatura, DBO, DQO, ST, SS, metais, poluentes específicos, etc.

**Para novas instalações:**

- caracterização de efluentes de indústrias similares;
- consulta a banco de dados;
- simulação do processo industrial em nível de bancada;
- estudos específicos (distritos industriais).

## Contato e informações

Obrigado pela atenção

[peterson@ceset.unicamp.br](mailto:peterson@ceset.unicamp.br)

Laboratório de Tratamento de Efluentes  
Departamento de Tecnologia em Saneamento Ambiental  
CESET/UNICAMP