

Processos Oxidativos Avançados em Preparo de Amostras

Marcos Y. Kamogawa
kamogawa@usp.br

Definição

- Os POA são definidos como processos oxidativos que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$).
- A maioria deles usa a combinação de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), catalisadores (*íons de metais de transição ou fotocatalisadores*) e irradiação (*ultravioleta (UV), ultrassom (US) ou feixe de elétrons (FE)*).

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z., 1993, "Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment", *Waste Management*, v. 31, pp. 361-377.

2

Preparo de amostras assistidos por POA

- O tratamento químico de compostos orgânicos por POA pode levar à total mineralização dos compostos em CO₂ e, no caso de compostos halogenados, a íons haletos.
- A decomposição parcial dos compostos orgânicos estáveis pelos POA, como aromáticos halogenados, leva a intermediários biodegradáveis.

BAUER, R. WALDNER, G., HAGER, S., et al., 1999, "The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments", Catalysis Today, v. 53, pp. 131-144.

3

Radicais Hidroxila

- O radical hidroxila é a única espécie envolvida nos POA, na maioria dos casos parece ser este radical a espécie ativa responsável pela destruição dos compostos orgânicos.
- eles atacam a maior parte das moléculas orgânicas com constante de velocidade, usualmente, da ordem de 10⁶-10⁹ L.mol⁻¹s⁻¹
- São caracterizados pela baixa seletividade ao ataque.
- Potencial de oxidação
 $\text{HO}\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 2,33 \text{ V}$

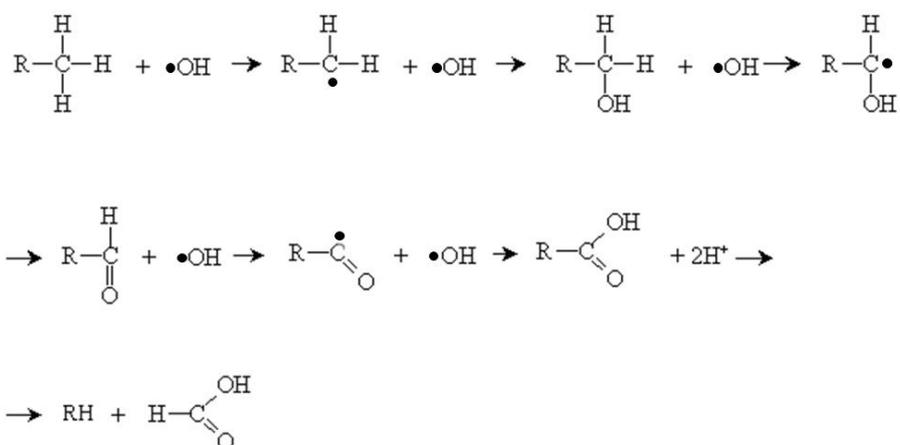
4

Potencial de oxidação-redução de agentes oxidantes

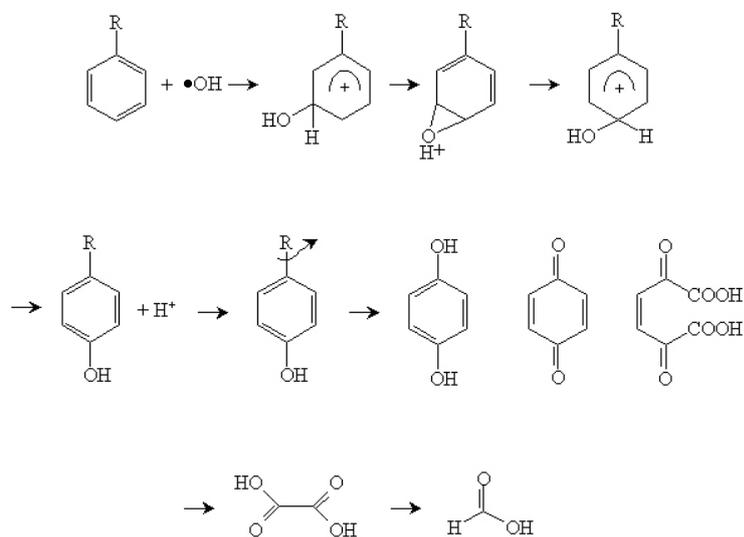
Reação Redox	E° (volt)	Reação Redox	E° (volt)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1,24
$HO\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,33	$ClO_2(g) + e^- \rightarrow ClO_2^-$	1,15
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_3O_2^+$	1,76	$HIO + H^+ + 2e^- \rightarrow I^- + H_2O$	0,99
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,68	$ClO_2(aq) + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0,95
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,57	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,90
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	0,87
$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49	$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	0,70
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54
$HBrO + H^+ + 2e^- \rightarrow Br^- + H_2O$	1,33	$I_3 + 3e^- \rightarrow 3I^-$	0,53

5

Decomposição de Compostos Orgânicos Por Radical Hidroxila



Decomposição de Compostos Orgânicos Por Radical Hidroxila



7

Geração do Radical Hidroxila

Sistema	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneo	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$	
Heterogêneo	Semicondutor/UV	
	Semicondutor/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

8

Radical Livre - Quebra Homolítica

<C:\Users\Particular\Google Drive\Acadêmico\Disciplinas\pós-graduação\preparo de amostras\aulas\Processos oxidativos avançados\radical.swf>

Geração do Radical Hidroxila



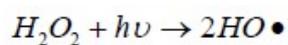
Geração do Radical Hidroxila



Catalise heterogênea

Fotólise do Peróxido de hidrogênio

- Clivagem homolítica do H_2O_2 por radiação eletromagnética com comprimento de onda menor que 280 nm (UV)



- Grande vantagem é a não introdução sais (catalisadores)
- Baixo coeficiente de absorvidade do peróxido de hidrogênio em 254 nm
 - Absortividade molar do peróxido de hidrogênio $20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 - Conseqüentemente baixa produção de radical hidroxila
 - Necessário a utilização de elevadas concentrações

Fotólise do Peróxido de hidrogênio

- Fotólise aumenta com o aumento do pH (condições alcalinas)
 - A espécie HO_2^- possui uma absorvidade molar de $240 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Elevadas concentrações de compostos orgânicos reduzem a fotólise.
 - A radiação UV é absorvida pelos compostos orgânicos

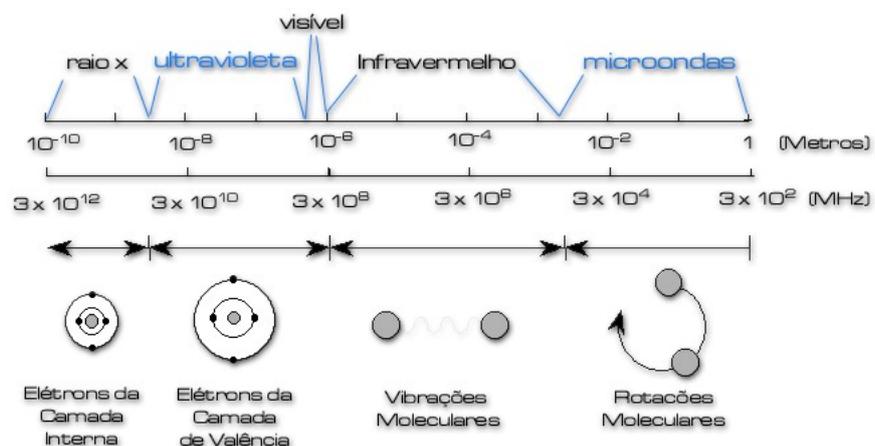
13

Peróxido de hidrogênio

- O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante
- Usado nas concentrações de 50 e 30% (70% explosivo)
- $E^\circ = 1,8$ (pH = 0) e $0,87$ (pH = 14)
- Instável em meio básico
- É degradado pela temperatura (decrece 2,2 vezes a cada 10°C)

14

Fotólise



15

Fotólise

Comprimento de onda λ (nm)	Regiões do espectro	Frequência (10^{14} Hz)	Energia por fóton (eV)	Energia correspondente (kJ mol^{-1})
400	Violeta	7,49	3,10	299
320	UV-A	9,37	3,88	374
290	UV-B	10,34	4,28	413
220	UV-C	13,63	5,64	544
190	UV distante	15,78	6,53	630
40	UV no vácuo	74,95	31,00	2991

16

Ligação	kJ mol ⁻¹	Ligação	kJ mol ⁻¹	Ligação	kJ mol ⁻¹
H-H	435	C ₂ H ₅ -H	410	C ₆ H ₅ -Br	301
H-F	569	C ₂ H ₅ -CH ₃	356	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	356
H-Cl	431	C ₂ H ₅ -Cl	339	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	293
H-Br	368	C ₂ H ₅ -Br	293	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	285
H-I	297	H ₂ C=CH-H	452	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	213
F-F	159	H ₂ C=CH-CH ₃	385	HO-CH ₃	377
Cl-Cl	243	H ₂ C=CH-Cl	351	O=CO	531
Br-Br	192	H ₂ C=C ₂ H ₃ -H	368	H-NH ₂	460
I-I	151	H ₂ C=C ₂ H ₃ -CH ₃	301	H ₂ C=CH ₂	720
CH ₃ -H	435	H ₂ C=C ₂ H ₃ -Cl	251	HC≡CH	962
CH ₃ -F	452	H ₂ C=C ₂ H ₃ -Br	197	HO-OH	213
CH ₃ -Cl	351	C ₆ H ₅ -H	460	H-OH	492
CH ₃ -Br	293	C ₆ H ₅ -CH ₃	389	O ₂ N-NO ₂	54
CH ₃ -I	234	C ₆ H ₅ -Cl	360	H-O	428

17

Decomposição por radiação UV

- Decomposição direta
 - Foto-oxidação dos compostos orgânicos
- Decomposição Indireta
 - Oxidação por radicais oxidantes
 - Processos oxidativos avançados

Fontes de radiação UV artificiais

- Lâmpadas de deutério
- Lâmpadas de xenônio
- Lâmpadas fluorescentes
- Lâmpadas de vapor de mercúrio

Fontes - Lâmpadas de deutério

- Alta estabilidade
- Intensidade limitada
- Aplicação em técnicas espectroscópicas



Fontes - Lâmpadas de xenônio

- Espectro de emissão abrangente, Vis e IR
- Custo alto
- Aplicação em técnicas espectroscópicas



Fontes - Lâmpadas Fluorescentes

- Custo acessível
- Intensidade limitada

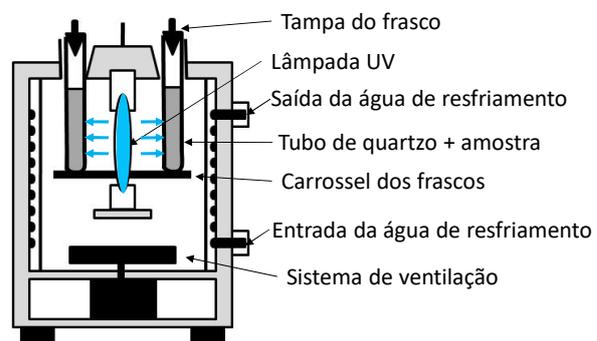


Fontes - Lâmpada de Vapor de mercúrio

- Mais utilizada em preparo de amostras
- Alta pressão (10^4 torr)
- Média pressão (10^3 torr)
- Baixa pressão (10^{-3} – 10^1 torr)

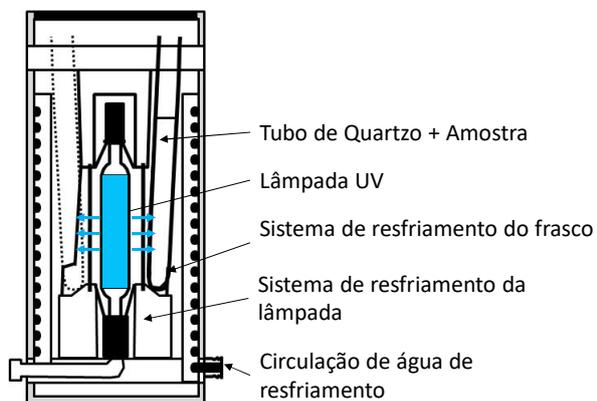


Foto-reatores



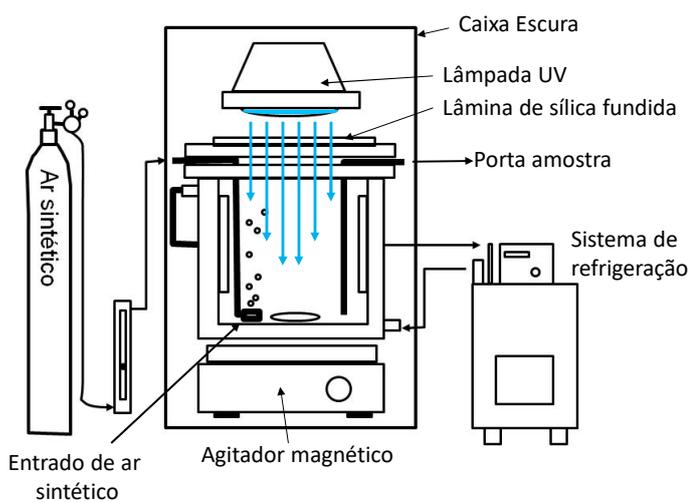
Metrohm, UV Digester UV-705

Foto-reatores



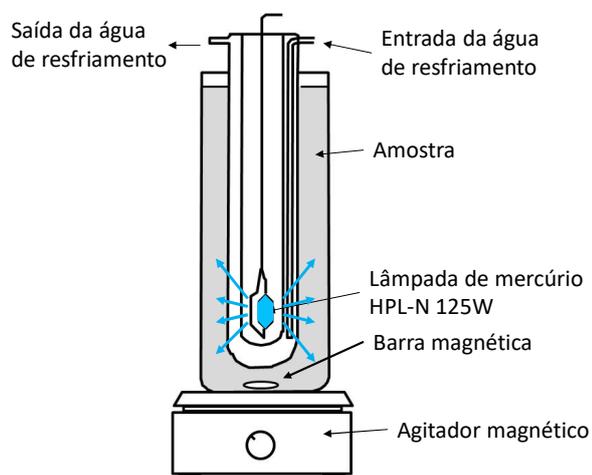
Kuerner Analystechnik, UV-1000

Foto-reatores



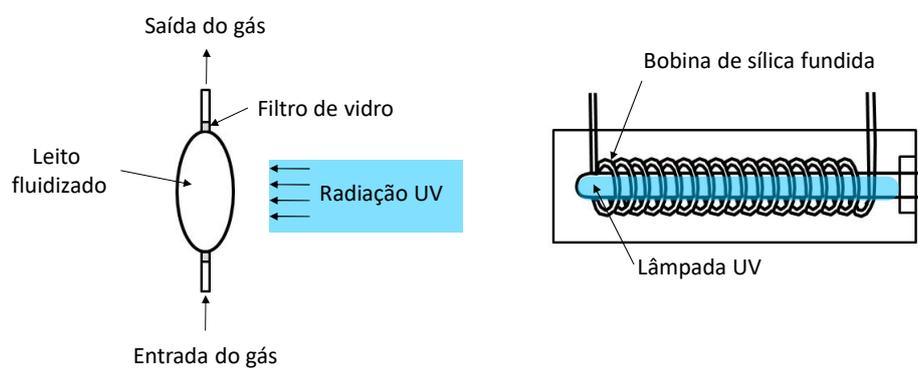
Chen et al. *Water Science Technology*, 39(10-11), 225, 1999.

Foto-reatores



Chen et al. **Water Science Technology**, 39(10-11), 225, 1999.

Foto-reatores – Fluxo contínuo



Golimowski & Golimowska, **Analytica Chimica Acta**, 325(111), 1996.

Foto-reatores ativados por radiação MW

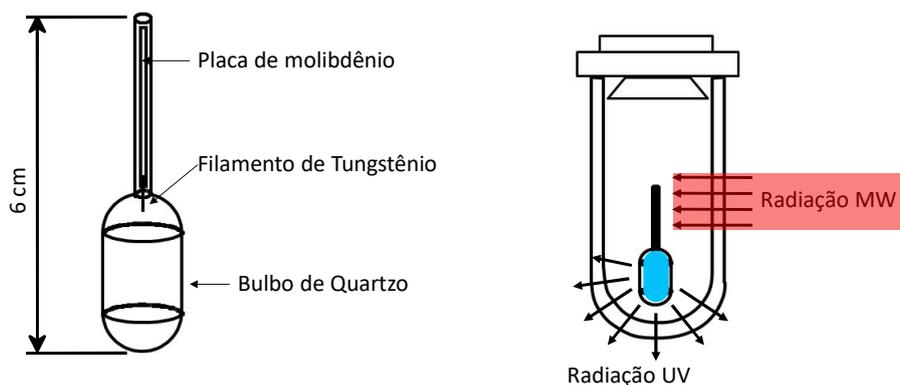
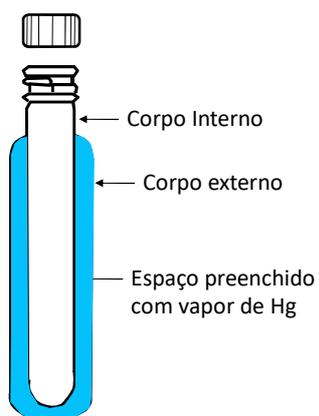
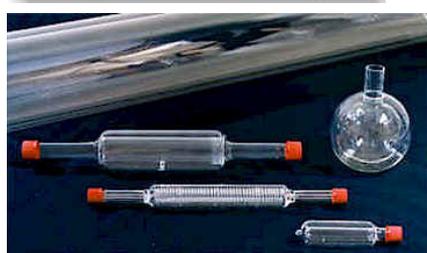
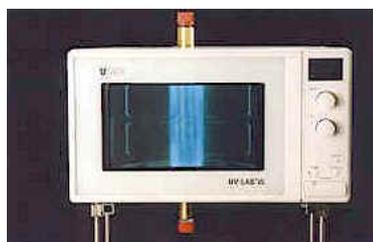


Foto-reatores ativados por radiação MW



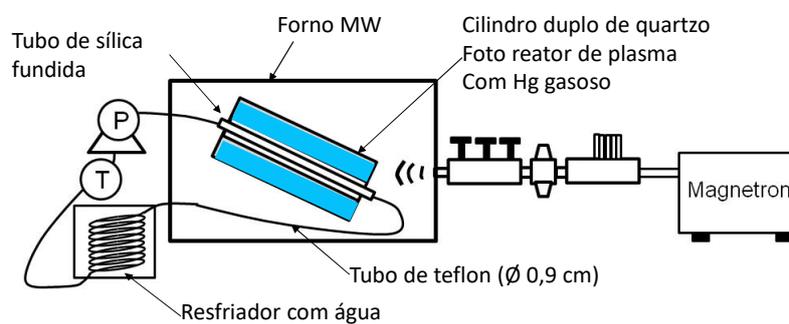
Umex GmbH Dresden, 2008

Foto-reatores ativados por radiação MW



www.umex.de/umex_bra/index.htm

Foto-reatores ativados por radiação MW



Horikoshi et al., *J. of photochem. and photobio. A: chemistry*, 153, 185, 2002.

Aplicações

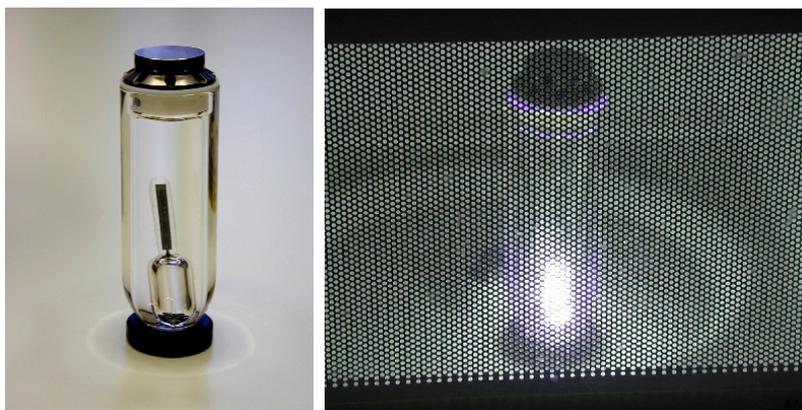
- Águas naturais, industriais
- Águas de sistema de tratamento de esgoto
- Bebidas (vinhos, cervejas, sucos)
- Amostras biológicas
- Extração (solos, compostos orgânicos)
- Complemento das digestões ácidas
- Adequado a determinações eletroquímicas

Aplicação da fotooxidação UV na determinação de metais

Amostras	Condição	Metais/Técnica	Referências
Água natural	150W / 12 h / H ₂ O ₂	Cu, Hg / DPASV	Fresenius' Z. Anal. Chem., 298 (1979)1.
Vinho	500W / 1,5 h / H ₂ O ₂	Pb, Cd, Cu / DPASV	J. Anal. Dhem., 351 (1995) 656.
Água de rio	800W / 2 h / H ₂ O ₂	Cu, Pb, Cd, Zn / DPASV	Chem. Anal. Warsaw, 28 (1983) 411
Extrato de solo	150W / 50 min. / O ₃	Cd, Pb, Cu, Zn / DPASV	GIT Fachz. Lab. 6/1992, 637.

High-temperature, Microwave-assisted UV digestion – A promising sample preparation technique for trace element analysis.

Florian, D. & Knapp, G., *Analytical Chemistry*, 73(7) (2001) 1515-1520.



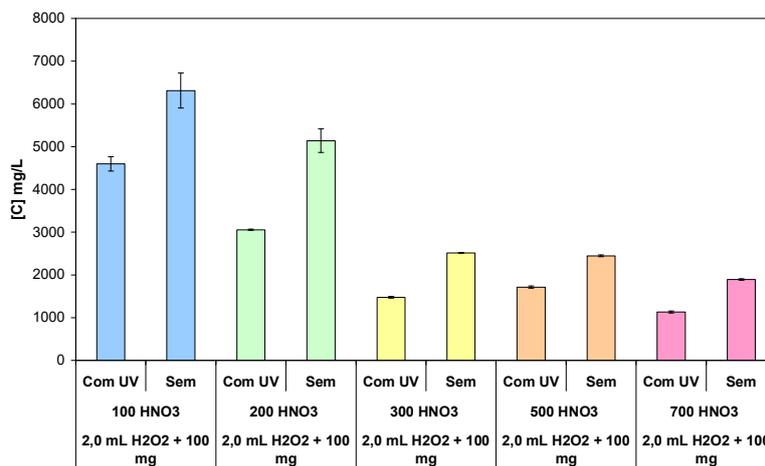
Element concentration in skimmed milk

	UV Digestion	Certified Value
Cd [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	106.7 ± 3.8	101.0 ± 8.0
Pb [mg kg^{-1}]	1.970 ± 0.089	2.002 ± 0.026
Cu [mg kg^{-1}]	5.18 ± 0.22	5.23 ± 0.08
Fe [mg kg^{-1}]	-	50.1 ± 1.3

$\%[\text{DOC}]_{\text{remaining}} : 0.03 \pm 0.02$

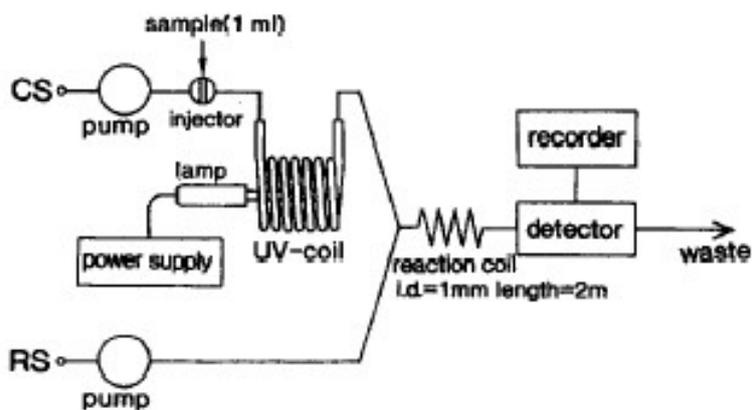
Teor de carbono residual (amostra de fígado bovino)

Kamogawa, M.Y., tese de doutorado, 2004

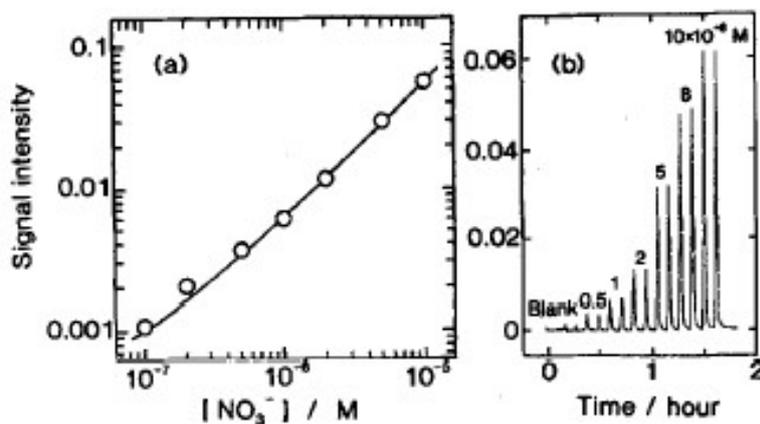


Determination of nitrate in natural waters with the photo-induced conversion of nitrate to nitrite

Kazuhiko Takeda and Kitao Fujiwara, Anal. Chim. Acta, 276 (1993) 25



Calibration graph and typical recorder tracks for nitrate



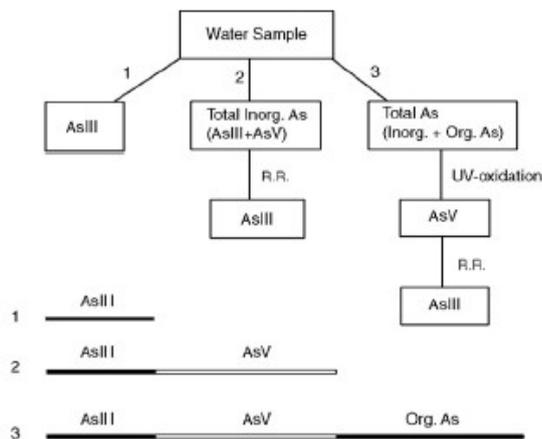
Determination of nitrate in environmental water

Water sample	Nitrate ($\times 10^{-6} \text{ M}$)	
	Present method	Conventional method ^a
River		
1	1.4	1.8
2	15.9	16.0
3	42.1	42.0
Open sea		
1	3.7	3.8
2	14.2	13.5
3	33.7	33.8
Inland sea		
1	2.75	2.45
2	2.30	2.03
3	2.28	2.21

^a Using a copperized cadmium column.

Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples

Yi He, Yan Zheng, David C. Locke, *Microchemical Journal*, 85 (2007) 265



Spiked tap water and groundwater analysis using L-cysteine reduction and UV-photooxidation with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Sample name	Spiked amount ($\mu\text{g/L}$)			CSV analysis ($\mu\text{g/L}$)		
	As (III)	As (V)	Organic As (1:1 MMA and DMA)	As(III)	As(V)	Organic As
Tap water	20	20	20	21.0 ± 0.5	21.3 ± 1.6	17.8 ± 2.6
Groundwater	5	5	10	5.2 ± 0.2	5.9 ± 0.6	8.3 ± 0.7
	10	10	20	9.5 ± 0.3	11.6 ± 0.6	21.1 ± 1.3
	50	50	100	50.0 ± 2.1	50.4 ± 3.7	101.8 ± 4.0

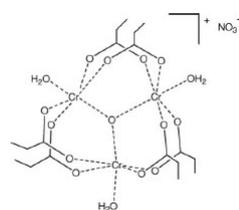
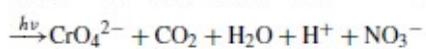
Available online at www.sciencedirect.com

Talanta 70 (2006) 668–675

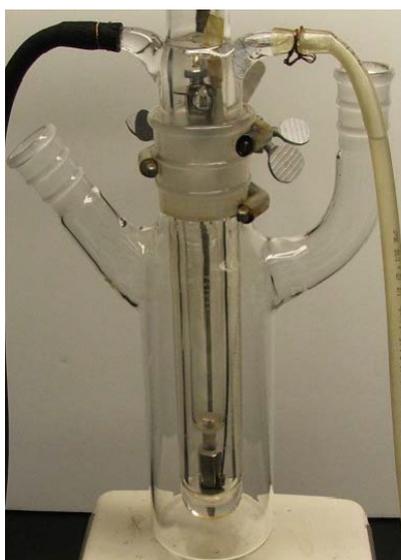
www.elsevier.com/locate/talanta

Conversion of chromium(III) propionate to chromium(VI)
by the Advanced Oxidation Process
Pretreatment of a biomimetic complex for metal analysis

D. Lynn Rodman, Nathan A. Carrington, Zi-Ling Xue*

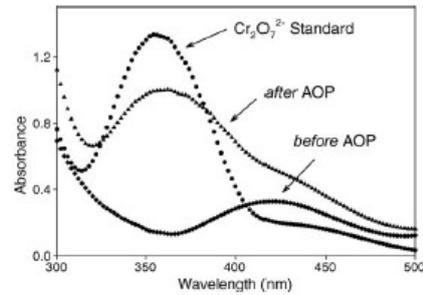


43



44

Resultados



- pH 9
- 5,5 W lâmpada UV
- 30 min
- 0,26 g L⁻¹ de H₂O₂
- 10 mL amostra

45

Decomposição UV

Vantagens

- Não necessita de meio ácido concentrado
- Baixa temperatura
- Baixa contaminação
- Segurança
- Maior volume de amostra

Desvantagens

- Procedimento lento
- Elevados teores de carbono residual
- Baixa eficiência com amostras sólidas

Decomposição UV + MW

Vantagens

- Não necessita de meio ácido concentrado
- Rapidez
- Baixos teores de carbono residual
- Evita a perda de voláteis
- Amostras sólidas

Desvantagens

- Quantidade de amostra reduzida
- Segurança
- Custos