

PHA 3525 – Uso Racional e Reúso de Água

Processos de Oxidação Fotoquímica Avançados

José Carlos Mierzwa
mierzwa@usp.br

Definição

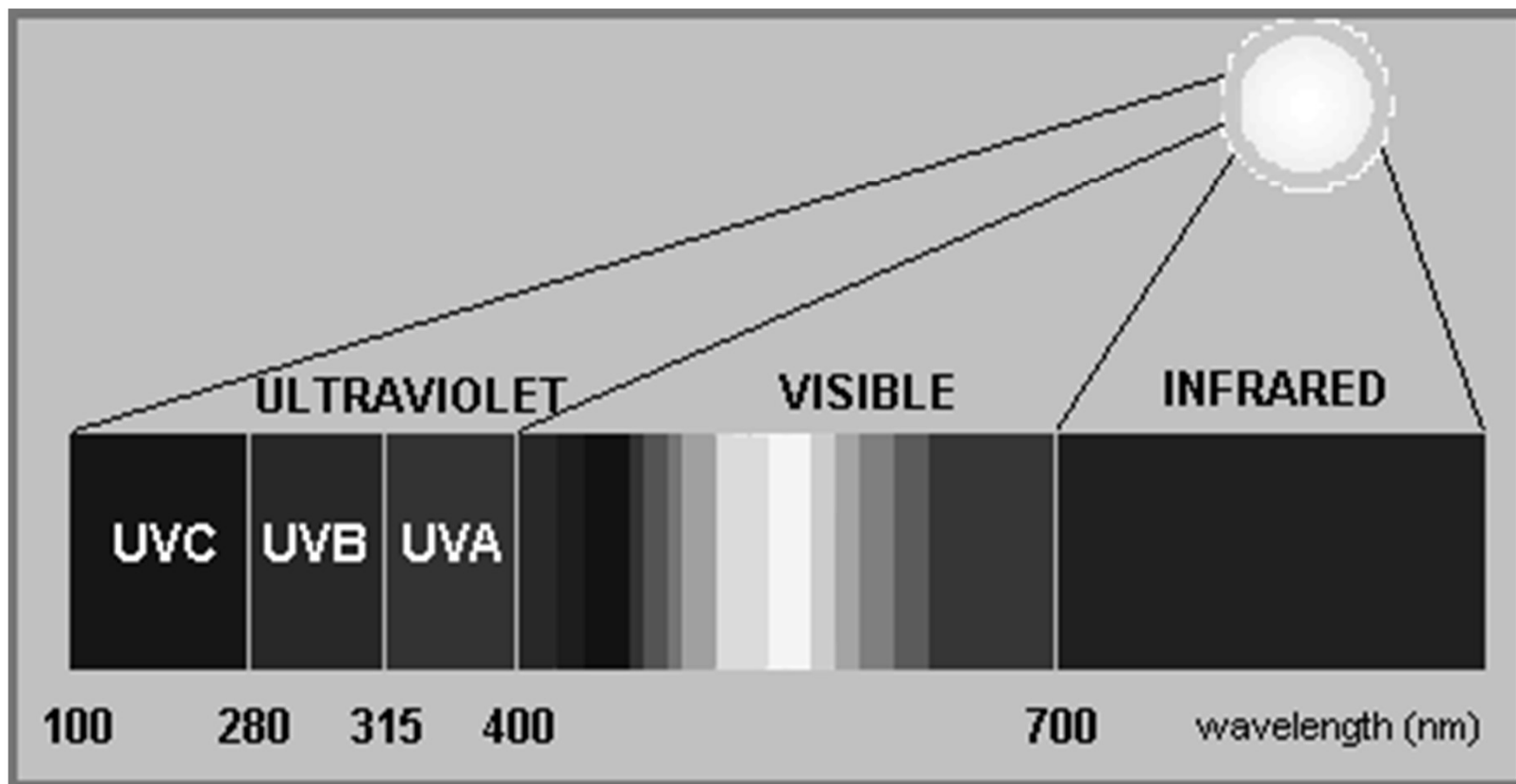
- Processo avançado de oxidação que envolve a geração e utilização de uma poderosa espécie oxidante;
- A espécie oxidante gerada, com o auxílio de energia luminosa, é o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$);
- Para a geração do radical hidroxil, pode-se utilizar radiação ultravioleta (100 a 400 nm), ou luz visível (400 a 700 nm).

Surgimento dos Processos de Oxidação Fotoquímica

- Problemas de contaminação do meio ambiente por práticas inadequadas de disposição;
- Aumento das restrições legais devido a maior conscientização dos riscos associados;
- Limitação das tecnologias convencionais para atender as novas exigências;
- Décadas de 1970 e 1980 desenvolvimento de novas opções tecnológicas, entre estas os POF.

Características da radiação UV

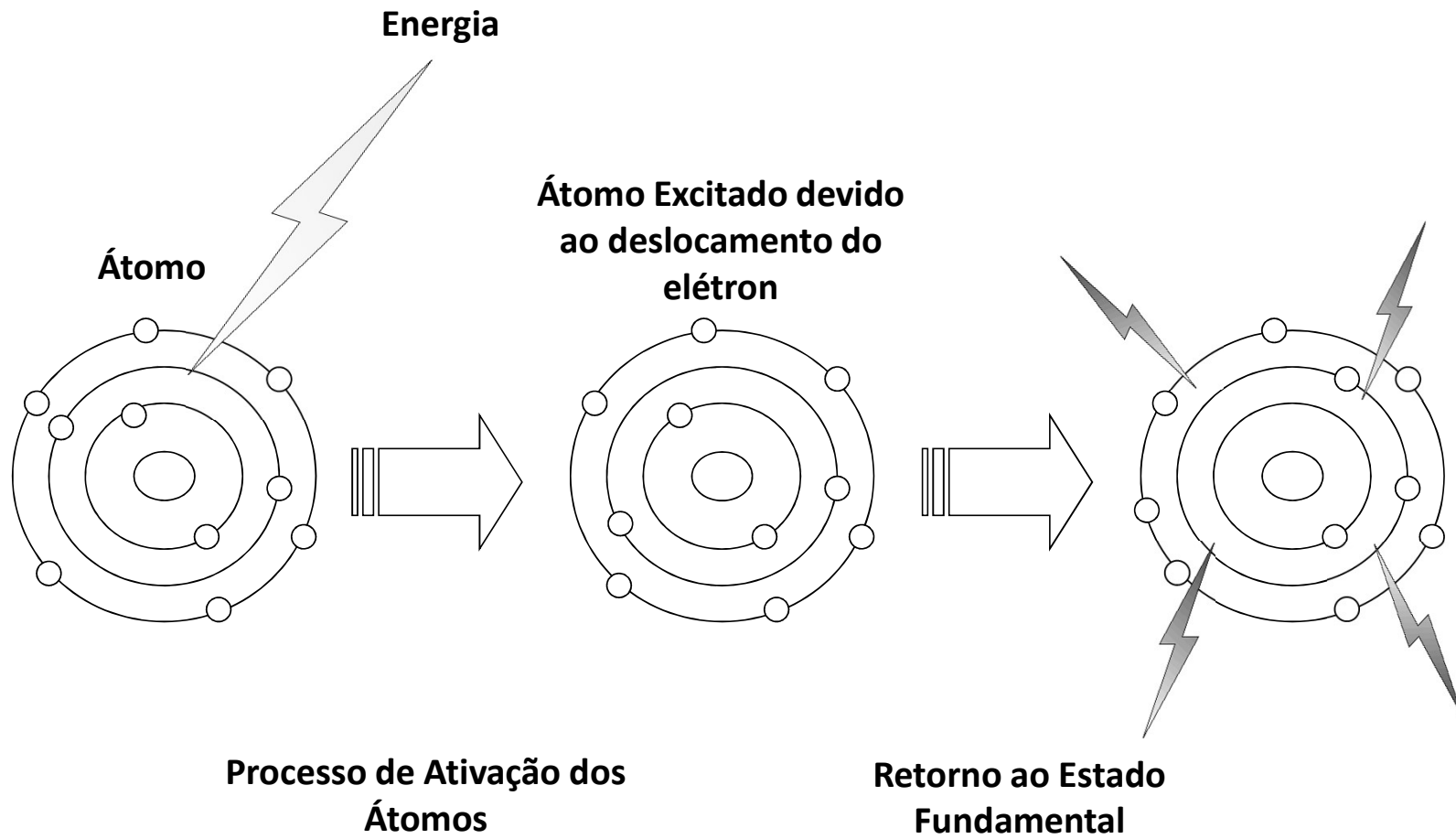
- O comprimento de onda típico da radiação UV varia de 100 nm a 400 nm;
- O espectro da radiação UV é composto pelas radiações UVA, UVB, UVC e UV-vácuo;
- Os comprimentos de onda mais efetivos para desinfecção estão entre 200 e 300 nm;
- Nesta faixa encontram-se as radiações UVB e UVC.



Espectro da radiação solar com destaque para a radiação UV

Geração de radiação UV

- Descargas elétricas em átomos de determinados elementos;
- Ativação dos átomos com deslocamento de elétrons para orbitais mais energéticos;
- Quando os elétrons retornam para orbitais menos energéticos, o excesso de energia pode ser liberado na forma de radiação UV.



Precedentes para o uso dos POF

- Para alguns tipos de contaminantes as tecnologias convencionais não são eficientes;
- Para muitos destes contaminantes o processo de oxidação é o mais adequado;
- O radical hidroxil apresenta o potencial de oxidação termodinâmico mais elevado entre os oxidantes.

Potencial de oxidação termodinâmico dos principais agentes de oxidação

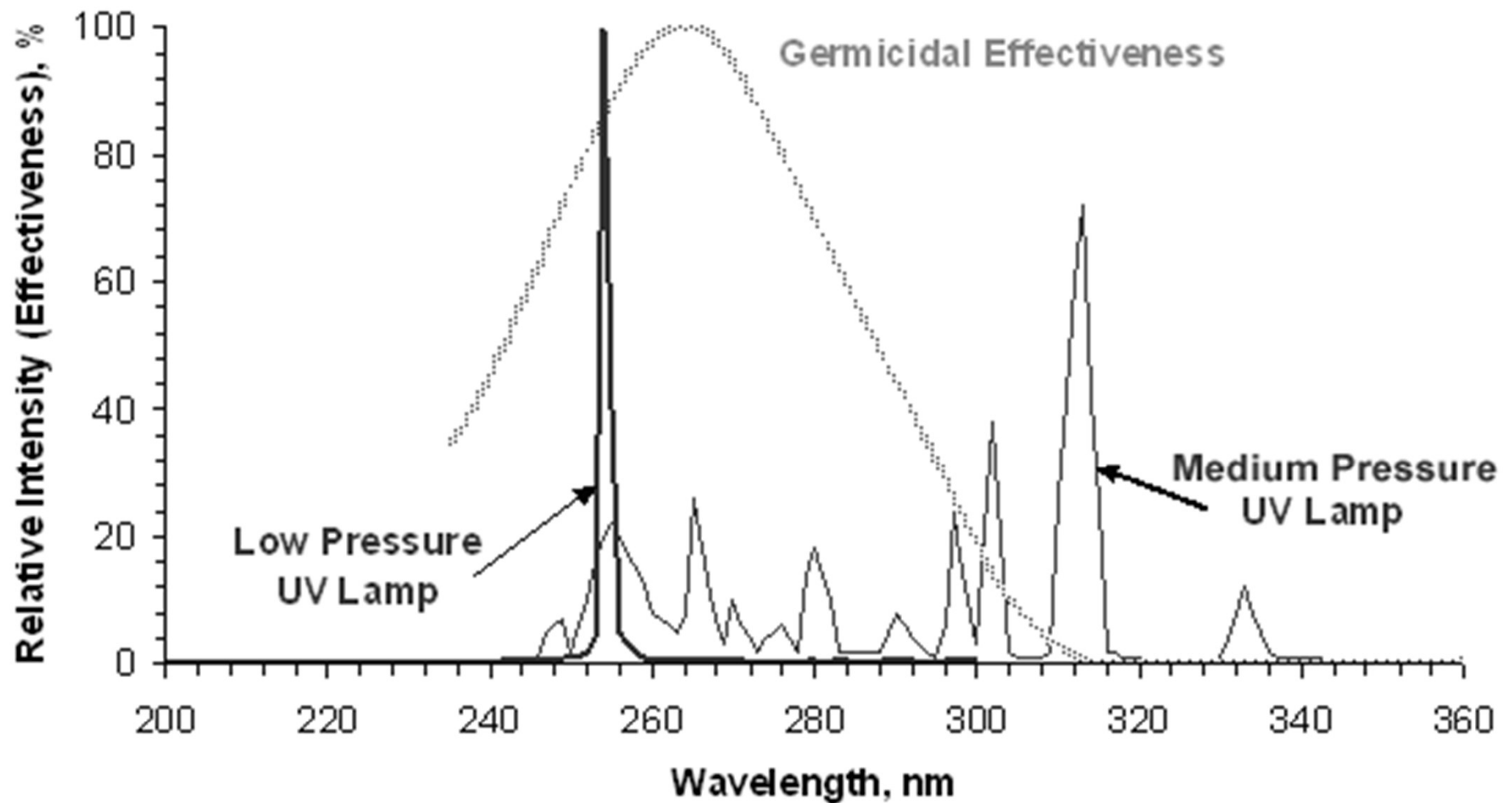
Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Radical Hidroxil	2,80
Oxigênio Nascente	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

Utilização do radical Hidroxil como oxidante

- Para a maior parte dos contaminantes ambientais, o radical $\bullet\text{OH}$ reage até 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápido que o O_3 ;
- Além disso, a produção do radical $\bullet\text{OH}$ pode ser feita por processos fotoquímicos e não fotoquímicos:
 - Fotoquímicos: radiação UV combinada com H_2O_2 , O_3 , ou um foto-sensibilizador;
 - Não fotoquímico: Feixe de elétrons, H_2O_2 em combinação com O_3 e reagente de Fenton.

Constantes de reação para O₃ e •OH

Contaminante	Velocidade de Reação (L.M ⁻¹ .s ⁻¹)	
	O ₃	•OH
Acetilenos	50	10E+08 a 10E+09
Alcoóis	10E-02 a 1	10E+08 a 10E+09
Aldeídos	10	10E+09
Alcanos	10E-02	10E+06 a 10E+09
Compostos aromáticos	1 a 10E+02	10E+08 a 10E+10
Ácidos carboxílicos	10E-03 a 10E-02	10E+07 a 10E+09
Alcenos clorados	10E-01 a 10E+03	10E+09 a 10E+11
Cetonas	1	10E+09 a 10E+10
Compostos orgânicos nitrogenados	10 a 10E+02	10E+08 a 10E+10
Olefinas	1 a 450E+03	10E+09 a 10E+11
Fenóis	10E+03	10E+09 a 10E+10
Compostos orgânicos contendo enxofre	10 a 1,6E+03	10E+09 a 10E+10



Espectro de emissão de lâmpadas UV

(<http://www.americanairandwater.com/lamps.htm>)

Tecnologias de Oxidação Fotoquímica Avançada (OFA)

- Para a geração do radical hidroxil há a necessidade de energia luminosa, na faixa do UV ou Visível;
- O comprimento de onda de energia necessário é determinado pelo princípio envolvido na produção.

Grupos de tecnologias de OFA

- As tecnologias de Oxidação Fotoquímica Avançada pode ser divididas nos seguintes grupos:
 - Fotólise com UV-Vácuo;
 - UV / Oxidação;
 - Foto-Fenton;
 - Por sensibilização de pigmentos ou semicondutores.

Fotólise UV-Vácuo

- Lâmpadas de UV-vácuo geram radiação ultravioleta com comprimento de onda menor que 190 nm;
- Devido a alta energia deste tipo de radiação, é possível provocar a fotólise da água, produzindo
 - Radicais Hidroxil ($\bullet\text{OH}$);
 - Radicais Hidrogênio ($\text{H} \bullet$).
- Estas espécies são extremamente reativas, podendo oxidar ou reduzir compostos de difícil remoção por outros métodos.
- A aplicação em escala comercial desta tecnologia ainda é limitada.

Processos de UV / Oxidação

- O radical $\bullet\text{OH}$ é obtido pela fotólise pela radiação UV de oxidantes convencionais como o H_2O_2 e O_3 ;
- Para a geração de radical $\bullet\text{OH}$ podem ser utilizadas lâmpadas de baixa ou média pressão de mercúrio;
- No uso de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com o H_2O_2 , o oxidante deve ser utilizado em excesso.

Reações de geração do radical •OH

- Com peróxido de hidrogênio:
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$
- Com Ozônio:
 - $\text{O}_3 + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$
 - $2 \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \bullet\text{OH} + 3 \text{O}_2$
- A utilização do ozônio não apresenta as mesmas limitações do peróxido para lâmpadas de baixa pressão.

Estágio de desenvolvimento dos POF para remoção de contaminantes

Contaminante	Escala de Aplicação			
	UV - Vácuo	UV – Oxidação	Foto-Fenton	Sensibilização
Compostos orgânicos voláteis	Desenvolvimento	Comercial	Comercial	Comercial
Compostos orgânicos semi voláteis	Desenvolvimento	Comercial	Comercial	Laboratório
PCB	Desenvolvimento	Desenvolvimento	--x--	Laboratório
Pesticidas e herbicidas	Laboratório	Piloto	Laboratório	Laboratório
Dioxinas e furanos	Desenvolvimento	Desenvolvimento	Laboratório	--x--
Explosivos e subprodutos	Desenvolvimento	Comercial	Desenvolvimento	Laboratório
Substâncias húmicas	Desenvolvimento	Desenvolvimento	Desenvolvimento	Laboratório
Corantes	Desenvolvimento	Piloto	Desenvolvimento	Laboratório
Microrganismos	Desenvolvimento	Comercial	Desenvolvimento	Laboratório

Processos de Oxidação Fotoquímica Comerciais

- Existe no mercado alguns fornecedores de sistemas para oxidação fotoquímica:
 - Processo Calgon perox-pure[®] e Rayox[®] UV/H₂O₂;
 - Magnum Water Technology CAV-OX[®] UV/H₂O₂;
 - WEDECO UV- Verfahrenstechnik;
 - US Filter Zimpro UV/O₃/H₂O₂;
 - Zentox UV/TiO₂.

Emprego dos POF

- Podem ser utilizados em:
 - Tratamento de água;
 - Tratamento de efluentes industriais;
 - Tratamento de efluentes gasosos;
 - Desde que haja umidade suficiente na corrente.
 - Tratamento de resíduos sólidos:
 - Deve ser feita a extração dos contaminantes pelo processo de lixiviação.
 - Inativação de microrganismos.

Exemplos de Eficiências de remoção de contaminantes (em água)

Contaminante	Faixa de Concentração	Eficiência de Remoção
Benzeno	52 µg/L	> 96 %
Clorobenzeno	3.100 µg/L	> 99,9 %
Clorofórmio	41 a 240 µg/L	93,6 a > 97 %
1,1 Dicloroetano	120 a 400 µg/L	95,8 a > 99,5 %
1,4 Diclorobenzeno	420 µg/L	> 99,5 %
Tricloroetano	21 a 1.700 µg/L	> 93 a > 99,9 %

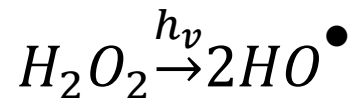
Exemplos de Eficiências de remoção de contaminantes (em efluentes)

Contaminante	Faixa de Concentração	Eficiência de Remoção
Acetona	20 mg/L	> 97,5 %
Álcool Isopropílico	20 m/L	> 97,5 %
Fenol	20 µg/L	> 99,9 %
DQO	1000 mg/L	Não disponível
Dimetil hidrazina assimétrica	6.000 mg/L	Não disponível

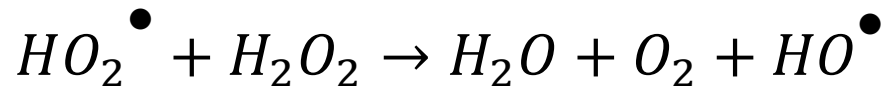
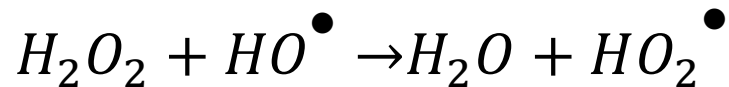
Processo UV/H₂O₂

- *Cinética da reação UV/H₂O₂*

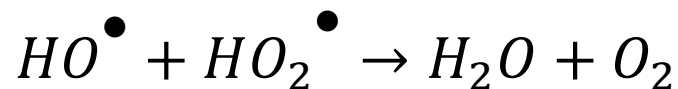
– Inicialização:



– Propagação:



– Terminal:



Especificação de lâmpadas ultravioleta de baixa pressão e média pressão de vapor de mercúrio

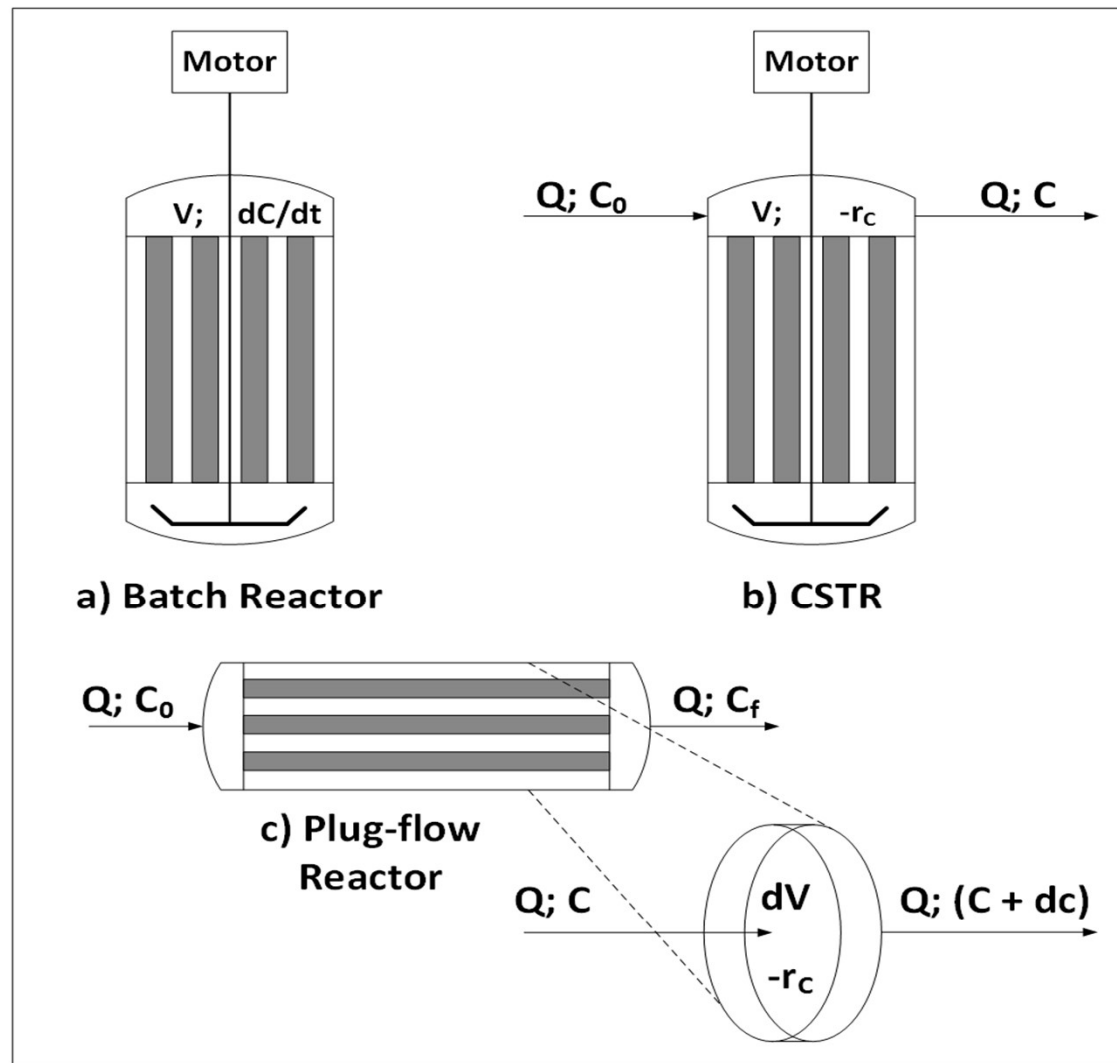
Manufacturer	Product description	Model	Electrical power (W)	UV Irradiance/output	Diameter (mm)	Emission length (mm)	Useful lifetime (h)	Internet homepage
Helios Quartz	High Output	HOGL436T5L	48	120 mW/cm ² (254 nm)	15	360	n.s.	http://www.heliosquartz.com/
		HOGL64T5L	155	395 mW/cm ² (254 nm)	15	1,421	n.s.	
LightTech	High Output Quartz	GHO436T5L	48	120 mW/cm ² / 13 W (254 nm)	15	360	16,000	http://www.light-sources.com/
		GHO893T5L	95	270 mW/cm ² / 30 W (254 nm)		815		
	Amalgam Lamps	GPHA357T5L	42	110 mW/cm ² / 11 W (254 nm)		278		
		GPHHA1000T6L	207	570 mW/cm ² / 65 W (254 nm)		921		
Osram	Puritec HNS	ZMP 4021026	25	6.9 W (254 nm)	26	~ 438	9,000	https://www.osram.com/
		ZMP 4021031	55	18.0 W (254 nm)	26	~ 895		
	Xeradex (Excimer)	L40/375/DB-AZ48/90	60	40 mW/cm ² / 19 W (172 nm)	40	375	2,500	
		L40/910/DB-AZ48/90	150	40 mW/cm ² / 39 W (172 nm)	40	910		
Philips	TUV TL Mini	927971204099	11	2.6 W (254 nm)	19	~ 328	9,000	http://www.lighting.philips.com/
		927972204099	23	8.0 W (254 nm)				
	TUV T5	927970204099	40	15 W (254 nm)	19.3	~ 1,556.6		
		927971104099	145	48 W (254 nm)				
Quark Technology	Excimer VUV	QEX 1600	n.s.	70 mW/cm ² (172 nm)	n.s.	1,600 mm	2,500	http://www.quark-tec.com/english/product/5.html

Tubos de quartzo para lâmpadas ultravioleta

Manufacturer	Product specification	Wall thickness (mm)	UV radiation wavelength (nm)	Transmittance (%)	Internet homepage
GVB GmbH – Solutions in Glass	Quartz – EN09UB	1.5	254	89.7	http://www.g-v-b.de/quartz tubes 335.htm
			185	43.5	
Helios Quartz Group S/A	Fused Quartz – NHI	n.s.	254	80 – 95	http://www.heliosquartz.com/prodotti/tubes-and-domed-tubes/?lang=en
			180	55 – 85	
Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG	Purasil	2	254	~ 90	https://www.heraeus.com/en/hqs/products_hqs/tubes/tubes_lamps/tubes_lamp_manufacturing.aspx
			172	~60	
	Purasil – XP		254	~ 90	
			172	85 - 90	
	Suprasil – 130		254	~ 90	
			172	85 - 90	
	Suprasil – 310		254	~90	
			172	85 - 90	
Technical Glass Products, Inc	Fuse Quartz - Tubing	1,0	254	85	https://www.technicalglass.com/downloads.html
			172	~ 15	

Modelos cinéticos do processo de oxidação UV/H₂O₂

- Processos complexo, que envolvem muitas reações simultâneas;
 - Geralmente as reações do substrato com o oxidante é dado por uma reação de segunda ordem;
 - Neste modelo deve ser possível prever a cinética de formação e consumo do radical hidroxil (OH);
 - Em soluções complexas, águas naturais e efluentes, torna-se difícil modelar o sistema de oxidação.
- Simplificação pela utilização do modelo de pseudo-primeira ordem.



Fluxogramas de reatores químicos utilizados no processo de oxidação fotoquímica

Realização dos balanços materiais nos reatores

- Reator em batelada:

$$\frac{d[C]}{[C]} = -k' dt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{d[C]}{[C]} = -k' \int_0^t dt \Rightarrow [C] = [C_0] \cdot e^{-k't}$$

- Reator de mistura completa:

$$Q[C_0] = Q[C] + (-r_c) \cdot V; \quad (-r_c = k' \cdot [C]) \Rightarrow [C] = \frac{[C_0]}{k'\tau + 1}$$

- Reator de fluxo pistonado:

$$Q \cdot [C] = Q \cdot ([C] + dc) + (-r_c) \cdot dV \Rightarrow Q \cdot d[C] = -(-r_c) \cdot dV$$
$$[C] = [C_0] \cdot e^{-k' \cdot \tau}$$

Projeto de reatores para oxidação fotoquímica (Reator de fluxo pistonado)

- Necessidade de realização de ensaios em escala de bancada e piloto:
 - Obtenção da constante cinética de degradação, considerando-se a intensidade de radiação aplicada.
- Com base no parâmetro cinético, vazão de efluente e eficiência de remoção, obtém-se o volume do reator;

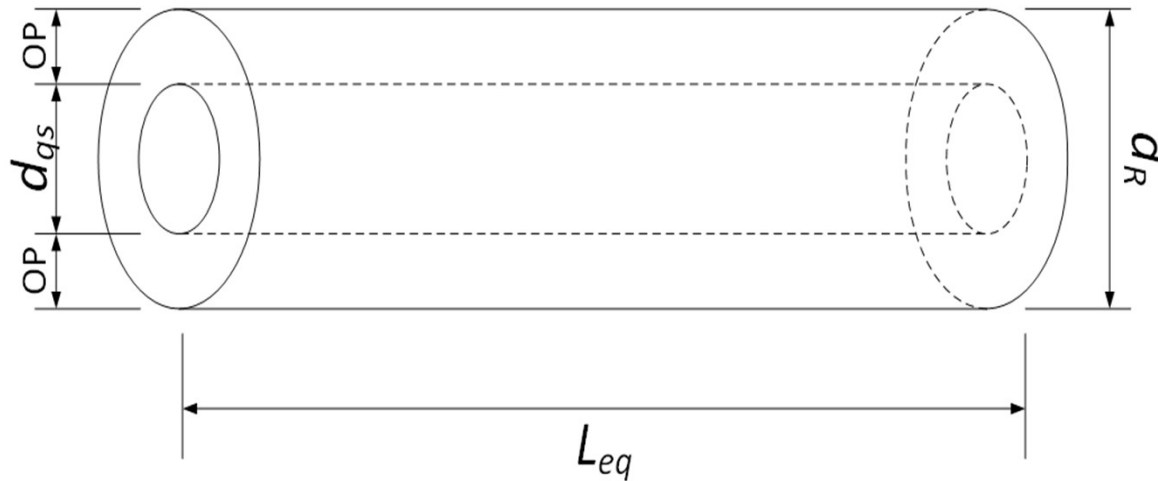
$$V = Q \cdot \tau$$

V = volume do reator;

Q = vazão de tratamento;

τ = tempo de detenção hidráulico

Projeto de reatores continuação



- Com base no volume do reator, especificações do tubo de quartzo e comprimento ótico, calcular o comprimento de um reator equivalente.

Equações para cálculo do comprimento equivalente do reator

$$d_R = d_{qs} + 2OP$$

$$V = S_{annular}L_{eq}$$

$$S_{annular} = S_{reactor} - S_{qs}$$

$$S_{annular} = \frac{\pi}{4}(4d_{qs}OP + OP^2)$$

$$\left. \begin{array}{l} V = S_{annular}L_{eq} \\ S_{annular} = S_{reactor} - S_{qs} \\ S_{annular} = \frac{\pi}{4}(4d_{qs}OP + OP^2) \end{array} \right\} L_{eq} = \frac{4V}{\pi(4d_{qs}OP + OP^2)}$$

- Cálculo da área de exposição e potência de radiação UV aplicada:

$$S_{exp} = \pi(d_{qs} + 2OP)L_{eq} \quad Applied_{UV Power} = I_{applied}S_{exp}$$

Obtenção da potência elétrica necessária das lâmpadas UV

$$Applied_{UV_{power}} = \frac{100^3 I_{effective} S_{exp}}{\%T_{qs} \%T_{effluent} (100 - \%UV_{el})}$$

- $\%T_{qs}$ = transmitância do tubo de quartzo (%);
- $\%T_{effluent}$ = transmitância do efluente em 254 nm (%);
- $\%UV_{el}$ = perda de eficiência da lâmpada UV (%).

Número de lâmpadas UV:

$$N_{UV-lamps} = N_{qs} = \frac{Applied_{UV_{power}}}{Lamp_{UV_{output}}}$$

Volume do reator e características geométricas:

$$V_{total} = V + \frac{N_{qs}\pi (d_{out_{qs}})^2 L_{UV-}}{4}$$

$$d_R = \sqrt{\frac{4V_{total}}{\pi L_{UV-}}}$$

- Necessidade de verificação do projeto para assegurar a dose de radiação definida e obtenção da eficiência de degradação.

Considerações Finais

- Como qualquer tecnologias, os POF apresentam vantagens e desvantagens;
- A presença de contaminantes que absorvem a radiação UV interferem no desempenho do processo;
- É necessária a realização de ensaios de laboratório e piloto para determinar o parâmetros de projeto do sistema;
- O projeto dos reatores deve ser verificado para assegurar o atendimento aos parâmetros de projeto.