

27° Encontro Técnico AESABESP

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) COMPARATIVO DAS TECNOLOGIAS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COM ÊNFASE NA REMOÇÃO DE GOSTO E ODOR

Wesley S. Lobo: Engenheiro especialista em processos oxidativos avançados.

Achim Ried: Engenheiro especialista em processos oxidativos avançados.

Débora Nagamine: Especialização em Gestão Ambiental pelo PECE-EPUSP, e graduada em Engenharia Química pela EPUSP, comprovada experiência e participação em projetos e operação de sistemas de tratamento de água e efluentes.

Paulo Sérgio Bon: Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFRJ e graduação em Engenharia Mecânica pela EPUSP.

RESUMO

Apesar da tecnologia de oxidação avançada existir há algum tempo, somente nos últimos dez anos ganhou grande notoriedade do mercado. Esse crescimento pode ser atribuído a dois fatores principais:

- 1) Com os mananciais de água cada vez mais sujeitos a novos tipos de poluentes, muitas vezes há a necessidade de se aplicar oxidação avançada no tratamento de compostos recalcitrantes, que não são facilmente degradados com as tecnologias tradicionais, tais como o cloro ou ozônio.
- 2) Aumento da demanda de sistemas de tratamento de água potável com o objetivo de remoção de gosto e odor.

Este artigo fornece uma visão geral dos diversos processos oxidativos avançados que estão disponíveis no mercado e também uma comparação entre essas tecnologias com ênfase na remoção de gosto e odor da água potável.

PALAVRAS CHAVE: Processos oxidativos avançados, POA, AOP, Ozônio, ultravioleta, peróxido de hidrogênio, H₂O₂, fármacos, recalcitrantes.

INTRODUÇÃO

A escassez de água é um problema imediato e crescente devido ao aumento de população, secas e poluição. Com isto, o tratamento de água e efluentes se tornou crítico no uso e reuso de água de qualidade e em quantidade adequada. Um dos grandes desafios é a remoção de traços de orgânicos, sejam eles compostos que geram gosto e odor, como geosmina e 2-MIB, compostos disruptores endócrinos ou micropoluentes resultantes das atividades industriais e da agricultura, entre outros.

Estes poluentes não são facilmente removidos por tratamentos convencionais e podem causar incômodo ao consumidor de água e prejudicar a saúde humana. Assim, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) se apresentam como alternativa confiável e eficiente para a remoção dos orgânicos recalcitrantes.

Tecnologias de Oxidação Avançada

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são caracterizados fundamentalmente pela formação de radicais hidroxila de alto poder oxidante, os quais promovem a degradação de diversos compostos complexos, que não são tratados de forma eficiente pelas tecnologias convencionais.

A tabela a seguir contém os potenciais de oxidação comparando os produtos químicos mais comumente utilizados em estações de tratamento de água e efluentes. O radical hidroxila tem um potencial de oxidação superior e reage imediatamente com quase todos os composto orgânicos.

Tabela 1: Potencial de oxidação dos produtos químicos mais comumente utilizados em estações de tratamento de água e efluentes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila (OH ⁻)	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Hipoclorito de Sódio (NaOCl)	1,49
Cloro (Cl)	1,36

Atualmente, existem diversas tecnologias de oxidação avançada disponíveis no mercado, sendo as mais utilizadas:

- Peróxido de hidrogênio + luz ultravioleta
- Peróxido de hidrogênio + ozônio
- Peróxido de hidrogênio + luz ultravioleta + ozônio

OBJETIVO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Em teoria, o processo oxidativo avançado pode ser utilizado para qualquer aplicação de oxidação. Contudo, com base na qualidade da água, objetivo do tratamento, eficácia e custo de investimento e operação, essa solução pode não ser a mais economicamente viável.

Usualmente, a utilização de POA pode ser requerida para tratar os compostos orgânicos abaixo. Essa lista não é abrangente, mas fornece um resumo das diversas aplicações nas quais o radical hidroxila fornece vantagem significativa.

- Disruptores endócrinos
- Gosto e odor (especificamente Geosmina e Methylisoborneal (MIB))
- Algas tóxicas / Microcistina
- 1,4 Dioxano
- NDMA (N-Nitrosodimetilamina)
- Combustíveis e aditivos (MTBE, Hidrazina e BTEX)
- Hidrocarbonetos clorados (TCE, Tetra-CE, DCE, DCEA, etc.)
- Pesticidas e Herbicidas
- Compostos Orgânicos Voláteis (PCE, TCE e Cloreto de Vinila)
- Produtos de higiene pessoal e medicamentos

Tabela 2: A tabela abaixo demonstra a eficácia na remoção dos contaminantes utilizando somente ozônio e UV, bem como com a combinação dessas tecnologias (POA), gerando o radical hidroxila. Sendo que MiPRO eco3 é O3 + H2O2, MiPRO photo é UV + H2O2 e MiPRO eco3 plus é O3 + UV + H2O2.

Application	Contaminants	Ozone	UV	MiPRO™ eco ₃	MiPRO™ photo	MiPRO™ eco ₃ plus
Industrial Chemicals	1,4-Dioxane	0	0	++	+	++
	MTBE	0	0	++	0	++
	NDMA	0	+	+	++	++
Pesticides	Atrazine	+	0	++	+	++
	Bromacile	++	0	++	+	++
Pharmaceuticals	Diclofenac	++	+	++	++	++
	Carbamazepine	++	0	++	+	++
	Ibuprofene	+	0	++	+	++
	Amidotrizoic Acid	+	+	+	++	++
	Iohexol	+	+	++	++	++
	Hormones	++	0	++	+	++
Taste & Odor	Geosmin	++	0	++	+	++
	MIB	++	0	++	+	++
Decolorisation		++	0	++	0	++
TOC-Removal		0	0	+	0	+
Disinfection		+	++	+	++	++

++ = Removal of 81 - 100%

+ = Removal of 51 - 80 %

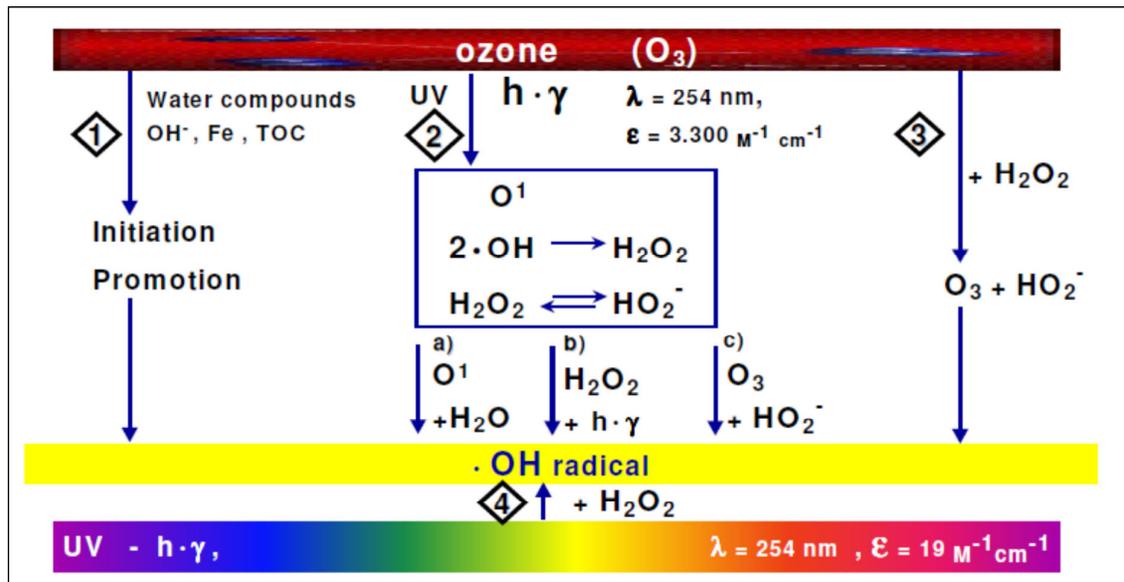
0 = Removal smaller 50%

The implementation of an Advanced Oxidation Process should always begin with the correct selection of the process to be used.

Como funciona o Processos Oxidativos Avançados (POA)?

Conforme elucidado acima, os processos oxidativos avançados envolvem a combinação de duas ou mais tecnologias para criar e/ou incrementar a geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), a fim de aumentar a eficácia do tratamento.

Figura 1: Ilustra os 4 (quatro) principais métodos para a formação de radical $\text{OH}\cdot$, sendo esses, por ordem numérica, 1. O_3 , 2. $\text{O}_3 + \text{UV}$, 3. $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ e 4. $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$.



Dependendo do processo empregado, o caminho de formação do radical $\text{OH}\cdot$ pode variar. Sendo que dependendo da aplicação, há a possibilidade de combinar a luz ultravioleta+ozônio+peróxido de hidrogênio.

Possíveis métodos para a formação de radicais hidroxila:

1. **Ozônio:** Os componentes presentes na água como, por exemplo, ânions hidroxila, íons de ferro ou compostos orgânicos podem iniciar/promover a decomposição do ozônio dissolvido e gerar radicais hidroxila.
Exemplo disso é que quando se utiliza ozônio em tratamento de efluente, existe a possibilidade de formação de radical hidroxila, sem a adição de UV ou de H_2O_2 . No entanto, é difícil prever a formação de radicais hidroxilas nesse método, uma vez que varia de acordo com a análise e cinética química da água. Portanto, somente o ozônio não pode ser um POA.
2. **Ozônio + UV:** Diferentes compostos oxidados serão gerados com a radiação UV e as moléculas de ozônio na água. O comprimento de onda típico para esse processo é 254 nm. O coeficiente de absorção molar, que descreve a quantidade de fótons absorvidos pela molécula de ozônio, é $3.300 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (O coeficiente de absorção molar é uma unidade fundamental de medida em espectrofotometria. Geralmente, quanto maior for o coeficiente de absorção, mais fácil para essa molécula, neste caso, o ozônio, em absorver a luz UV). Dependendo dos produtos intermediários gerados, por exemplo, átomos de oxigênio nascente (O), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou a base conjugada de H_2O_2 (HO_2^-), há diferentes métodos para formação de radicais hidroxila.

3. Ozônio + H₂O₂: Na presença de peróxido de hidrogênio, o ozônio reage com a base conjugada do H₂O₂ para formar radicais OH⁻.

4. UV+ H₂O₂: A radiação UV do H₂O₂ conduz diretamente à formação do radical hidroxila. A partir do rendimento estequiométrico (1 mol H₂O₂ → 2 mol OH⁻) este processo teoricamente é mais eficiente, mas o coeficiente de absorção molar de H₂O₂ (254nm) é de apenas 19 mol⁻¹cm⁻¹. Isto significa que este processo é altamente dependente da transmitância (UV-T), na qual quanto menor a transmitância, menor será o rendimento dos radicais OH⁻. Uma maneira de compensar é a utilização de altas doses de H₂O₂ (≥ 10 mg/l).
Com essa overdose, os radicais OH⁻ são formados, mas também haverá um excesso de peróxido de hidrogênio. Sendo assim, no caso de água potável, um processo de absorção via GAC ou resfriamento catalítico com óxidos metálicos deve ser considerado a jusante da etapa de UV.

ESTUDO DE CASO – COMPARATIVO DAS TECNOLOGIAS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Com a finalidade de comparar a eficácia, investimento inicial e custo operacional iremos nos deter a um estudo de caso para o Projeto Siheung, na Coréia do Sul, no qual o objetivo é a remoção do gosto e odor em uma Planta de Tratamento de Água Potável.

Tabela 3: Dados na entrada do sistema.

UVT (1cm, 254 nm)	92,7% - 97,3% (média 95,7%)
Vazão	106.050 m ³ /dia
Linhas	3 (1.473 m ³ /h) + 1 (ampliação)

Tabela 4: Objetivo do tratamento.

2-MIB	0,5 Log de remoção
Cryptosporidium	3,0 Log de remoção

Comparativo entre UV com lâmpadas de baixa pressão + H₂O₂ e UV com lâmpadas de média pressão + H₂O₂

- **Sistema de UV com lâmpadas de baixa pressão+ H₂O₂**

3 reatores (1 por linha)

168 lâmpadas por reator (0,3kW por lâmpada)

504 lâmpadas no total

- **Sistema de UV com lâmpadas de média pressão+ H₂O₂**

3 reatores (1 por linha)

16 lâmpadas por reator (9 kW por lâmpada)

48 lâmpadas no total

*Enfatizamos que ambos processos alcançaram o objetivo do tratamento.

Tabela 5: Comparativo entre UVBP + H₂O₂ e UVMP + H₂O₂.

	Lâmpada de baixa pressão	Lâmpada de media pressão
Vazão	4.419 m ³ /h	4.419 m ³ /h
Número de reatores	3	3
Quantidade de lâmpadas	504	48
Vida útil das lâmpadas	14.000 h	9.000 h
Quantidade de balastros	252	48
Média do consumo energético (modo POA)	148 kWh (33,5 W/m ³)	296 kWh (67 W/m ³)
Dosagem de H₂O₂	10 mg/L	10 mg/L
Operação no modo POA	1.560 h/a	1.560 h/a
Média do consumo energético (modo de desinfecção)	9,5 kWh	44 kWh
Operação no modo de desinfecção	7.200 h/a	7.200 h/a
Preço por 1 kWh	0,08 \$	0,08 \$
Anos de operação	15	15

Gráfico 1: Custo operacional anual UVBP + H₂O₂ e UVMP + H₂O₂.

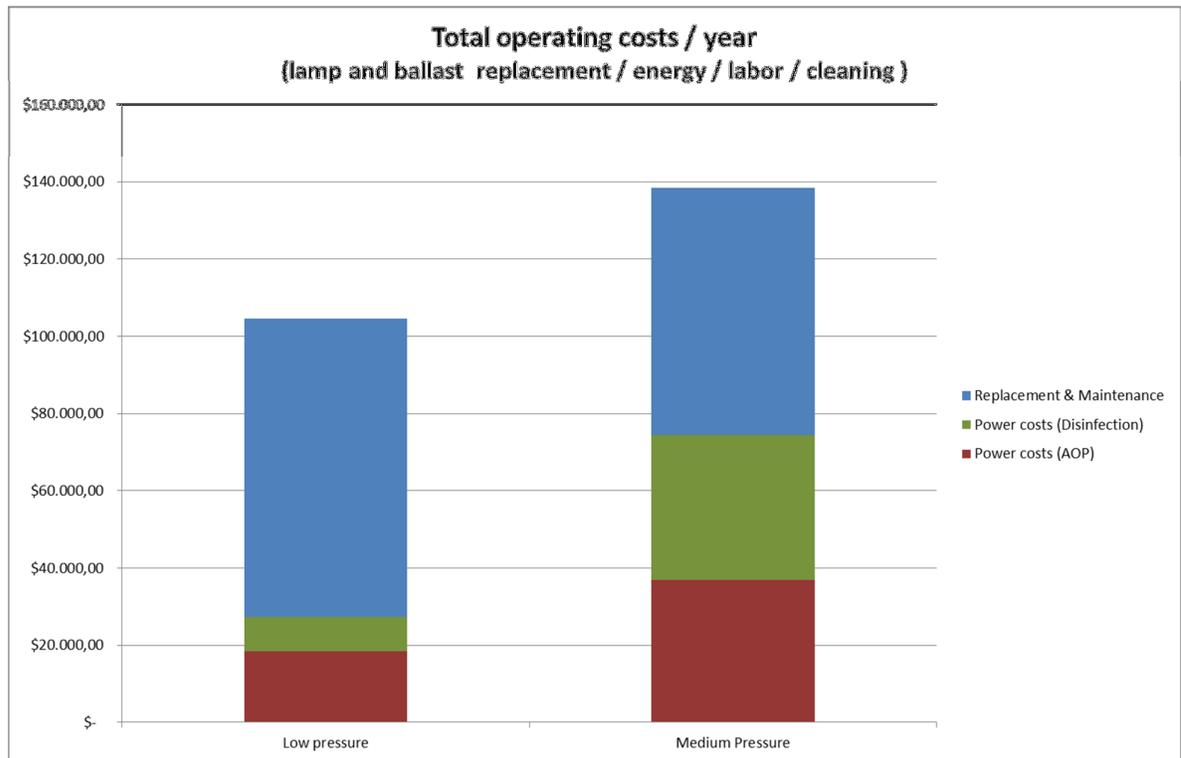
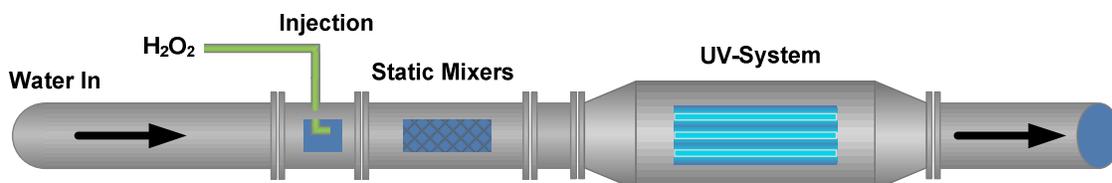


Tabela 6: Economia UVBP + H₂O₂ Vs UVMP + H₂O₂ em relação aos dias de operação em modo oxidação avançada.

Dias de operação em modo POA	Economia UVBP + H ₂ O ₂ Vs. UVMP + H ₂ O ₂
30	38,000 USD
60	44,000 USD
90	50,000 USD
120	56,000 USD
360	105,000 USD

Figura 2: Desenho esquemático da alternativa UV + H₂O₂:



Comparativo entre Ozônio + H₂O₂ e UV com lâmpadas de baixa pressão+ H₂O₂

Gráfico 2: Custo operacional anual Ozônio + H₂O₂ e UVBP + H₂O₂.

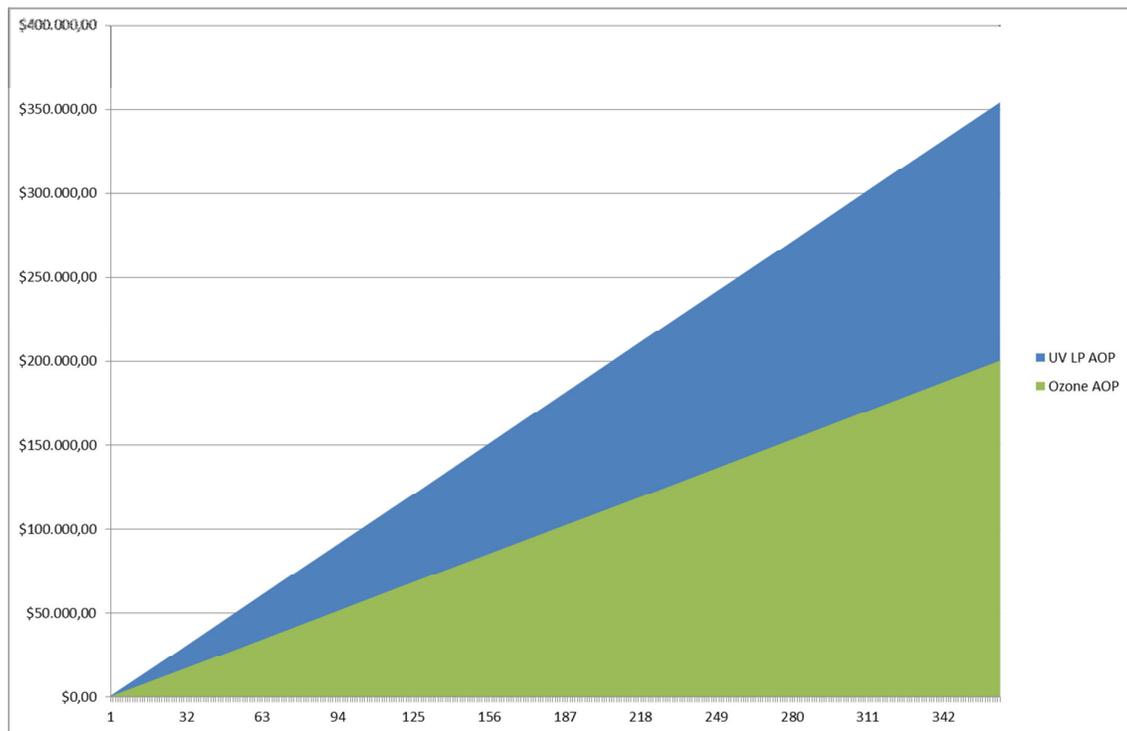
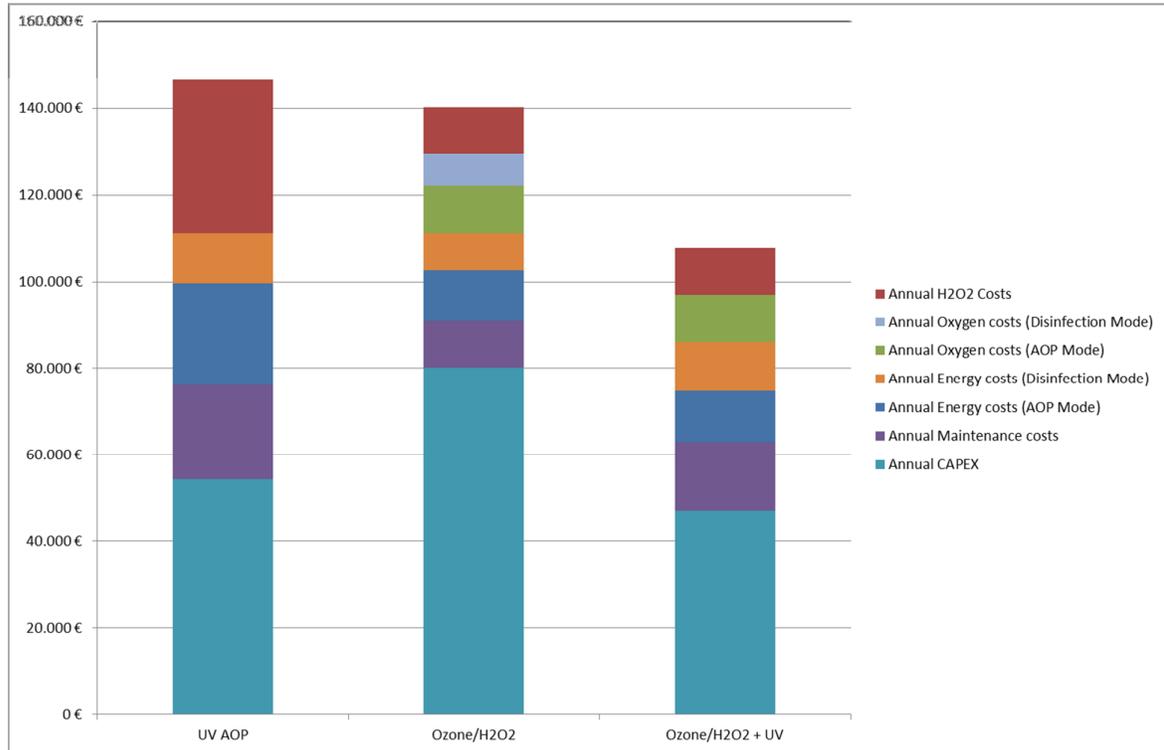


Tabela 7: Economia UVBP + H₂O₂ Vs UVMP + H₂O₂ e Economia Ozônio + H₂O₂ Vs UVBP +H₂O₂ em relação aos dias de operação em modo oxidação avançada.

Dias de operação em modo POA	Economia UVBP + H ₂ O ₂ Vs. UVMP + H ₂ O ₂	Economia Ozônio + H ₂ O ₂ Vs UVBP +H ₂ O ₂
30	38,000 USD/y	51,000 USD/y
60	44,000 USD/y	68,000 USD/y
90	50,000 USD/y	87,000 USD/y
120	56,000 USD/y	107,000 USD/y
360	105,000 USD/y	257,000 USD/y

Comparativo entre UVBP + H₂O₂ Vs O₃+H₂O₂ Vs O₃/H₂O₂ + UVBP

Gráfico 3: Custo operacional anual UVBP + H₂O₂ Vs Ozônio + H₂O₂ Vs Ozônio/ H₂O₂ + UVBP.

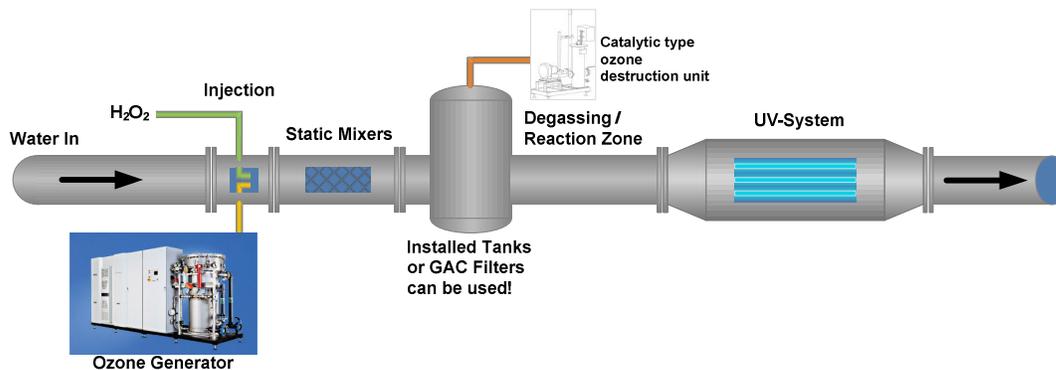


RESULTADOS

A solução UVBP + H₂O₂ é uma opção satisfatória para remoção de gosto e odor sazonal e se mostrou bem mais vantajosa do que a UVMP + H₂O₂ visto que essa última tecnologia apresenta gastos consideráveis com energia elétrica.

Nesse estudo de caso, a solução que apresentou os melhores custos operacionais foi a O₃/ H₂O₂ + UV BP.

Figura 3: Desenho esquemático da alternativa O₃/ H₂O₂ + UV BP.



CONCLUSÃO

Existem inúmeras aplicações potenciais para a oxidação avançada e, tal como ilustrado nesse artigo, existem diversas tecnologias que estão atualmente consolidadas no mercado.

Na escolha da melhor tecnologia devem ser considerados os impactos de parâmetros como a qualidade da água (sólidos suspensos, TOC, UV-T, carbonatos), subprodutos formados e os custos envolvidos como energia elétrica, peróxido de hidrogênio, oxigênio e consumíveis como lâmpadas de ultravioleta e balastros.

Na prática, é imprescindível um estudo em escala piloto para comprovar a eficácia do sistema, especialmente quando se considera variações na qualidade da água, a fim de certificar que o sistema adotado será realmente eficiente e economicamente vantajoso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Lobo Wesley S., Ried Achim, “Advanced Oxidation Processes (AOP) A Comparison of Treatment Processes Combining Ozone, UV, and Hydrogen Peroxide”, 2008.
- 2) Wong, J.M., P.E., DEE. “Treatment Technologies for the Removal of NDMA from Contaminated Groundwater”, Groundwater Resources Assoc of CA Vol. 11, No. 2 (2002).
- 3) Snyder S. A., Wert E. C., Rexing D. J., Zegers R. E. and Drury D. D. “Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Waste water. Ozone Science & Engineering, Vol. 28, No. 6, pp. 445-460 (2006).
- 4) Bolton, J.R., “The Basics of Advanced Oxidation Processes” presentation, ‘EEO Values for Some Pollutants’ slide Nov, 2005, Bolton Photosciences Inc. (jbolton@iuva.org).
- 5) Chalmers, B. P.E. “East Valley Water District/AWWARF 2004 Water Quality Technical Conference. Practical Design of a UV system for NDMA removal”, East Kern Water Agency http://www.eastvalley.org/wqc04/downloads/10-28am_Arrowhead/Chalmers.pdf (October, 2004).
- 6) Martijn, M.J., Kruithof, J.C., Rosenthal, L.P.M. “Design and Implementation of UV/H2O2 Treatment in a Full Scale Drinking Water Treatment Plant”, presented during Session 4: ‘Disinfection By-Products’ at WEF – 2007 Specialty Conference, Pittsburgh, PA (February, 2007).
- 7) Speth, T.F., Swanson, G. “Demonstration of the HiPOx Advanced Oxidation Technology for the Treatment of MTBE-Contaminated Groundwater”, EPA/600/R-02/094 (September, 2002).
- 8) Bowman, R.H. Ph.D, “Ozone-Peroxide Advanced Oxidation Water Treatment System for Treatment of Chlorinated Solvents and 1,4-Dioxane”, technical paper from Applied Process Technology, Inc. (http://www.aptwater.com/assets/tech_papers/Paper-1.4Dioxane.pdf).
- 9) Scheideler Jens, Lee Kyung-Hyuk, Raichle Phillipp, Choi Taeyoung e Dong Hong Sung. “UV-advanced oxidation process for taste and odor removal-comparing low pressure and medium pressure UV for a full-scale installation in Korea”, 2015. <http://wpt.iwaponline.com/content/ppiwawpt/10/1/66.full.pdf>
- 10) Rosenfeld, E. 2011 26th Annual WaterReuse Symposium, 11–14 September, Phoenix, AZ.