

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS

Karla Santos de Araújo (*), Geoffroy Roger Pointer Malpass, Patrícia Moisés Urias, Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha

* Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM, karla.s.araujo@gmail.com

RESUMO

A contaminação de águas por espécies tóxicas e/ou recalcitrantes gera grandes impactos ambientais. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias que utilizam o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) para a oxidação, têm se destacado como métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. O objetivo deste trabalho foi realizar um levantamento bibliográfico sobre os POAs e apresentar dados a respeito da eficiência desses processos na degradação de poluentes, comparando os embasamentos teóricos e a aplicação industrial dos mesmos. Diante disso, os fundamentos e aplicações dos principais POAs (químicos, fotoquímicos, eletroquímicos, sonoquímicos e processos baseados em ozônio), bem como suas vantagens e desvantagens foram descritos nesta revisão de literatura. Os POAs têm sido considerados como uma alternativa eficaz do ponto de vista técnico, econômico e ambiental para degradação de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais, apesar de possuir limitações como alto custo das fontes de energia, desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo e construção de reatores em escala real. Há uma grande relevância na aplicação desses processos em instância industrial mediante a otimização desses fatores de eficácia.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Efluentes, Radical Hidroxila, Degradação de Poluentes, Reatores Fotoquímicos.

INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de efluentes industriais e águas residuais no meio ambiente causa preocupação pública além de possíveis sanções legais, conforme legislação vigente. Adicionalmente, este problema configura um importante desafio técnico para a comunidade científica envolvida na resolução de problemas ambientais.

Os resíduos produzidos pela indústria em todos os setores são bastante diversificados na sua composição química, podem variar desde compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos e contém poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento.

Fatores como toxicidade crônica, bioacumulação e carcinogenicidade demonstram a periculosidade dos efluentes industriais. A acumulação sistêmica de alguns desses compostos presentes nas águas residuais pode resultar em danos ao meio ambiente e à saúde humana.

Tais problemas de poluição e de contaminação, provenientes especialmente da indústria química, aumentam as exigências ambientais e impõe a necessidade de otimização dos próprios processos industriais e o eventual descarte dos resíduos gerados.

Desde 1990, no Brasil, observou-se notável evolução e limitações legais quanto ao uso da água, novas políticas e instrumentos para regularizar seus múltiplos usos e restrições fazem com que tal recurso seja hoje extremamente valorizado tanto na sua captação quanto na hora de seu descarte, que deve obrigatoriamente passar por múltiplos tratamentos até atingir os limites ideais para lançamento nos corpos d'água. Mais de 100 leis, decretos, portarias e resoluções brasileiras existem e se fazem aplicar normatizando as ações legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais (FLORENCIO; MALPASS, 2014).

Assim, diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas de tratamento de efluentes industriais. Tais tecnologias devem ter o objetivo de qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes através de processos limpos, com mínima geração de resíduos.

O campo das Ciências Exatas e Engenharias dirige evidente interesse para os variados métodos de tratamento das águas residuais, tendo como alvos específicos:

- A eficiência na remoção e degradação dos compostos prejudiciais – cumprindo os limites legais estabelecidos –, e
- Que os custos de instalação e operação sejam suficientemente baixos para atrair os setores industriais, interessados em mínima manutenção e retorno do investimento inicial.

Quanto a esses sistemas de tratamento são relatados na literatura apenas os sistemas físicos, biológicos e químicos. Na seleção do tipo de tratamento a ser utilizado deve-se considerar critérios como eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor.

Nas últimas décadas os *Processos Oxidativos Avançados (POAs)* têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos químicos eficientes que reduzem os impactos ambientais.

Estes processos (por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, tecnologias de oxidação eletroquímica) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes, ou usados como pré-tratamento para converter os poluentes em compostos de cadeia mais curta, que podem então ser tratados por métodos convencionais ou biológicos.

Os *Processos Oxidativos Avançados* podem ser combinados com outros métodos de tratamento de efluentes industriais e águas residuais, prévia ou posteriormente, de acordo com o que se pretende alcançar no tratamento. É importante ressaltar que a eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

O melhoramento de métodos de tratamento de efluentes é um campo de pesquisa crescente. Neste contexto, o estudo dos *POAs*, como uma alternativa eficiente na degradação de poluentes presentes em efluentes e águas residuais, tem se tornado uma área de extensa investigação. Assim, torna-se interessante confrontar os fundamentos obtidos no âmbito laboratorial com a efetiva aplicação desses processos na Indústria Química.

Este trabalho teve como objetivo geral a realização de um levantamento bibliográfico a respeito dos *POAs*. De forma mais específica, pretendeu-se apresentar dados, encontrados na literatura científica, relacionados à eficiência desses processos na degradação de poluentes para comparar os embasamentos teóricos e a aplicação industrial dos referidos processos. Metodologicamente, o critério utilizado para introduzir esta temática foi a consulta em periódicos científicos indexados usando a base de dados *Scopus*, *Scifinder* e *ISI Web of Knowledge*, além de patentes depositados na área do trabalho proposto.

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Na literatura são citadas diferentes utilizações dos *POAs* para tratamento de resíduos. Nos últimos anos os *POAs* têm recebido destaque como processos de tratamento alternativos que atingem a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

Segundo Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), os *POAs* caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns.

Todos os *POAs* apresentam em comum a participação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no mecanismo de reação, sendo este altamente reativo, não seletivo e capaz de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, o que configura um importante ponto no tratamento de resíduos.

Na degradação de uma espécie orgânica genérica o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) oxida a espécie orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico que, em seguida, forma o radical orgânico peróxido pela adição de oxigênio. Dessa maneira, as reações em cadeia são iniciadas por estes intermediários, gerando radicais secundários, intermediários mais oxidados. Após sucessivas etapas, na presença de oxigênio (O_2), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2) (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004).

A produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes

como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. Além disso, esse radical pode ser gerado por oxidação eletroquímica, ultrassom (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Os POAs apresentam diversas vantagens, como:

- Combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento, o que reduz o custo do tratamento.
- Caracterizados por possuir forte poder oxidante.
- Mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas.
- Versatilidade e eficiência, pois diversas classes de poluentes podem ser completamente mineralizadas, incluindo compostos refratários.
- Decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente.
- Condições operacionais de temperatura e pressão ambiente.
- Alguns estudos mostram que o consumo energético pode ser reduzido, resultando em menor custo.

Estes processos têm como desvantagem a limitação econômica que está relacionada ao alto custo da fonte de radiação UV, implicando em consumo de energia elétrica e custo de manutenção, e ao alto custo do agente oxidante. Tal inconveniente pode ser solucionado mediante o uso de energia solar, catalisadores de baixo custo e combinação com outros processos de tratamento, desde que não haja interferência no desempenho do processo.

De acordo com a literatura, os principais POAs são:

- Químicos (processo Fenton).
- Fotoquímicos (incluindo O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea).
- Sonoquímicos (incluindo US, O₃/US, H₂O₂/US, fotocatalise/US, sono-Fenton).
- Eletroquímicos (incluindo oxidação anódica, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, sonoeletro-Fenton).

POAs QUÍMICOS

Dentre os POAs Químicos destaca-se o processo Fenton que envolve reações da espécie peróxido de hidrogênio (H₂O₂) dissolvido na presença de íons de ferro a fim de gerar espécies fortemente oxidantes para degradar ou destruir uma variedade de poluentes orgânicos. O processo Fenton utiliza íons ferrosos (Fe²⁺) ou férricos (Fe³⁺) como catalisadores, em meio ácido, para promover a decomposição de H₂O₂ e, assim, gerar radicais hidroxila ([•]OH) (equações 1 e 2) (BRILLAS; SIRE; OTURAN, 2009).



O processo Fenton possui inúmeras vantagens no tratamento de águas residuais, dentre as quais destacam-se:

- Operação simples e flexível.
- Facilidade de manuseio.
- Produtos químicos de baixo custo.
- Sem necessidade de entrada de energia.

Este processo apresenta como desvantagens:

- Não possibilitar a mineralização total dos poluentes orgânicos.
- Riscos devido ao transporte e armazenamento de H₂O₂.
- Necessidade de grandes quantidades de produtos químicos para neutralizar soluções tratadas antes do descarte.
- Custos relativamente elevados.

A fim de tentar solucionar estas limitações pode-se recorrer à redução da concentração de reagente, ou mesmo optar pelo uso de catalisadores de baixo custo. Outra possibilidade é associar este processo com outros métodos de tratamento, como por exemplo, o biológico, ou aplicar o processo foto-Fenton.

POAs FOTOQUÍMICOS

Os POAs fotoquímicos consistem em tecnologias simples, relativamente baratas e mais eficientes que os POAs

químicos, podendo desinfetar águas e destruir poluentes quase que 100%. A associação da radiação ultravioleta com agentes oxidantes fortes como, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), incluindo catálise com dióxido de titânio (TiO₂), origina diversos tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes através de três reações:

- Foto-decomposição, baseada na radiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes.
- Oxidação por ação direta de H₂O₂ e O₃.
- Oxidação por fotocatalise com TiO₂ levando à formação de radicais hidroxila.

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação ultravioleta (H₂O₂/UV) é um processo que pode ocorrer naturalmente, constituindo uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O H₂O₂ pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda (λ) de 200 a 300 nanômetros (nm) ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula de H₂O₂ gerando radicais hidroxila (•OH) (equação 3) que agem na degradação de espécies orgânicas (HERNANDEZ et al., 2002).



No processo combinado de ozônio e radiação ultravioleta (O₃/UV) os radicais hidroxila (•OH) são produzidos direta e indiretamente aumentando a degradação da matéria orgânica. Em solução aquosa, o O₃ absorve radiações UV entre 200 e 360 nm, gerando radicais hidroxila (equação 4) (HERNANDEZ et al., 2002).



Conforme Azbar, Yonar e Kestioglu (2004) a adição de H₂O₂ ao processo O₃/UV ocasiona um aumento da taxa de geração de radicais hidroxila, podendo acelerar a degradação de poluentes. O processo O₃/H₂O₂/UV, comparado aos processos UV, H₂O₂/UV e O₃/UV, apresenta grau de mineralização mais elevado.

Da mesma maneira, o processo foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) aumenta a formação de radicais hidroxila (•OH). Trata-se do processo Fenton assistido por irradiação UV que induz a redução catalítica em soluções aquosas de H₂O₂ e de Fe³⁺ (íons férricos) a Fe²⁺ (íons ferrosos) (equação 5). No processo foto-Fenton também ocorre a decomposição direta de moléculas de H₂O₂ em radicais hidroxila como no processo H₂O₂/UV (equação 1). Uma alternativa para reduzir os custos econômicos do processo foto-Fenton é utilizar luz visível (processo foto-Fenton solar) (SILVA et al., 2007).



Outro tipo de POA Fotoquímico é a fotocatalise heterogênea, uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor, geralmente o dióxido de titânio (TiO₂), sob irradiação UV ou luz visível, cujo processo pode ser visto na **figura 1**.

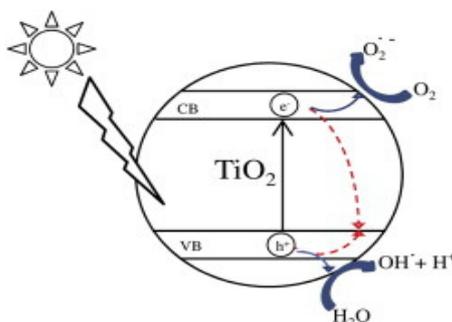


Figura 1: Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor. Fonte: Angelo et al., 2013.

No catalisador semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta). Quando a energia de irradiação (hν) é igual ou ultrapassa a energia de *band-gap* (diferença de energia entre as bandas BV e BC) os elétrons são promovidos da BV para a BC e deixam buracos (h_{bv}⁺) originando um par elétron/lacuna (e_{bc}⁻/h_{bv}⁺) que podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação-redução. As reações de oxidação podem acontecer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxila ou água formando radicais hidroxila. Enquanto isso, as reações de

redução podem ocorrer entre o e_{bc}^- e o oxigênio, desencadeando reações que ocasionam a geração de radicais hidroxila (ANGELO et al., 2013).

POAs SONOQUÍMICOS

As técnicas de oxidação sonoquímica são baseadas na utilização de irradiação ultrassom (US) a fim de criar um ambiente oxidativo. Sob irradiação ultrassom os radicais hidroxila são formados na presença de diferentes gases e também em combinação com outros processos (O_3/US , H_2O_2/US e fotocatalise/US) (ADEWUYI, 2001). A sonólise é um processo fundamentado especialmente na cavitação acústica abrangendo a formação, o crescimento, e o colapso implosivo de bolhas em um líquido, como ilustrado na **figura 2**.

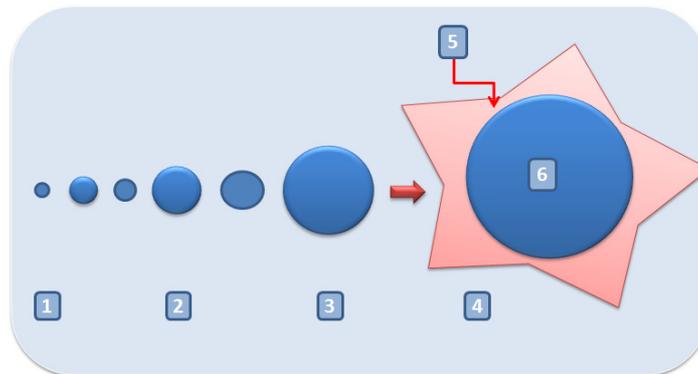


Figura 2: Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semiconductor. Fonte: Adewuyi, 2001

Quando as ondas ultrassônicas incidem na solução a ser tratada, cavidades de bolhas são formadas (1), crescem (2 e 3) e entram em colapso (4) criando poderosas forças de quebra sob elevadas temperatura ($T = 2000$ a 5000 K) e pressão (de aproximadamente 6×10^4 kPa) (5 e 6). Nestas condições extremas, ocorre a sonólise de moléculas de água, gerando radicais muito reativos capazes de reagir com espécies químicas orgânicas presentes no meio aquoso, degradando-as (ADEWUYI, 2001).

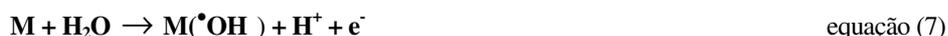
Os processos combinados de ozônio e ultrassom (O_3/US), peróxido de hidrogênio e ultrassom (H_2O_2/US) ou ultrassom e fotocatalise (fotocatalise/US) ocasionam um aumento expressivo da taxa de geração de radicais livres. Outro tipo de associação de POAs é o processo sono-Fenton. Trata-se do acoplamento da irradiação ultrassom com o processo Fenton, em que a decomposição de H_2O_2 sob irradiação ultrassom resulta em uma maior concentração de $\bullet OH$, promovendo a aceleração da degradação dos contaminantes (equação 6) (CHAKINALA et al., 2009).



POAs ELETROQUÍMICOS

Os POAs eletroquímicos (POAEs) consistem em técnicas baseadas na transferência de elétrons, sendo uma forma limpa e eficiente na produção *in situ* do radical hidroxila ($\bullet OH$) para destruição de uma grande variedade de poluentes orgânicos e espécies tóxicas e/ou recalcitrantes. O processo eletroquímico a degradação de um poluente pode ocorrer diretamente (processo de oxidação anódica) ou indiretamente (processo eletro-Fenton).

Na oxidação anódica (OA) a destruição do poluente ocorre pela transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Neste método, os radicais hidroxila são diretamente formados na superfície do ânodo, por oxidação das moléculas de água. Inicialmente, o processo de OA foi desenvolvido com os ânodos de Pt, PbO_2 , SnO_2 dopado, IrO_2 ou ADE (Ânodos Dimensionalmente Estáveis). A equação (7) representa um mecanismo catalítico incluindo a geração de radicais hidroxila heterogêneos $M(\bullet OH)$ por eletrólise de água e a equação (8) mostra a oxidação de espécies orgânicas (MARSELLI, 2003).



No processo eletro-Fenton (EF) a degradação do poluente ocorre através da formação de um agente oxidante *in-situ* que pode migrar da superfície do eletrodo e reagir no seio da solução. Neste método de eletro-oxidação indireta, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados na reação de Fenton eletroquimicamente assistida através de reagente de Fenton (mistura de H_2O_2 e íons ferrosos) em meio homogêneo, conforme a equação (1). Este POAE indireto inclui a eletrogeração *in situ* de H_2O_2 , por redução de dois elétrons de O_2 dissolvido no meio ácido na presença de uma quantidade catalítica de íons ferrosos de acordo com a equação (9), e a eletroregeneração de íons ferrosos (Fe^{2+}), em que os íons férricos (Fe^{3+}) formados na reação de Fenton são reduzidos eletroquimicamente no cátodo para regenerar os íons Fe^{2+} conforme a equação (10) (BRILLAS; SIREs; OTURAN, 2009).



Comumente a eficácia de remoção é maior em um processo indireto pelo fato de evitar problemas, tais como limitações de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo. A eficiência do processo pode ser aumentada por meio da combinação de ambos os processos eletroquímicos e seus acoplamentos com outros métodos de tratamento, tais como fotoquímico (fotoeletro-Fenton) e sonoquímico (sonoeletro-Fenton) (BRILLAS; SIREs; OTURAN, 2009).

O processo fotoeletro-Fenton (PFE) envolve o tratamento de soluções sob condições de eletro-Fenton (processo EF) com utilização simultânea de radiação ultravioleta (UV) ou luz visível, durante ou após a eletrólise, para acelerar a taxa de mineralização dos poluentes. No processo sonoeletro-Fenton, as soluções a serem tratadas são submetidas ao processo EF e irradiação ultrassom concomitantemente, aumentando a taxa de transferência de massa na solução (SIREs; BRILLAS, 2012).

Sires e Brillas (2012) descreveram as principais vantagens dos POAEs para desintoxicação /descontaminação de água:

- Produção *in situ* de H_2O_2 evitando os riscos com manuseio, armazenamento, transporte.
- Regeneração contínua de Fe^{2+} no cátodo, promovendo maior taxa de remoção de poluentes orgânicos.
- Possibilidade de mineralização total a um custo relativamente baixo, otimizando os parâmetros de operação.
- Permite rápida degradação dos poluentes orgânicos, evitando a formação de novas espécies tóxicas.
- Não possui necessidade de adição de reagentes químicos ou de grandes quantidades de catalisador no suporte, permitindo a descarga direta dos efluentes tratados em águas naturais.

Tais pontos positivos evidenciam quesitos como compatibilidade ambiental, segurança e eficiência desses processos no tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

APLICAÇÕES

Nesta seção serão apresentadas as pesquisas de maior relevância em escala laboratorial e industrial a respeito dos POAs, os principais estudos desenvolvidos acerca de reatores fotocatalíticos, incluindo as aplicações e limitações dos referidos processos.

Os POAs são aplicados ao tratamento de águas residuais e efluentes industriais para promover a remoção de compostos aromáticos e farmacêuticos, corantes, pesticidas e outros poluentes tais como, agentes patogênicos, metais pesados, ácidos carboxílicos.

A eficiência de um determinado POA na degradação/destruição de contaminantes depende de diversos fatores como, parâmetros operacionais, composição química da água (presença de aditivos, sequestrantes), cinética da reação, mecanismos de degradação, geração de radicais livres (principalmente o radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$). Os efeitos destes fatores têm sido investigados a fim de otimizar a aplicação dos POAs, maximizando a eficácia da degradação destes poluentes e reduzindo o custo global do tratamento (CHAKINALA et al., 2009).

A combinação de diversos POAs, quando comparada a uma dessas técnicas utilizadas isoladamente, torna-se mais favorável para a degradação/destruição de espécies tóxicas e/ou recalcitrantes. O acoplamento destas tecnologias resulta em uma maior geração de radicais hidroxila ocasionando altas taxas de oxidação e melhorando o contato dos radicais

livres gerados com as moléculas poluentes e o aproveitamento dos oxidantes e da atividade catalítica (BRILLAS; SIRES; OTURAN, 2009; CHAKINALA et al., 2009).

Em aplicações a nível industrial, os POAs têm demonstrado serem tecnologias viáveis no tratamento de uma variedade de efluentes industriais. Bandala et al. (2008) pesquisaram a aplicação do processo foto-Fenton de águas residuais reais coloridas, revelando uma redução de 62,6 % na concentração de DQO (Demanda Química de Oxigênio). Além disso, Sirtori et al. (2009) utilizaram o processo foto-Fenton solar na finalização do tratamento biológico de águas residuais de uma indústria farmacêutica, constatando a degradação total do ácido nalidíxico e redução da toxicidade.

A principal restrição da aplicação industrial dos POAs baseia-se no alto custo das fontes de energia como, radiação ultravioleta (UV) e reagente (peróxido de hidrogênio e ozônio). Em relação ao processo Fenton, a utilização de catalisador com ferro sólido promove a reação com o oxigênio dissolvido, ao invés de reagir com o peróxido de hidrogênio, resultando em um tratamento mais acessível economicamente. Para os POAs fotoquímicos, a solução deste problema consiste em desenvolver fotocatalisadores usando como fonte de energia a luz solar a fim de reduzir os custos. Em se tratando dos POAs eletroquímicos, a demanda energia pode ser reduzida através da geração de reagente eletroquímico *in situ*. Assim, a aplicação dos POAs podem ser otimizadas mediante o desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo (BANDALA et al., 2008; BRILLAS; SIRES; OTURAN, 2009; SIRTORI et al., 2009).

Nas últimas três décadas, têm sido relatadas pesquisas no campo de reatores fotocatalíticos, quanto à configuração e desenvolvimento eficaz do reator, com o objetivo de ampliar os processos de escala de bancada de laboratório para aplicações industrialmente viáveis no tratamento de águas residuais e/ou efluentes industriais.

Dutta e Ray (2004) investigaram o desempenho do reator fotocatalítico Taylor vórtice (**Figura 3**) na degradação de três diferentes compostos orgânicos (Orange II, Eosina B, Ácido Benzoico) para purificação da água. Os resultados demonstraram que este reator fotocatalítico é promissor, mesmo em sistemas imobilizados, para obtenção de água purificada. Neste estudo, afirmaram que reator fotocatalítico Taylor vórtice com catalisador imobilizado constitui uma boa oportunidade de purificação de água para o uso comercial nos países em desenvolvimento.



Figura 3: Reator fotocatalítico Taylor vórtice. Fonte: Dutta; Ray, 2004.

McCullagh et al. (2010) utilizaram um fotoreator de fluxo contínuo (**Figura 4**) para promover a degradação do azul de metileno presente em águas residuais industriais. Constataram que 98% do azul de metileno foi degradado durante 60 minutos de fotocatalise (TiO_2/UV).



Figura 4: Imagem do Fotoreator. Fonte: McCullagh, 2010.

CONCLUSÕES

O desenvolvimento e o melhoramento de tecnologias eficientes e viáveis, ecológica e economicamente, no tratamento de águas residuais e efluentes industriais, que contém espécies orgânicas tóxicas e/ou recalcitrantes, torna-se urgente diante da crescente preocupação em reduzir impactos ambientais e custos do processo, aliada a importância em promover a aplicação industrial efetiva dessas tecnologias e desenvolver equipamentos eficazes para ampliação de escala a nível industrial.

Diversos métodos de tratamento são mencionados na literatura como físicos, biológicos e químicos. Dentre os métodos de tratamento químico, os POAs têm se destacado como uma alternativa eficaz, para degradação de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais, do ponto de vista técnico, ambiental e, possivelmente econômico, mediante a avaliação do custo benefício do processo para a indústria.

É importante ressaltar que a eficiência dos POAs está associada à geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Assim, torna-se indispensável a realização de pesquisas para analisar qualitativa e quantitativamente o radical hidroxila e explorar detalhadamente o mecanismo de degradação.

Nas últimas décadas, diferentes tipos de POAs (químicos, fotoquímicos, sonoquímicos, eletroquímicos), bem como a combinação desses processos, e suas vantagens e desvantagens, têm sido relatados em inúmeros estudos. A partir dos resultados obtidos pelo levantamento bibliográfico, foi possível confrontar os embasamentos teóricos e a aplicação industrial destes processos.

Realizando uma comparação, os POAs fotoquímicos demonstraram ser tecnologias mais eficazes, simples e baratas que os POAs químicos. Quanto aos POAs sonoquímicos, apesar da combinação da irradiação ultrassom com reações Fenton resultarem em efeitos promissores na descontaminação de efluentes, torna-se necessário comprovar a viabilidade econômica da aplicação deste processo a nível industrial.

Dentre os POAs pesquisados, os eletroquímicos (POAEs) mostraram ser os mais vantajosos devido à capacidade de minimizar ou eliminar o uso de reagente químico. De acordo com os estudos realizados, os POAEs podem ser considerados tecnologias viáveis tecnicamente (permitem mineralização quase completa dos poluentes), economicamente (usam pouco ou nenhum reagente) e ambientalmente (utilizam energia elétrica) para aplicação industrial.

A combinação de vários POAs torna-se mais adequada para a degradação/destruição de espécies tóxicas e/ou recalcitrantes visto que resulta em uma maior geração de radicais hidroxila.

Com base nos dados encontrados na literatura científica, conclui-se que os POAs tornam-se aplicáveis a nível industrial mediante a otimização dos fatores de eficácia como, custo das fontes de energia (radiação ultravioleta e reagente) e desenvolvimento de novos materiais catalíticos que possibilitem a utilização de luz solar, além da combinação desses diferentes processos para eliminar as desvantagens das técnicas individuais.

Além disso, a ampliação de escala de reatores utilizados no tratamento de águas residuais e/ou efluentes industriais é complexa, estando relacionada com materiais, volume, carregamento de catalisador, turbidez e penetração da irradiação UV. Portanto, para aplicações industriais os fotoreatores enfrentam o desafio de capacidade, robustez, confiabilidade e facilidade de uso.

Dessa maneira, torna-se necessário realizar mais pesquisas a respeito dos pontos negativos dos POAs e dos fotoreatores a nível industrial a fim de solucionar as limitações e restrições existentes, promovendo a efetivação dos mesmos no tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 4681-4715, 2001.
2. ANGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 522-539, 2013.
3. AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.
4. BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, A. J.; SALGADO, M. D.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemistry Engineering and Processing*, v. 47, p. 169-176, 2008.
5. BRILLAS, E.; SIRES, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570-6631, 2009.
6. CHAKINALA, A. G.; GOGATE, P. R.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Chemical Engineering Journal*, p. 498-502, 2009.
7. DUTTA, P. K.; RAY, A. K. Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 5249-5259, 2004.
8. FLORENCIO, T.M.; MALPASS, G.R.P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. *The Nexus* [online] – American Chemical Society. April 2014.
9. HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; COLLUCI, F.; JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water. *Journal Hazardous Materials*, v. 92, p. 33-50, 2002.
10. MCCULLAGH, C.; ROBERTSON, P. K. J.; ADAMS, M.; POLLARD, P. M.; MOHAMMED, A. Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 211, p. 42-46, 2010.
11. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v.150, p. 79-83, 2003.
12. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006.
13. SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, p. 187-192, 2007.
14. SIRES, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environmental International*, v. 40, 212-229, 2012.
15. SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 1185-1191, 2009.