



PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: POSSIBILIDADES MECANÍSTICAS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

J. L. Ramos^{1*}, G. B. Godoy¹, J. O. F. Monteiro¹, I. R. G. Godoi¹, B. S. Bega¹, I. S. Amâncio¹, A. B. P. Pereira¹, P. H. Dias¹, D. S. S. Souza¹, L. Gabriel¹, A. B. Dias¹, A. M. R. Pires¹, B. C. Danieli¹, G. T. Oliveira¹, I. A. Alves¹, M. M. Castellucci¹, T. S. Andrade¹, V. H. Costa¹, R. T. Pelegrini^{1*1}

¹Centro de Ciências Agrárias – CCA, UFSCar campus Araras – SP, Brasil

Article history: Received 02 September 2020; Received in revised form 18 October 2020; Accepted 21 October 2020; Available online 30 December 2020.

RESUMO

Este trabalho teve como finalidade apresentar estudos mecanísticos dos principais Processos Oxidativos Avançados (POAs) e alguns resultados, demonstrando a eficiência da tecnologia no tratamento de águas residuárias. Os POAs são técnicas capazes de gerar o radical hidroxila *in situ*, o que atribui uma enorme eficácia na degradação de diversos compostos recalcitrantes aos métodos convencionais. Tal efeito vem em razão dessa espécie química possuir elevado potencial de oxidação, sendo capaz de degradar matérias orgânicas como compostos organonitrogenados, organohalogenados e oxidar metais tóxicos, possibilitando a remoção dessa classe de poluente por filtração ou precipitação. O estudo mostra alguns resultados do emprego dos processos fotocatalíticos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos no tratamento de águas residuárias reconhecidamente resistentes às principais tecnologias de tratamentos convencionais, proporcionando excelentes resultados na descoloração de percolado de aterro sanitário, efluentes têxteis e efluente da primeira extração alcalina (E1) da produção de papel e celulose. Os POAs podem oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, reduzindo consideravelmente a poluição, além da grande versatilidade de adaptação aos tratamentos de várias efluentes aquosos.

Palavras-chave: Processos oxidativos. Tratamentos biológicos. Águas residuárias.

ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES IN THE TREATMENT OF WASTEWATER: MECHANISTIC POSSIBILITIES IN POLLUTANT DEGRADATION

ABSTRACT

This work aimed to present mechanistic studies of the main Advanced Oxidative Processes (AOPs) and some results, demonstrating the efficiency of the technology in the treatment of wastewater. AOPs are techniques capable of generating the hydroxyl radical *in situ*, which attributes enormous efficiency in the degradation of several recalcitrant compounds to conventional methods. This effect is due to the fact that this chemical species has a high oxidation potential, being able to degrade organic materials such as organonitrogenated, organohalogenated compounds and oxidize toxic metals, enabling the removal of this class of pollutant by filtration or precipitation. The study shows some results of the use of photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical processes in the treatment of wastewater known to be resistant to the main technologies of conventional treatments, providing excellent results in the discoloration of sanitary landfill leachate, textile effluents and effluent from the first alkaline extraction (E1) production of paper and cellulose. AOPs can offer

* jonatasluizramos@gmail.com

viable options to remedy environmental problems, considerably reducing pollution, in addition to the great versatility to adapt to the treatment of various aqueous effluents.

Keywords: Oxidative processes. Biological treatments. Wastewater.

INTRODUÇÃO

Os tratamentos de águas residuárias são realizados geralmente por meio de processos biológicos de degradação. Isso se deve às características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes. Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio podem atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido. Devido a esse fator, um consórcio de microrganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não as degradar, ou transformá-las em produtos mais tóxicos (FREIRE *et al.*, 2000).

Compostos organoclorados, principalmente fenólicos, tendem a ser resistentes à degradação biológica. Outras classes de compostos que apresentam elevado grau de impactos ambientais, como os organonitrogenados, organossulfurados e metais tóxicos, representam sérios riscos aos processos bioquímicos. Elas podem gerar espécies químicas mais tóxicas quando em degradação anaeróbia, produzindo substâncias como CH_4 , NH_3 e H_2S , causando consideráveis perturbações aos componentes bióticos presentes nos sedimentos quando tais grupos poluentes são liberados para os corpos receptores (BOTTA-PASCHOAL, 2002).

Paralelamente, a coloração de efluentes aquosos é outra forte limitação para os tratamentos biológicos. A cor pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios e lagoas, provocando alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (BARCELLOS *et al.*, 2015).

Os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração mais acentuada (FREIRE *et al.*, 2000).

No sentido de solucionar tais limitações, novas tecnologias devem ser empregadas para uma maior depuração das águas residuárias. As tecnologias denominadas como processos oxidativos avançados (POAs), têm apresentado como metodologias muito eficazes para degradar poluentes recalcitrantes e reduzir a cor de efluentes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

OS POAs

Os POAs são técnicas capazes de gerar o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um reagente com elevada capacidade de degradar praticamente todo tipo de poluente orgânico, visto que seu potencial de oxidação é muito elevado ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$), podendo reagir com quase todo tipo de substância, subtraindo dela elétrons ou átomos de hidrogênio ou ainda adicionando-se às duplas ligações, tornando os POAs metodologias de grande interesse para uso em recuperação de ambientes quimicamente degradados (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Dentre os processos oxidativos avançados destacam-se as técnicas fotocatalíticas e eletroquímicas, entretanto, o radical hidroxila também pode ser gerado por meio de processos químicos e fotoquímicos (BRITO & SILVA, 2012; GUTIERREZ-MATA *et al.*, 2017).

OS PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Os processos fotocatalíticos podem ser heterogêneos ou homogêneos. A fotocatalise homogênea emprega a radiação luminosa e uma espécie química usada como catalisador ou um reagente químico que, por meio da radiação ultravioleta, produz o radical hidroxila (BRITO & SILVA, 2012).

A fotocatalise heterogênea emprega radiação luminosa para excitar um catalisador em suspensão, tendo a finalidade de produzir várias espécies químicas, entre elas o radical

hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (SILVA *et al.*, 2004; BRITO & SILVA, 2012).

A FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

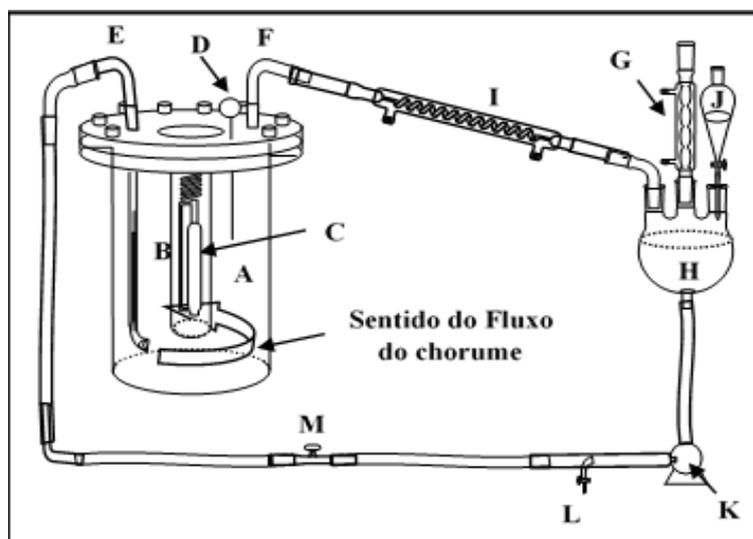
O uso de peróxido de hidrogênio

Uma das técnicas mais eficientes para gerar o radical hidroxila *in situ* é o processo que emprega o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) direto nas águas residuárias, em que é encontrada uma fonte de radiação UV. A substância H_2O_2 , na presença da radiação ultravioleta, decompõe-se gerando dois radicais hidroxilas, por meio da cisão homolítica da molécula rompendo a ligação covalente existente entre os dois oxigênios

(ligação mais fraca), conforme Equação 1 (ARAÚJO *et al.*, 2016).



O uso dessa tecnologia demanda reatores especiais que permitem empregar esse recurso físico-químico. Uma das possibilidades que tem respondido com bastante eficiência é empregar um reator de circulação interna, caso o processo de tratamento for em batelada (Esquema 1). Se porventura a opção for desenvolver um reator de vazão sequencial, pode-se replicar reatores de módulo único.



A: Reator - Câmara de Vidro para reações Fotoquímicas;	H: Reservatório;
B: Tubo de Quartzo para abrigo da lâmpada;	I: Condensador para saída dos gases;
C: Lâmpada (Philips HPL-N de 400 W);	J: Funil de decantação dosador de H_2O_2 ;
D: Termômetro;	K: Bomba hidráulica para recirculação do chorume (Invensys Bav 1115-02U 220 V 60 Hz 34 W);
E: Entrada do chorume para câmara de reação;	L: Torneira para coleta de amostras e
F: Saída do chorume para recirculação;	M: Registro para controle de vazão.
G: Condensador para controle de temperatura;	

Esquema 1 – Esquema do Reator Fotoquímico para uso em batelada (5 L).

Fonte: Martins-Rodrigues & Pelegrini, 2010.

Com a utilização de um reator projetado, conforme o Esquema 1, foi realizado um tratamento de 5 L de percolado de aterro sanitário (chorume). Esta matriz é considerada muito complexa apresentando uma diversidade de compostos químicos, orgânicos e inorgânicos e parâmetros físico-químicos como elevada coloração, alta turbidez e alcalinidade. Por estas razões o

chorume é considerado um dos problemas mais sérios e mais difíceis para responder aos tratamentos convencionais (BRITO *et al.*, 2011).

Neste estudo foi empregado um percolado de um aterro sanitário de uma cidade do interior do estado de São Paulo. No tratamento, foi utilizado 40 mL de H_2O_2 60%, em um volume de 5 L de chorume [4800 mg.

H₂O₂.L⁻¹], por um período de 4 horas, redução da cor (Figura 1) podendo-se observar excelentes resultados na



Figura 1 – Percolado de Aterro Sanitário (A) antes e (B) após tratamento usando o sistema fotoquímico. Adição de 40 mL H₂O₂ 60% [4800 mg.H₂O₂.L⁻¹], tempo de tratamento 4 h.
Fonte: Martins-Rodrigues & Pelegrini, 2010.

Para o tratamento fotoquímico do percolado do aterro sanitário o único reagente empregado foi o H₂O₂ e foi possível verificar redução de diversos parâmetros importantes, destacando a porcentagem da descoloração (99,6%), redução da turbidez (94,0%), nitrogênio amoniacal (90,0%) e metais tóxicos que podem sofrer oxidação e precipitação no processo. Contudo, a partir de ensaios ecotoxicológicos empregando

sementes como organismos testes (SOUZA *et al.*, 2019; VILLA *et al.*, 2019; GABRIEL *et al.*, 2019), não foi apresentada nenhuma redução de toxicidade em função das elevadas concentrações de íons carbonatos e bicarbonatos (em torno de 5000 mg.L⁻¹), geralmente encontradas nas amostras de chorume devido à decomposição bioquímica da matéria orgânica no aterro (Tabela 1).

Tabela 1. Reduções dos principais parâmetros e indicadores de qualidade de água analisados.

Reduções de Parâmetros Importantes	
Cor	99,6%
Turbidez	94,0%
DQO	70,0%
Nitrogênio Amoniacal	90,0%
Metais Tóxicos	50,0%
Redução da Toxicidade	0,0%

Fonte: Martins-Rodrigues & Pelegrini, 2010.

O Sistema Foto-Fenton

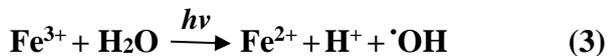
Dentre os POAs, destaca-se o sistema Fenton pela simplicidade de aplicação, rapidez e eficiência na degradação de diversos compostos. A técnica utiliza íons ferrosos para decompor o H₂O₂ em uma reação redox, que leva à geração de radicais hidroxilas,

conforme indicado na Equação 2 (BRITO & SILVA, 2012; ARAÚJO *et al.*, 2016).



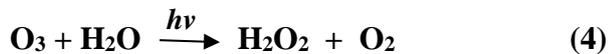
A possibilidade de reutilizar o reagente é outro fator relevante. Através da radiação, o sistema em meio aquoso promove

a regeneração das espécies Fe^{3+} reduzindo a Fe^{2+} , reiniciando o processo de reação com produção de mais radicais hidroxilas, concluindo o ciclo catalítico, conforme indicado na Equação 3 (BORBA *et al.*, 2008; BRITO & SILVA, 2012).



O Uso do Sistema Fotoquímico na Presença de Ozônio

Estudos vêm sendo realizados demonstrando a eficiência do ozônio (O_3) no tratamento de diversos efluentes (ALMEIDA *et al.*, 2004; ASSALIN & DURÁN, 2006; BOUZID *et al.*, 2008). Em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas, podendo ser mais efetivo que apenas o emprego do O_3 direto nas águas residuárias. Quando combinado com a radiação ultravioleta, o ozônio se decompõe e produz diversos radicais com elevado potencial de oxidação, conforme demonstrado nas Equações 4 e 5 (KUNZ *et al.*, 2002).



Desta forma, o uso do ozônio em sistemas fotoquímicos pode ser considerado como um processo oxidativo avançado, devido a produção de H_2O_2 que na presença da radiação UV produz o radical hidroxila. Esta alternativa contribui para o tratamento de

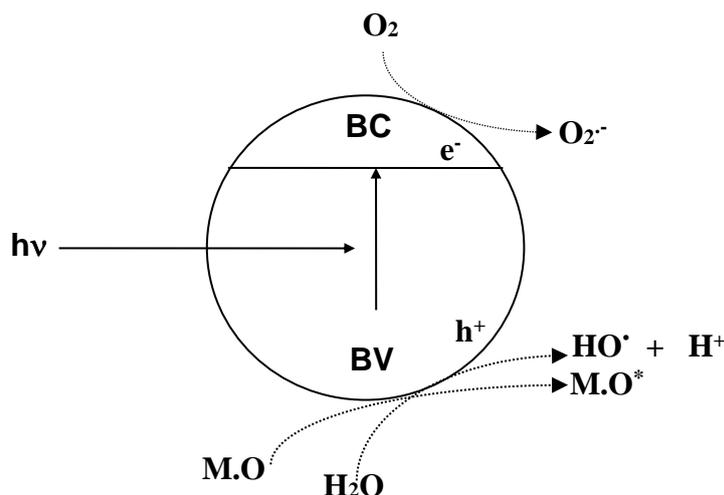
diversos compostos, recalcitrantes aos processos tradicionais de descontaminação ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2004).

A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Na fotocatalise heterogênea são empregados diversos catalisadores, sendo os mais utilizados: ZnO, CdS, WO_3 , SnO_2 e TiO_2 . Os catalisadores fotoquímicos podem atuar como semicondutores, promovendo um elétron da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), gerando sítios oxidantes e redutores capazes de degradar diversas substâncias químicas (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado devido a diversas propriedades relevantes, tais como: insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de valores de pH, baixo custo, ausência de toxicidade, possibilidade de ativação por radiação solar, imobilização em sólidos e reutilização (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Dentre as estruturas do TiO_2 a forma anatase é a que apresenta fotoatividade, entretanto há estudos que comprovam que a estrutura rutilica pode apresentar essa característica, todavia, em menor proporção. O procedimento demanda também a presença de oxigênio que é usado para retirar o elétron na banda de condução (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). A excitação fotocatalítica pode ser representada conforme Esquema 2.



BV: Banda de Valência	hv: radiação externa (UV)
BC: Banda de Condução	M.O: Matéria Orgânica
e⁻, h⁺: par elétron-lacuna	M.O*: Matéria Orgânica Oxidada

Esquema 2 - Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico.

Fonte: Ziolli & Jardim, 1998.

Mecanismos que envolvem a fotocatalise heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor (TiO₂) por radiação solar ou artificial. A adsorção de fótons com energia superior à energia de banda de valência do semicondutor resulta na promoção de um elétron da BV para BC com geração de uma lacuna (h⁺) na primeira banda (Equação 6) (ZIOILLI & JARDIM, 1998).



Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 7), os quais podem oxidar o contaminante orgânico (Equação 8) (ZIOILLI & JARDIM, 1998).



A eficiência da fotocatalise depende da competição em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio

(Equação 9), evitando o processo de recombinação do par elétron/lacuna a qual resulta na liberação de calor. Deste modo, a fotocatalise é interrompida (Equação 10) (ZIOILLI & JARDIM, 1998).



Os mecanismos fotocatalíticos podem ocorrer conforme as Equações apresentadas de 6 a 10. A degradação fotocatalítica da matéria orgânica ocorre via radical hidroxila gerado na lacuna através da oxidação da água (Equação 7), sendo que a reação mais importante da fotocatalise é o ataque do $\cdot\text{OH}$ sobre a matéria orgânica adsorvida na superfície do semicondutor, provocando a degradação da substância (Equação 8). A reação da matéria orgânica pode ocorrer diretamente na lacuna (Equação 11) (ZIOILLI & JARDIM, 1998).



Entretanto, são demonstrados mecanismos de degradação por outros radicais derivados de oxigênio, através da reação na banda de condução, inclusive

formando o radical hidroxila (Equações 12-16) (ZIOILLI & JARDIM, 1998).



Alguns Estudos Empregando o Processo Fotocatalítico

O processo fotocatalítico heterogêneo com TiO_2 é utilizado em tratamentos de efluentes industriais, demonstrando a eficiência da técnica na redução de diversos parâmetros de interesse ambiental como: coloração, teor de Carbono Orgânico Total

(TOC), Organohalogenados, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Nitrogênio Amoniacal, Metais Tóxicos e outros (BRITO & SILVA, 2012).

A técnica da Fotocatálise Heterogênea pode ser empregada no tratamento de efluentes industriais que apresentam águas residuárias recalcitrantes aos processos biológicos com resultados promissores.

Um estudo de fotocatalise heterogênea, realizado por Pelegri *et al.* (2003), demonstrou excelente eficiência na redução da cor do efluente, derivado da produção de papel e celulose, após tratamento biológico por meio de lagoas aeradas. No referido estudo, foi empregado um reator fotocatalítico de 800 mL com uso de óxido de zinco (ZnO) como semicondutor, sendo possível observar a eliminação da coloração em 20 min de tratamento (Figura 2).

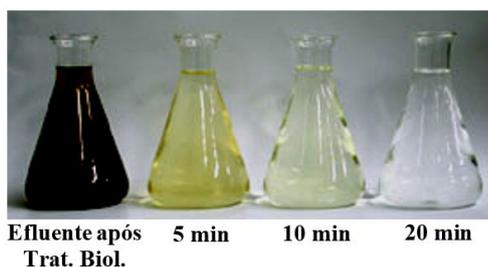


Figura 2 – Resultado do tratamento do efluente papeleiro com fotocatalise heterogênea empregando radiação UV com semicondutor ZnO em tempos de 0, 5, 10 e 20 min.

Fonte: Pelegri *et al.*, 2003.

PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente no tratamento de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos e cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, bem como seus derivados (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

Neste processo, o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos ou perigosos. O processo eletroquímico é considerado um processo oxidativo avançado por gerar

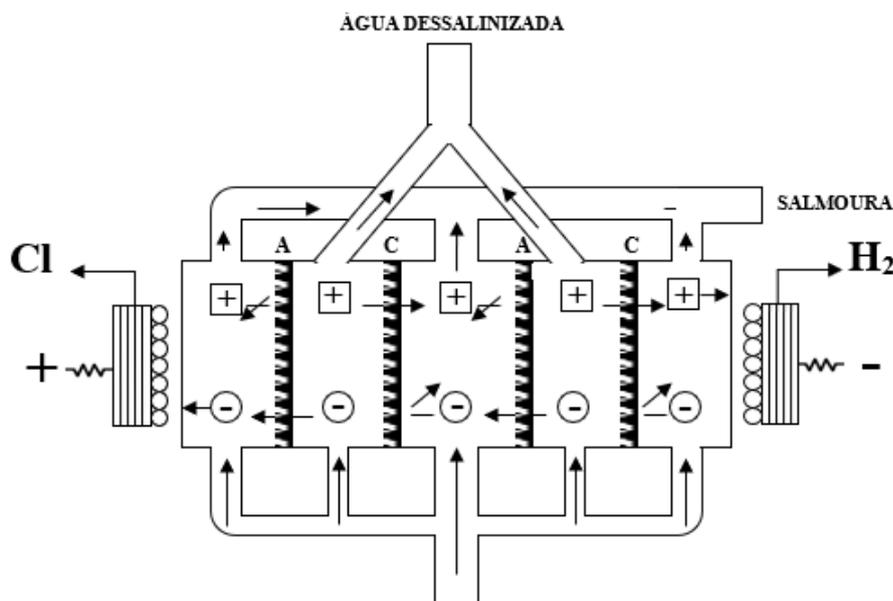
diversas espécies químicas oxidantes, entre elas o radical hidroxila (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2018).

Além da versatilidade que o processo eletroquímico apresenta pelas inúmeras possibilidades de adaptação aos diversos substratos, apresenta também outras vantagens como: alta eficiência energética, podendo funcionar a baixas temperaturas, o potencial eletroquímico pode ser controlado e eletrodos e células podem ser desenhados para minimizar gastos distribuindo melhor a corrente. Outras características incluem facilidade de automação e controle, os equipamentos e operações são geralmente

simples (TRASATTI, 2000; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

O Esquema 3 apresenta uma célula eletroquímica empregada como dessalinizador com a função de tornar a água do mar potável. O processo inclui o uso intercalado de membranas de troca aniônica (A) e troca catiônica (C), com aplicação de uma diferença

de potencial que provoca a concentração dos íons nas celas ímpares e uma dessalinização nas celas pares (DE LEON & PLETCHER, 1995).



Esquema 3 -

Diagrama

do processo de eletrodiálise. **Fonte:** De Leon & Pletcher, 1995.

A tecnologia da eletrodiálise poderia ser aplicada em complementação ao tratamento Foto-Fenton do percolado de aterro sanitário, cujos resultados foram apresentados na Figura 1. Os excessos de sais de carbonato e bicarbonato que atribuíram a toxicidade no final do tratamento poderiam ser minimizados com emprego desta estratégia.

Mecanismos do processo eletroquímico para degradação de poluentes

A redução e oxidação eletrolítica são possibilidades de um substrato reagir eletroquimicamente. Em ambas, podem ocorrer eletrólise, diretamente na superfície do eletrodo, ou indiretamente, pela geração de intermediários reativos que atacam os substratos em um passo subsequente (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

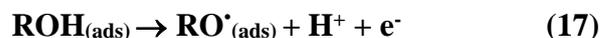
Os intermediários reativos podem ser produzidos e adsorvidos na superfície do

eletrodo (eletrocatalise) ou difundir-se para a solução e reagir com o substrato. As substâncias secundárias apresentam longo tempo de vida e são produzidas no processo eletrolítico, sendo que o H₂O₂ e O₃ apresentam maior relevância ambiental e auxiliam o processo de degradação dos poluentes (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

ELETRÓLISE DIRETA

Eletro-oxidação direta

No processo de eletro-oxidação direta, os substratos primeiramente são adsorvidos na superfície do ânodo e são degradados por reação de transferência de elétrons (Equação 17) (CHIANG *et al.*, 1995).



O material empregado como eletrodo é claramente um importante parâmetro na oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos, podendo influenciar no produto da reação (PELEGRINI *et al.*, 1999).

Eletrorredução direta

A reação de redução de compostos orgânicos acontece por meio da transferência direta de elétrons do cátodo para o substrato, embora reduções diretas de substratos orgânicos têm sido observadas principalmente na decomposição de compostos organoclorados (RCl). Tais reações apresentam um altíssimo rendimento na eliminação do cloro mediante a abstração de um elétron do cátodo, sendo que o radical orgânico formado compete com a segunda transferência de elétrons (Equações 18-21) (BUNCE *et al.*, 1997).



ELETRÓLISE INDIRETA

Eletrorredução indireta

A eletrorredução indireta de substratos orgânicos pode acontecer via mediador (Med) que catalisa a reação com o cátodo, transferindo o elétron para o composto gerando nele um radical ânion. As Equações 22-26 representam a mediada eletrorredução de uma substância organohalogenada (BUNCE *et al.*, 1997).



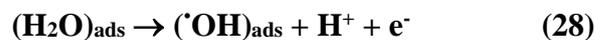
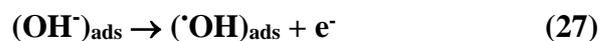
A escolha de um mediador para ser empregado neste processo de eletrorredução indireta fica muito restrita para meios aquosos, porque o radical ânion de muitos mediadores é irreversivelmente protonado pela água (BUNCE *et al.*, 1997).

Eletro-oxidação Indireta

A eletro-oxidação indireta pode acontecer via espécies secundárias com forte poder oxidante, geralmente $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , O_3 , produzidas no processo eletroquímico. Tais espécies podem oxidar os substratos antes que estes reajam com os eletrodos (SIMOND *et al.*, 1997).

Produção do $\cdot\text{OH}$ diretamente no eletrodo

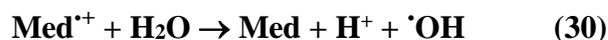
A produção do radical hidroxila é um processo de eletro-oxidação do íon hidroxila (Equação 27) ou da água adsorvida no eletrodo (Equação 28) (KIM & KORSHIN, 2008).



Um outro fator determinante ao sucesso de uma oxidação de substratos orgânicos é a presença do oxigênio. Tem sido proposto que a completa oxidação de um composto orgânico só poderá ocorrer simultaneamente com a evolução de oxigênio (KIM & KORSHIN, 2008).

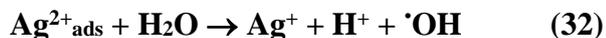
Produção do $\cdot\text{OH}$ via mediador

A geração do radical hidroxila pode acontecer também através do emprego de um mediador que vai interagir com o ânodo (Equações 29 e 30) (BUNCE *et al.*, 1997).



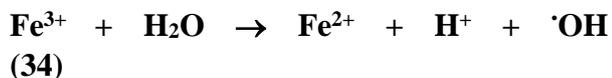
A prata (I) tem sido muito utilizada como mediador da eletro-oxidação de vários

substratos. O processo eletroquímico leva a formação de Ag(II), que reage com a água formando o $\cdot\text{OH}$ que vai atacar os compostos orgânicos (Equações 31 e 32) (RIBORDY *et al.*, 1997).



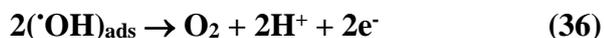
Um inconveniente para o uso da Ag^+ para degradação de organoclorados é a formação do AgCl, em que o Cl^- é extraído do substrato orgânico, diminuindo o mediador no anólito. Para a degradação dos compostos organoclorados, tem sido proposto o uso do $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ como mediador da eletro-oxidação (BUNCE *et al.*, 1997).

Os íons de Fe^{2+} também podem ser usados como mediadores, oxidando a Fe^{3+} e depois reduzindo regenerando o Fe^{2+} . Este processo pode ser denominado de eletro-Fenton (Equações 33 e 34) (BUNCE *et al.*, 1997).



Produção do O_3

O ozônio pode ser produzido em meio aquoso, através de altos potenciais anódicos, envolvendo a espécie oxigênio em adição com O_2 (Equações 35-38) (KIM & KORSHIN, 2008).



A eletro-oxidação de um grande número de compostos orgânicos em diferentes materiais empregados como eletrodos, pode ocorrer simultaneamente com a produção de oxigênio, podendo esperar também, através dos intermediários do oxigênio, a formação de ozônio (KIM & KORSHIN, 2008).

PROCESSOS ELETORREDUTIVOS

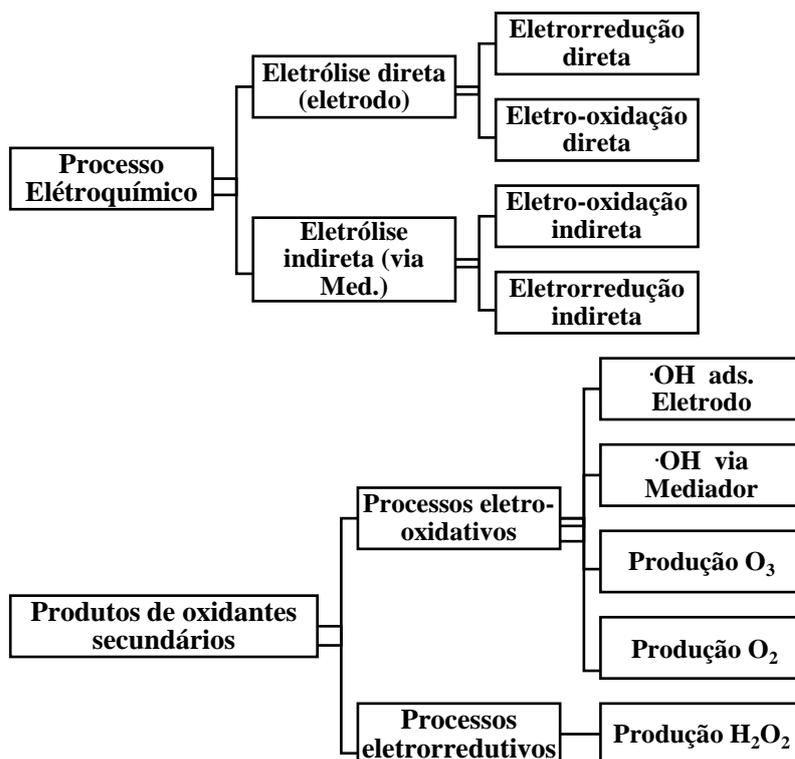
Produção do H_2O_2

A Eletrorredução do O_2 pode levar a geração do radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e a formação do peróxido de hidrogênio (Equações 39 e 40) (SONG *et al.*, 1998).



Algumas espécies podem catalisar a eletrorredução do O_2 e conseqüentemente a produção do H_2O_2 . Cátodos de carbono (C) e de platina (Pt) também podem favorecer a produção do radical superóxido (SONG *et al.*, 1998).

O Esquema 4 apresenta o resumo de toda tecnologia eletroquímica abordada.



Esquema 4 – Fluxograma demonstrando os processos da tecnologia eletroquímica.

Fonte: Autores, 2020.

Degradação de poluentes importantes com uso da eletroquímica

Uma das limitações dos processos biológicos empregados em tratamentos de efluentes é a eliminação da cor, principalmente quando se trata da indústria têxtil, que na maioria dos casos são recalcitrantes aos tratamentos convencionais, em especial na operação de corantes reativos que são xenobióticos e apresentam um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos (GUARATINI &

ZANONI, 2000; PELEGRINI-BRITO *et al.*, 2007).

A Figura 3 apresenta os resultados de um estudo realizado por Brito-Peegrini & Peegrini (2006), objetivando a redução da cor de efluentes têxteis, derivados do processamento de corantes reativos após o tratamento por sistema de lodos ativados, visando o reuso da água. No estudo, foi empregado um reator eletroquímico modelo SEACLOR (De Nora do Brasil) com eletrodos tipo DSA, capacidade de 1000 L de efluentes em processo de circulação interna, utilizando um potencial elétrico (E) de 50 V, permitindo uma corrente elétrica (i) de 90 A.



Figura 3 - Resultado de eliminação da cor de efluentes derivados da indústria têxtil (pós tratamento biológico), com reator modelo SEACLOR (De Nora do Brasil) e eletrodos tipo DSA (E=50 V e i=90 A), capacidade volumétrica de 1000 L de efluentes em sistema de recirculação.

Fonte: Brito-Pelegrini & Pelegrini, 2006.

Após uma hora de tratamento eletroquímico, pode-se observar reduções da coloração do efluente em mais de 99%, indicando que o processo foi capaz de degradar as substâncias cromóforas presentes nos efluentes, que no caso eram corantes reativos.

O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO

O processo fotoeletroquímico consiste na combinação dos processos fotocatalítico e eletroquímico acontecendo ao mesmo tempo em um reator projetado para isso. A solução a ser tratada é forçada a movimentar-se de forma aderida ao ânodo, que é um eletrodo tipo DSA revestido com óxidos metálicos semicondutores, o qual, sob a incidência da radiação UV, promove os elétrons da banda de condução como no sistema fotocatalítico.

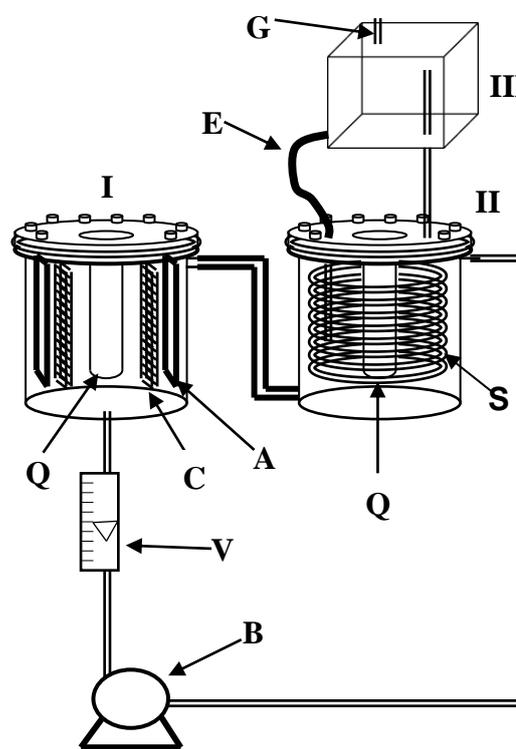
Um reator fotoeletroquímico com capacidade de 20 L opera em sistema de recirculação, apresentado no Esquema 5.

A formação dos radicais hidroxilas no processo fotoeletroquímico ocorre quando a água do efluente passa aderida à superfície do ânodo, cedendo um elétron para a lacuna (h^{+BV}) dos semicondutores que estão fixados no eletrodo. A reação ocorre de forma similar aos processos fotocatalíticos, produzindo o radical hidroxila.

A formação do par elétron da lacuna do processo fotoeletroquímico é dada pela presença da radiação UV de forma idêntica ao processo fotocatalítico.

Pelo fato dos semicondutores estarem imobilizados no ânodo, no processo fotoeletroquímico, a recombinação do par elétron lacuna é impedida, porque o ânodo (carga positiva) retira o elétron da banda de condução (e^{-BC}) jogando-o para o cátodo, mantendo a lacuna (h^{+BV}) disponível para

reação com a água, gerando o radical hidroxila (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).



I: Câmara p/ Processo Fotoeletroquímico
II: Câmara p/ Processo Fotoquímico
III: Câmara Antiespumante

A: Ânodo **Q: Tubo (Quartzo)**
B: Bomba hidráulica **S: Serpentina (aço)**
C: Cátodo (Tela Ti) **V: Medidor Vazão**
G: Saída de Gases **E: Retorno Efluente**

Esquema 5 - Reator Fotoeletroquímico (capacidade de 20 L).

Fonte: Pelegrini & Bertazzoli, 2002.

A principal desvantagem do processo fotocatalítico está na recombinação do par elétron-lacuna que desativa o processo,

impedindo a produção do radical hidroxila, o qual ocorre na maioria das vezes (Equação 41).



Tal fato não ocorre no processo fotoeletroquímico, sendo o momento em que a eletroquímica está auxiliando a fotocatalise, retirando o elétron e impedindo a recombinação com a lacuna.

Por outro lado, o processo fotoquímico pode auxiliar a eletrólise, já que no processo eletroquímico está sendo produzido as espécies secundárias O_3 e H_2O_2 (de longo tempo de vida) e que na presença da radiação UV pode produzir mais radicais hidroxilas no meio, favorecendo a degradação do efluente em tratamento (Equações 42 e 43).



Essa combinação de processos oxidativos avançados, tem demonstrado um

efeito sinérgico, cujas velocidades de degradação observadas são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais. Ademais, há a vantagem de não utilizar semicondutor em suspensão e, neste caso, o único reagente é o elétron (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

Além do mais, a evolução de oxigênio, normalmente presente nos processos eletroquímicos, favorece o processo fotoeletroquímico, participando da oxidação da matéria orgânica iniciada pelos radicais hidroxilas, elevando a eficiência do sistema combinado. Tais afirmações podem ser comprovadas através dos resultados no tratamento de efluente da primeira extração alcalina (E1) da fabricação de papel e celulose, com o emprego dos tratamentos fotoeletroquímicos e aeróbios (Figura 4). Este efluente é um dos mais problemáticos para os tratamentos convencionais (PELEGRINI *et al.*, 2001; PELEGRINI & BERTAZZOLI, 2002).

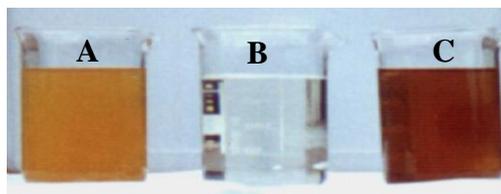
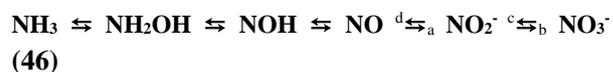
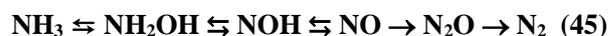


Figura 4 – Resultados dos tratamentos dos efluentes E1 derivados da produção de papel e celulose. (A) efluente E1 sem tratamento, (B) efluente tratado pelo processo fotoeletroquímico e (C) efluente tratado por processo biológico. Capacidade do reator: 20 L de efluentes em sistema de recirculação. Tempo de tratamento: 240 min. **Fonte:** Pelegrini & Bertazzoli, 2002.

A Oxidação Química da Amônia via POAs

A amônia é uma classe de compostos que apresenta elevado grau de toxicidade, principalmente na forma NH_3 (SOUZA *et al.*, 2019). Empregando os processos Fotoquímico na decomposição da amônia, pode-se prever que a degradação vai acontecer através da oxidação direta com o radical hidroxila produzindo nitrogênio gasoso (Equações 44 e

45), ou óxidos de nitrogênio ou ainda nitrito e nitrato (Equação 46) (BRITO *et al.*, 2010).



A diminuição da concentração dos íons nitritos e nitratos pode ser explicada pelo mecanismo proposto na Equação 46, sendo que, as reações nos sentidos de “a” e “b” são desfavoráveis em relação as dos sentidos “c” e “d”. Ou seja, as velocidades das reações nos sentidos de “c” e “d” são maiores do que as velocidades das reações nos sentidos de “a” e “b”. Com isso, haverá um aumento da concentração de NO e o caminho da decomposição desta espécie pode seguir um curso mais favorável, possivelmente o apresentado na Equação 45, com a formação de N₂O e N₂. Assim, podem ser justificadas as diminuições das concentrações da amônia, nitrito e nitrato com aplicação do processo fotoquímico com peróxido de hidrogênio no tratamento do percolado de aterro (BRITO *et al.*, 2010).

CONCLUSÕES

Devido a gama de compostos químicos presentes em águas residuárias, há uma necessidade clara da combinação entre tecnologias para promover uma maior depuração dos efluentes a serem tratados. Com isso, as tecnologias classificadas como POAs são alternativas viáveis para a minimização de poluentes e até a eliminação de muitos deles.

Algumas estratégias também podem ser adotadas, como exemplo, a utilização dos próprios poluentes como reagente no processo de despoluição. Esta estratégia é eficiente na oxidação da amônia em que se pode aplicar os íons cloretos (Cl⁻), presentes no percolado de aterro sanitário para decompor a amônia.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi implementada a partir do Programa de Educação Tutorial - PET Licenciatura em Química (PET/MEC/SESu/DIFES), Centro de Ciências

A Redução de Metais Tóxicos

Tanto o processo eletroquímico quanto a fotocatalise heterogênea são eficientes para promover a redução de metais tóxicos (KU & JUNG, 2001). No processo eletroquímico, isto acontece diretamente na superfície do cátodo em que chegam elétrons, e a combinação com íons metálicos é só uma questão de adaptação do potencial. No caso da fotocatalise heterogênea, o elétron é apanhado pelos íons metálicos diretamente na banda de condução, sendo essa categoria de poluente removida por meio da fotocatalise heterogênea. Esta técnica pode ser empregada em cooperação com outros métodos convencionais, assegurando uma boa depuração dos efluentes industriais tratados e de outras águas residuárias recalitrantes.

Ademais, pode-se utilizar os íons ferrosos (Fe²⁺), presentes no meio, para gerar um Foto-Fenton para degradar a matéria orgânica (Figura 1). Ou ainda, pode ser aproveitada a concentração de íons para promover uma eletrólise mais eficiente por meio do aumento da condutividade elétrica, ou ainda a combinação de processos como é o caso do sistema Fotoeletroquímico.

Por fim, o emprego das técnicas POAs torna mais rica, porque permite utilizar este tipo de tática que contribui significativamente para a minimização dos poluentes.

Agrárias (CCA) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os autores agradecem o suporte técnico e as bolsas cedidas pela CAPES/FNDE por meio do Programa PET.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. **Química Nova**, v. 27(5): 818-824, 2004.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**, v. 11(2): 387-401, 2016.
- ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26: 76-86, 2006.
- BARCELLOS, I. O.; LIMA, T.; BLOSFELD, A. M. Determinação do número de ciclos de reuso do adsorvente cinza de casca de arroz no tratamento de um banho residual de tingimento têxtil. **Eclética Química**, v. 40(1): 1-10, 2015.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. T. Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas Através do Processo Fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25(3): 477-482, 2002.
- BORBA F. H.; SOTTORIVA, P. R. S.; MÓDENES, A. N. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos tecnológicos**, v. 4(1): 12-20, 2008.
- BOTTA-PASCHOAL, C. M. R. Avaliação ecotoxicológica de sedimentos em reservatórios da bacia do rio Tietê, SP, com ênfase na aplicação do estudo de AIT-Avaliação e Identificação da Toxicidade. **Tese de Doutorado** – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP. 2002.
- BOUZID, J.; AYDI, W.; KSIBI, M.; ELEUCH, B. Use of Ozonation Process for the Oxidation of Liming Float Wastewater Stream. **Environmental Engineering Science**, v. 25(8): 1139-1147, 2008.
- BRITO, N. N.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T. P.; PATERNIANI, J. E. S. Otimização do processo fotocatalítico heterogêneo para o tratamento de percolado de aterro sanitário. **Eclética Química**, v. 36(3): 1-7, 2011.
- BRITO, N. N.; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T. Ammonia removal from leachate by photochemical process using H₂O₂. **Ambiente & Água**, v. 5(2): 51-60, 2010.
- BRITO-PELEGRINI; PELEGRINI, R. Tratamento Terciário de Efluente Têxtil por Processo Eletroquímico Visando o Reuso da Água. **Química Têxtil**, v. 83: 18-21, 2006.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1(3): 36-47, 2012.
- BUNCE, N. J.; MERICA, S. G.; LIPKOWSKI, J. Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes. **Chemosphere**, v. 35(11): 2719-2726, 1997.
- CHIANG, L-C.; CHANG, J-E.; WEN, T-C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29(2): 671-678, 1995.
- DE LEON, C. P.; PLETCHER, D. Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25: 307-314, 1995.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R. T.; CABALLERO, N. E. D.; ZAMORA, P. P.; KUBOTA, L. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23(4): 504-511, 2000.

GABRIEL, L.; VOLPE, M. C.; CRISTIANO, G. A.; NEVES, V. D. D.; SOUZA, D. S. S.; RAMOS, J. L.; PORTELA, A. L. R.; DIAS, A. B.; VILLA, F. B.; GODOY, G. B.; GODOI, I. R. G.; MONTEIRO, J. O. F.; SEBASTIANI, R.; PELEGRINI, R. T. Estudo da Toxicidade do Alumínio em Valores de pH 7,0 e 7,5 para *Brassica Oleracea* L. e *Raphanus Sativus* L. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 13(4): 312-323, 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v.113: 48-67, 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23(1): 71-78, 2000.

GUTIERREZ-MATA, A. G.; VELAZQUEZ-MARTÍNEZ, S.; ÁLVAREZ-GALLEGOS, A.; AHMADI, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, J. A.; GHANBARI, F.; SILVA-MARTÍNEZ, S. Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017: 01-27, 2017.

KIM J.; KORSHIN, G. V. Examination of in situ Generation of Hydroxyl Radicals and Ozone in a Flow-through Electrochemical Reactor. **Ozone: Science and Engineering**, v. 30: 113–119, 2008.

KU, Y.; JUNG, I-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 35(1): 135-142, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25(1): 78-82, 2002.

NOGUEIRA, R. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Homogênea e sua Aplicação

Ambiental. **Química Nova**, v. 21: 69–72, 1998.

MARTINS-RODRIGUES J.; PELEGRINI, R. Fotocatálise Homogênea com Peróxido de Hidrogênio e Radiação UV Visando a Redução da Alcalinidade de Percolado de Aterro Sanitário. In: **XVIII Jornada de Jovens Investigadores - AUGM**, Santa Fé, 2010.

PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R. Princípios Fundamentais do Processo Fotoeletroquímico: Uma Alternativa para o Tratamento de efluentes. In: **XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica (SIBAE)**, Évora – Portugal. 2002.

PELEGRINI, R.; FONSECA, J. A. V. M.; BARBOSA, M.; PINTO, N. O.; SALAN, R. S.; DRAGONI-SOBRINHO, G.; BRITO, N. N.; CONEGLIAN, C. M. R.; TONSO, S. Tratamento de Efluentes Líquidos de Indústria de Papel e Celulose. In: **III Fórum de Estudos Contábeis**, Rio Claro – SP. 2003.

PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. E.; BERTAZZOLI, R. CABALLERO, D. Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on DAS Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent. **Environmental Science & Technology**, v. 35(13): 2849-2853, 2001.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis A**, v. 22(2): 83-90, 1999.

PELEGRINI-BRITO, N. N.; SALES, P. T. F.; PELEGRINI, R. T. Photochemical Treatment of Industrial Textile Effluent Containing Reactives Dyes. **Environmental Technology**, v. 28(3): 321-328, 2007.

RIBORDY, P.; PULGARIN, C.; KIWI, J.; PERINGER, P. Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial

wastewaters. **Water Science & Technology**, v. 35(4): 293–302, 1997.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA R. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**. v. 29(2): 19-26, 2004.

SIMOND O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, CH. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42(13-14): 2009–2012, 1997.

SONG, E.; CHUNNIAN, S.; FRED, C. Comparison of the Behavior of Several Cobalt Porphyrins as Electrocatalysts for the Reduction of O₂ at Graphite Electrodes. **Langmuir**, v. 14: 4315–4321, 1998.

SOUZA, D. S. S.; RAMOS, J. L.; DIAS, A. B.; PORTELA, A. L. R.; VILLA, F. B.; GODOY, G. B.; CRISTIANO, G. A.; GODOI, I. R. G.; MONTEIRO, J. O. F.; GABRIEL, L.; VOLPE, M. C.; NEVES, V.

D. D.; SEBASTIANI, R.; PELEGRINI, R. T. Estudo da Toxicidade da Ureia na Germinação de Rabanete e Couve. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 13(3): 263-271, 2019.

VILLA, F. B.; MONTEIRO, J. O. F.; GODOY, G. B.; SOUZA, D. S. S.; RAMOS, J. L.; DIAS, A. B.; PORTELA, A. L. R.; CRISTIANO, G. A.; GODOI, I. R. G.; GABRIEL, L.; VOLPE, M. C.; NEVES, V. D. D.; SEBASTIANI, R.; PELEGRINI, R. T. Estudo da Toxicidade do Glifosato na Germinação de Couve e Rabanete. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 13(4): 282-289, 2019.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45(15-16): 2377-2385, 2000.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v. 21(3): 319-325, 1998.