

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Bruna Aline Araújo¹
Keila Machado de Medeiros²

INTRODUÇÃO

As principais questões de sustentabilidade ambiental nos setores industriais são a geração de efluentes ou águas residuais, geralmente com alta DEMANDA BIOLÓGICA DE OXIGÊNIO (DBO) e DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO), e seus processamentos devem acatar as crescentes exigências da legislação ambiental. Os compostos recalcitrantes ou refratários são substâncias de difícil degradação, ou seja, não são degradados pelos microrganismos comumente existentes em sistemas biológicos de tratamento, sendo então descartados nas vias hídricas receptoras (DIAS et al., 2018).

A aplicação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas residuárias são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e melhoria dos recursos hídricos e, conseqüentemente, econômico e social de uma região. Uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reuso de água de processo, minimizando o gasto energético e a emissão de efluentes (PAN et al., 2019).

Dentre as tecnologias emergentes, se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são baseados na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais eficaz do poluente a ser tratado. Os POAs podem ser utilizados juntamente com tratamentos biológicos, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo assim o tempo demandado para o tratamento via processos biológicos tradicionais (FIOREZE, DOS SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014).

Devido à ineficiência de métodos comuns de tratamento de efluentes de difícil degradação, os POAs se apresentam como uma opção para degradar os poluentes orgânicos que possuem elevada estabilidade química. Os POAs surgem como uma tecnologia onde apresenta uma maior eficiência no tratamento de efluentes onde eles se constituem de um baixo custo (RIBEIRO et al., 2017).

Os POAs, segundo Ameta (2018), foram introduzidos por Glaze, Kang e Chapin em 1987, como um processo envolvendo radical hidroxila em quantidade suficiente para afetar a purificação da água.

Bila (2008) alega que os radicais OH• liberados na reação possuem qualidades muito reativas e com pouca seletividade que reagem com a maior parte das moléculas orgânicas com constantes de reação na ordem de 10^6 - 10^9 M⁻¹s⁻¹.

As vantagens decorrentes do uso dos POAs são as seguintes (AMETA, 2018):

- Possuem uma alta taxa de reação;
- Têm potencial para reduzir a toxicidade e mineralizar totalmente os contaminantes orgânicos;

¹ Mestranda do Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, autorprincipal@email.com;

² Professora orientadora: Doutora, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB - BA, keilamedeiros@ufrb.edu.br;

- Não acumulam restos para posterior tratamento como os métodos que utilizam membranas, por exemplo;
- Não criam lodo, como é o caso dos processos físicos, químicos e biológicos;
- Sua baixa seletividade permite o tratamento de diferentes compostos orgânicos por vez;
- Possuem custos relativamente baixos.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo realizar uma análise metodológica que trata dos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes, sendo eles: o Fotocatálise TiO_2/UV , Foto-Fenton e o Peróxido de Hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

METODOLOGIA (OU MATERIAIS E MÉTODOS)

Para elaboração deste trabalho utilizou-se a leitura de livros didáticos, artigos científicos específicos nacionais e internacionais, dentro da temática publicada nos últimos anos. Além do embasamento teórico, foi levado em consideração o conhecimento da relação entre os tipos de processos oxidativos avançados, dando um direcionamento para uma aplicação adequada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Wetchakun, Wetchakun, Sakulsermsuk (2018), avaliaram pesquisas atuais sobre (I) o desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO_2 e ZnO , feitos através de processos de pirólise hidrotérmica, sol-gel e spray de chama, e (II) o desenvolvimento de fotorreatores de suspensão com parâmetros práticos que influenciam a atividade fotocatalítica. Em ambas as abordagens de desenvolvimento, os estudos que atingiram o desempenho ideal de fotocatálise em degradação de alto rendimento com parâmetros associados foram explorados, e as principais causas de eficiência aumentada foram descritas, sendo elas: o pH, a velocidade de agitação, a concentração do fotocatalisador, a concentração inicial do poluente, a temperatura de reação e a intensidade da luz. E, finalmente, do ponto de vista dos autores, as oportunidades de melhoria em fotocatalisadores heterogêneos para tratamento de efluentes foram abordadas, que são a tendência futura de melhorar o desempenho dos materiais movidos a luz solar visível na degradação fotocatalítica usando acoplamento semicondutor ou sensibilização de corante em vez de dopagem de metais / não metais

Dias et al (2018), utilizaram a técnica de fotocatálise heterogênea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) em reator tubular do tipo anular assistido por lâmpada de luz negra. Para a otimização do processo, os autores realizaram um planejamento fatorial com 2 variáveis independentes, as concentração de H_2O_2 e TiO_2 . O objetivo do trabalho realizado foi estudar o tratamento de efluente industrial através de POA do tipo fotocatálise heterogênea, com a finalidade de reúso de água na indústria ou para outros fins. A solução teste utilizada experimentalmente pelos autores foi produzida em laboratório com o corante remazol preto B 133%. As melhores condições de degradação de corante foram obtidas quando utilizadas as concentrações de 200 mM e 0,5 g/L de H_2O_2 e TiO_2 , respectivamente. Na análise preliminar de custo foi obtido um valor estimado de US\$ 72,93/m³ de efluente bruto, levando-se em consideração custos de reagentes químicos, energia e equipamentos.

De Lima, De Lima e Vieira (2016), realizaram estudo em fotocatálise heterogênea para determinar a melhor faixa de pH, com o intuito de otimizar o fenômeno de adsorção, e avaliar a redução do cromo hexavalente e a remoção de matéria orgânica em amostras

sintéticas, utilizando um reator com placa de vidro impregnada com TiO_2 e utilizando radiação solar. Tais autores observaram que o pH ácido é ótimo para o processo fotocatalítico e que houve uma eficiência mínima de remoção de 62% e 60% para Cr (VI) e matéria orgânica, respectivamente.

Brito et al (2019), avaliaram o potencial de processos oxidativos avançados (POA) no tratamento de efluentes biodiesel. A eficácia de quatro tipos AOP, sendo eles: Fenton, foto-Fenton, foto-Fenton solar e fotólise solar, foram testadas medindo a remoção total de carbono orgânico deste resíduo. Além disso, a toxicidade do resíduo tratado foi investigada por testes com embriões de peixe (FET). Os autores concluíram que Foto-Fenton, foto-Fenton solar e fotólise solar levaram à redução de carga orgânica similar, mas a fotólise solar (8h de exposição solar) foi considerada o melhor tratamento, devido à importante redução de carga orgânica alcançada (mais de 92%) associada uma facilidade de operação e uma redução de 100% na toxicidade para embriões de peixe-zebra na faixa de diluição estudada. Ainda, tais autores constataram que nos melhores casos, aproximadamente 6-8% do conteúdo orgânico em águas residuais de biodiesel é recalcitrante.

Vieira, Costa e Naves (2017), utilizaram o processo oxidativo avançado (POA) Foto-Fenton para o tratamento de um efluente mimetizado de água e gasolina comercial, de forma a simular águas residuárias de postos de gasolina. Para tanto os autores usaram um reator tubular – Plug Flow Reactor (PFR) de três módulos, sendo cada módulo concêntrico, contendo em seu interior uma lâmpada de UV de 15 W encamisada em tubo de vidro de borosilicato de uma polegada de diâmetro. Foram coletados 52 amostras de efluente sob diferentes condições de pH, concentração de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de forma a avaliar as possíveis interações entre essas variáveis e a porcentagem de carga orgânica removida do efluente. Finalmente, avaliaram a relação entre as variáveis pH, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, e sua influência na remoção de demanda química de oxigênio (DQO). Os autores concluíram que resultados obtidos demonstraram que as melhores condições para a realização do experimento foram: pH = 3, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$, condições essas que possibilitaram a máxima remoção de DQO alcançada em tal estudo.

Ebrahimi, Gashti e Sarafpour (2018), realizaram um estudo em que o jeans tingido com índigo foi descolorido com um dos mais populares procedimentos de oxidação avançada (POA) usando combinação de H_2O_2 / UV. Os autores observaram uma descoloração muito efetiva ($\Delta E^* = 17,44$ após 150 min de exposição ao UV). Os espectros de uv mostraram o desaparecimento dos picos de absorção do índigo devido à decomposição de cromóforos e anéis aromáticos. Com base nos espectros de FTIR de jeans descoloridos, tais autores concluíram que as reações de fotólise ocorreram no jeans após geração de radicais OH e OOH. Os autores ainda concluíram que as fibras de algodão em amostras de jeans descoloridas mostraram desorientação, enrugamento e desfibrilação, dependendo da duração da exposição ao ultravioleta. Finalizando o estudo afirmando que o processo H_2O_2 / UV pode ser recomendado como um método simples e eficaz para a descoloração do jeans.

Rocha et al (2018), realizaram um estudo através de reações de Fenton e foto-Fenton buscando degradar hidroxibenzeno, um resíduo industrial. Os autores concluíram que as reações foto-Fenton (reator 1) se mostraram muito superiores às reações Fenton (reator 2), com a degradação de hidroxibenzeno caindo de 17.55 mg para 0.29 mg no reator 1 num período reacional de 30 min sob agitação de 1000 rpm, com 6 lâmpadas de 6 W cada, na faixa de radiação de 365 nm, na condição de concentração dos reagentes Fenton iguais a 20 ppm ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) e 200 ppm (H_2O_2), enquanto que no reator 2 sob as mesmas condições, excetuando-se as lâmpadas UV, a queda do hidroxibenzeno foi de 17.55 mg para 11.78 mg.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os POAs baseados na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais eficaz do poluente a ser tratado fora, utilizados juntamente com tratamentos biológicos, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, podendo assim diminuir o tempo demandado para o tratamento via processos biológicos tradicionais onde são capazes de oxidar e mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais, a partir da combinação de diferentes oxidantes químicos com uma fonte de irradiação, para a geração dos referidos radicais, logo apresentam grande potencial para serem aplicados no tratamento de efluentes dentro das normas regulamentadoras e da legislação ambiental.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; Tratamento de Efluentes

REFERÊNCIAS

AMETA, S. C. Introduction. In. AMETA, S. C; AMETA, R. (Organizadores). **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press, 2018. p. 1-12.

BILA, D. M; AZEVEDO, E. B; DEZOTTI, M. Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. In. DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro, E-papers, 2008. p. 243-308.

BRITO, G. F. S; OLIVEIRA, R; GRISOLIA, C. K; GUIRRA, L. S; WEBER, I. T; ALMEIDA, F. V. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 2019.

DE LIMA, C. A. P; DE LIMA, G. G. C; VIEIRA, F. F. Effluent Treatment of Synthetic Tanning by Nanomaterials Photocatalytic. **Materials Science Forum**. v. 869. 2016. p. 784-788.

DIAS, F. F; SILVA, P.B.V; SANTOS, A.F.M.S; ANDRADE, J.G.P; ALBUQUERQUE, I.L.T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV).

Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia

Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology, Garanhuns – Pe. V.4 n.3 Set 2018, p.4-9

DIAS, I. N; BASSIN, J. P; DEZOTTI, M; VILAR, V. J. P. Fluorene oxidation by solar-driven photo-Fenton process: toward mild pH conditions. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 25, n. 28. 2018. p. 27808-27818.

EBRAHIMI, I; GASHTI, M. P; SARAFPOUR, M. Photocatalytic discoloration of denim using advanced oxidation process with H₂O₂/UV. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 360. 2018. p. 278-288.

FIGLIAREZZA, M; DOS SANTOS, E.P; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, Santa Maria – RS. V. 18 n. 1 Abr 2014, p. 79-91.

RIBEIRO, J. P; ABDALA NETO, E. F; PARENTE, T. C; NASCIMENTO, R. F; BARROS, A. L; OLIVEIRA, A. G; BARROS, F. C. F. Princípios Básicos. In: NASCIMENTO, R. F; ABDALA NETO, E. F; RIBEIRO, J. P; OLIVEIRA; A. G; BARROS, A. L; BARROS, F. C. F. (Organizadores). **Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. p. 11-40.

PAN, Z; SONG, C; LI, L; WANG, H; PAN, Y; WANG, Y; FENG, X. Membrane technology coupled with electrochemical oxidation processes for organic wastewater treatment: recente advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**. 19p. 2019.

ROCHA, K. R; DA SILVA, E. D; PEREIRA, J. P. Q; TORRES, L. K. N; CARVALHO, F. A. Degradação de hidroxibenzeno em água usando o processo fenton e foto-fenton em reator agitado com/sem luz uv. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**. v.10. 2018. p.69-80.

VIEIRA, S. M. M; COSTA, T. B; NAVES, F. L. Utilização de processo oxidativo avançado (fotofenton) no tratamento de efluente à base de gasolina comercial. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**. v.04, n. 01. 2018.

WETCHAKUN, K; WETCHAKUN, N; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 71. 2019. p. 19–49.