



Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais

doi:10.4136/ambi-agua.1862

Received: 12 Feb. 2016; Accepted: 24 Mar. 2016

Karla Santos de Araújo¹; Raissa Antonelli²; Beatriz Gaydeczka²;
Ana Claudia Granato²; Geoffroy Roger Pointer Malpass^{2*}

Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), Uberaba, MG, Brasil

¹Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica

²Departamento de Engenharia Química

* Autor correspondente: e-mail: geoffroy@icte.uftm.edu.br,

karla.s.araujo@gmail.com, raissaantonelli@hotmail.com,

biagaydeczka@gmail.com, acgmalpass.uftm@gmail.com

RESUMO

A contaminação de águas por espécies tóxicas ou recalcitrantes gera grandes impactos ambientais. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias que utilizam principalmente o radical hidroxila (HO^\bullet) para a oxidação dos poluentes, têm se destacado como métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. Os POAs têm sido considerados uma estratégia eficaz do ponto de vista técnico, econômico e ambiental para a 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 escala industrial mediante a otimização desses fatores de eficácia. Sendo assim, 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 sua aplicação industrial. Diante disso, os fundamentos e aplicações dos principais POAs (químicos, fotoquímicos, eletroquímicos, sonoquímicos, sonoeletroquímico e processos baseados em ozônio), bem como suas vantagens e desvantagens foram descritos nesta revisão da literatura.

Palavras-chave: degradação de poluentes, radical hidroxila, tratamento de efluentes.

Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters

ABSTRACT

Contamination of water by toxic and/or recalcitrant species has great environmental impacts. In this context, Advanced Oxidation Processes (AOPs) - technologies that principally use the hydroxyl radical (HO^\bullet) for oxidation - have emerged as promising

alternatives in treating urban and industrial wastewaters. This study reviewed the literature on POAs and presented data regarding the efficiency of these processes in pollutant degradation, comparing the theoretical reasoning and its industrial applications. The fundamentals and major applications of AOPs (chemical, photochemical, electrochemical, sonochemical and ozone-based processes), as well as their advantages and disadvantages, are described in this review. AOPs have been considered an effective alternative from a technical, economic and environmental viewpoint for the degradation of pollutants in effluents and industrial wastewater, despite having limitations such as high cost of available energy sources, development of new low-cost catalytic materials and construction of full-scale reactors. It is greatly important to the industrial application of AOPs to optimize the effectiveness of these factors.

Keywords: degradation of pollutants, effluent treatment, hydroxyl radical.

1. INTRODUÇÃO

O descarte inapropriado 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 orgânicos, que contém poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento. (Florêncio e Malpass, 2014). Tais problemas de poluição e de contaminação, provenientes especialmente da indústria química, geram um aumento das exigências ambientais, impondo 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, e restrições para descarte de efluentes através de 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 (Florêncio e Malpass, 2014).

Diversos órgãos de vários países e organizações transnacionais, têm se dedicado à recomendação de parâmetros para a utilização de esgotos sanitários e efluentes industriais. Por exemplo, a Organização Mundial da Saúde (OMS) em 2006 apresentou novas diretrizes sanitárias voltadas para o reuso de águas residuárias. As diretrizes apresentadas pela United States Environmental Protection Agency (USEPA), e recomendadas pela OMS, têm servido de base para normas que regulam o reuso da água em outros países, tanto como cópias fieis, quanto como adaptações às situações locais. A agência de proteção ao Meio Ambiente da União Europeia (EPA) define o termo *Best Available Techniques* (BAT – Melhores Técnicas Disponíveis) para o tratamento de efluentes, entre os quais abre-se espaço para *Emerging Techniques* (Técnicas Emergentes), ou seja, técnicas inovadoras não convencionais.

Assim, diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis para tratamento de efluentes industriais. O campo das Ciências Exatas e Engenharias dirige evidente interesse para os variados métodos de tratamento de águas residuais, tendo como alvos específicos a eficiência na remoção e na degradação dos compostos prejudiciais – cumprindo os limites legais estabelecidos e a redução dos custos de instalação e operação para atrair os setores industriais.

Nas últimas décadas os *Processos Oxidativos Avançados (POAs)*¹ têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO^\bullet). Estes processos (por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocátalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes.

Nesse contexto, o estudo dos *Processos Oxidativos Avançados*, como tecnologias eficientes 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.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo a realização de um levantamento bibliográfico a respeito dos POAs. São apresentados 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.

2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A aplicação dos POAs no tratamento de efluentes tem sido observada em uma série de estudos ao longo dos anos. Para estabelecer uma comparação, levantou-se o número de artigos científicos, artigos de revisão, bem como, de patentes publicados entre 2006-2015, visando observar o perfil de publicação no assunto. Para tanto, realizou-se uma busca direcionada com as palavras-chave “Advanced Oxidation Processes” na base de busca mundial Web of Science, buscando as publicações por ano dentro do período de 2006-2015. Com isso, observa-se através da Figura 1, que de maneira geral houve um crescimento nas publicações relacionadas ao tema POAs. Com relação ao número de artigos científicos, a busca revelou um crescimento mais expressivo quando comparado ao número de patentes. A publicação de patentes sobre o tema apresenta um crescimento constante até 2014, quando houve uma queda e elevou-se novamente em 2015. Com relação aos artigos de revisão, a busca não mostra constância no período analisado.

O número total de artigos científicos sobre POAs publicados em periódicos obtido nessa busca foi de 5411 ao longo dos 10 anos analisados e destes, 301 (~6%) envolveram pesquisadores brasileiros. Dos artigos encontrados, 260 foram publicados em 2006 e 918 em 2015, comprovando um evidente aumento nas publicações sobre o tema. Para artigos de revisão, nota-se que é crescente a quantidade de publicações representando um total de 449 ao longo dos dez anos e destes, 17 (~4%) envolveram pesquisadores brasileiros. Este aumento do número de publicações a respeito de POAs em artigos e revisões, consequentemente, implica de certa forma, na geração de propriedade intelectual e transferência de tecnologia. Assim, detecta-se uma evolução positiva visto que, em 2006, foram 21 patentes e, em 2016, esse número foi maior, atingindo um valor de 115 patentes. Ao consultar a base de dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) – entidade Brasileira responsável pelo registro de patentes – foram encontrados 7 documentos depositados no período estudado. Isso demonstra, talvez, o pouco incentivo ou, talvez, o pouco conhecimento pelos pesquisadores brasileiros sobre a importância de se proteger o conhecimento, embora existam pesquisadores/inventores ativos na área.

¹ Daqui em diante será utilizada a abreviatura POAs para se referir a *Processos Oxidativos Avançados*.

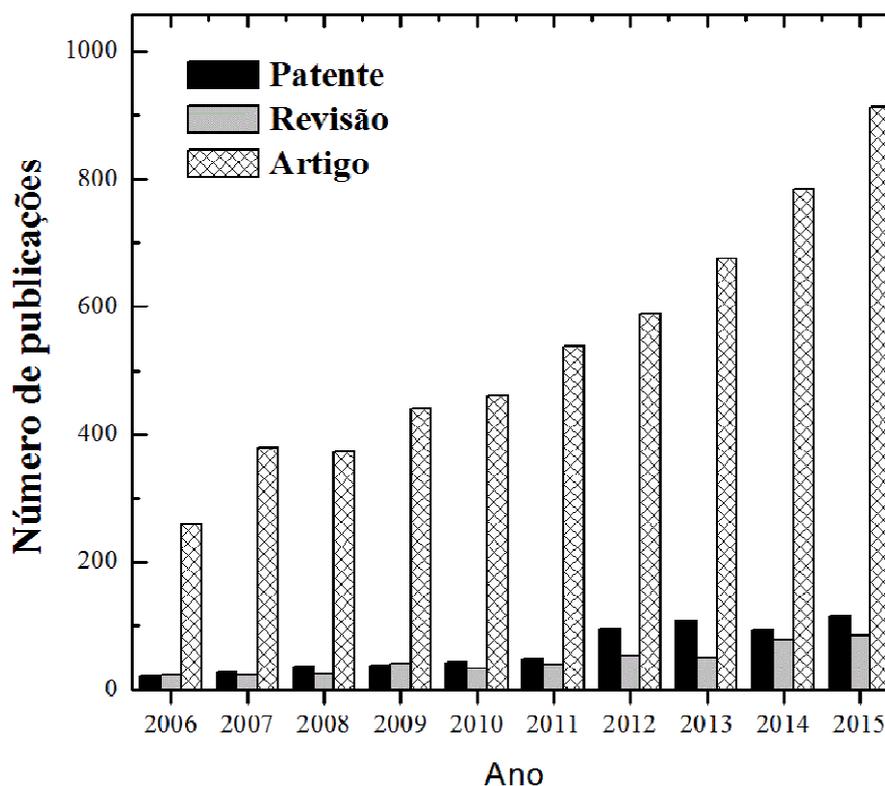


Figura 1. Publicações em periódicos e patentes sobre POAs nos últimos 10 anos.

Fonte: (Web of Science, 2016).

Visto o crescente interesse nos POAs, torna-se importante o conhecimento do princípio de funcionamento dos referidos processos na degradação de espécies tóxicas e/ou recalcitrantes.

Os POAs têm recebido destaque como processos de tratamento alternativos que atingem a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila (HO^\bullet). Segundo Pignatello et al. (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. No entanto, vale ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação dos POAs podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais. Um critério importante a ser levado em conta na avaliação de tecnologias de tratamento é a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos. Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir POPs, como fotólise, fotocatálise, ozonólise, oxidação Fenton, tratamento de água supercrítica, biodegradação, entre outros (Vallejo et al., 2015).

Todos os POAs apresentam em comum a participação do radical hidroxila (HO^\bullet) 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 (Pignatello et al., 2006). Além disso, este radical é responsável por iniciar reações em cadeia, sendo utilizado em tratamentos de águas contaminadas, uma vez que atua como iniciador dos processos de purificação.

Na degradação de uma espécie orgânica genérica (EO), o radical hidroxila (HO^\bullet) oxida a espécie orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico (EO^\bullet) que, em

seguida, pela adição de oxigênio, forma o radical orgânico peróxido. 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) (Pignatello et al., 2006).

A produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. Além disso, esse radical pode ser gerado por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom (Azbar et al., 2004). O radical hidroxila possui potencial padrão de redução (E^0) superior aos das demais espécies oxidantes, como pode ser visualizado na Tabela 1, podendo levar a mineralização de ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes, dependendo das condições operacionais.

Tabela 1. Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.

Espécie	E^0 (V)
Radical Hidroxila, HO^\bullet	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, HO_2^\bullet	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: (Shin et al., 2008).

Dezotti (2008) explicitou diversas vantagens que os POAs apresentam, como: forte poder oxidante; mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas; versatilidade e eficiência; decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente.

Apesar de alguns estudos mostrarem que o consumo energético pode ser reduzido, estes processos têm como desvantagem a limitação econômica que está relacionada ao alto custo da fonte de radiação UV quando comparado, por exemplo, com o custo de implementação do sistema eletroquímico, implicando em consumo de energia elétrica e custo de manutenção, e ao alto custo do agente oxidante (Dezotti, 2008). 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 (Pignatello et al., 2006), os principais POAs são Químicos (processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo US, O_3/US , H_2O_2/US , Fotocatálise/US, Sono-Fenton), e Eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton). Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma melhora na eficiência que é maior que a simples soma das duas (ou mais) técnicas. Um exemplo disso é a degradação do pesticida Atrazina (Malpass et al., 2007), onde a combinação de técnicas Eletroquímicas e Fotoquímicas produziram um efeito além da simples soma das duas técnicas.

2.1. POAs Químicos

Dentre os POAs Químicos destaca-se o processo Fenton que envolve reações da espécie peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 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 (Fe^{2+}) ou férricos (Fe^{3+}) como catalisadores, em meio ácido, para promover a decomposição de H_2O_2 e, assim, gerar radicais hidroxila (HO^\bullet) (Equação 1) (Brillas et al., 2009).



Bautista et al. (2008) descreveram as inúmeras vantagens do processo Fenton no tratamento de águas residuais, dentre as quais destacam-se operação simples e flexível, facilidade de manuseio, uso de produtos químicos de baixo custo e ausência de entrada de energia. E como desvantagem pode não alcançar a mineralização total dos poluentes orgânicos, pode apresentar riscos devido ao transporte e armazenamento de H_2O_2 e necessidade de grandes quantidades de produtos químicos para manter o pH ótimo da reação (próximo a 3) e para neutralizar as soluções tratadas antes do descarte, o que pode gerar custos relativamente elevados.

A fim de tentar solucionar estas limitações pode-se recorrer à redução da concentração do 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.

Alguns trabalhos conseguiram alcançar resultados muito próximos à mineralização utilizando processos Fenton e Fenton-like. Os radicais hidroxila gerados a partir da reação dos íons ferrosos com peróxido de hidrogênio são altamente reativos e espécies podem atacar e mineralizar os poluentes orgânicos de forma não seletividade (Fan, 2011). Kulik et al. (2008) confirmaram que os efluentes farmacêuticos poderiam ser bem tratado com a reação Fenton-like. Elmolla e Chaudhuri (2009) investigaram a degradação da solução aquosa contendo antibióticos com processo Fenton, onde foi comprovado que a biodegradabilidade da solução foi aumentada.

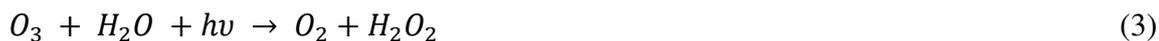
2.2. POAs Fotoquímicos

Os POAs fotoquímicos consistem em tecnologias simples e mais eficientes que os POAs químicos, podendo desinfetar águas e destruir uma alta porcentagem das poluentes presentes. A associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes como, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e catálise com dióxido de titânio (TiO_2), origina diversos tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes através de três reações: foto-decomposição (baseada na irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes), oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3 , e oxidação por fotocatalise com TiO_2 levando à formação de radicais hidroxila.

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV (H_2O_2/UV) é um processo que pode ocorrer naturalmente, constituindo em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O H_2O_2 pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm (representado como $h\nu$) ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula de H_2O_2 gerando radicais hidroxila (HO^\bullet) (Equação 2) que age m na degradação de espécies orgânicas (Hernandez et al., 2002).



No processo combinado de ozônio e irradiação UV (O_3/UV) os radicais hidroxila (HO^\bullet) são produzidos direta e indiretamente, aumentando a degradação da matéria orgânica. Em solução aquosa, o O_3 absorve irradiações UV entre 200 e 360 nm, gerando radicais hidroxila (Equações 3, 4 e 5) (Hernandez et al., 2002).



Conforme Azbar et al. (2004), a adição de H_2O_2 ao processo O_3/UV ocasiona um aumento da taxa de geração de radicais hidroxila, podendo acelerar a degradação de poluentes. O processo $O_3/H_2O_2/UV$, comparado aos processos UV, H_2O_2/UV e O_3/UV , apresenta grau de mineralização mais elevado.

Da mesma maneira, o processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) aumenta a formação de radicais hidroxila (HO^\bullet). Trata-se do processo Fenton assistido por irradiação UV que induz a redução catalítica em soluções aquosas de H_2O_2 e de Fe^{3+} (íons férricos) a Fe^{2+} (íons ferrosos) (Equação 6). No processo foto-Fenton também ocorre a decomposição direta de moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila como no processo H_2O_2/UV (Equação 1). Uma alternativa para reduzir os custos econômicos do processo foto-Fenton é pelo processo foto-Fenton solar que utiliza todo o espectro eletromagnético (Silva et al., 2007).

Sirtori et al. (2009a) descontaminaram um efluente industrial farmacêutico real com energia solar foto-Fenton combinado com tratamento biológico. Eles mostraram que o processo foto-Fenton aumentou a biodegradabilidade e reduziu o carbono orgânico dissolvido (DOC) da solução inicial.



Outro tipo de POA Fotoquímico é a fotocatalise heterogênea, uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semiconductor, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), sob irradiação UV ou luz visível, cujo processo pode ser visto na Figura 2.

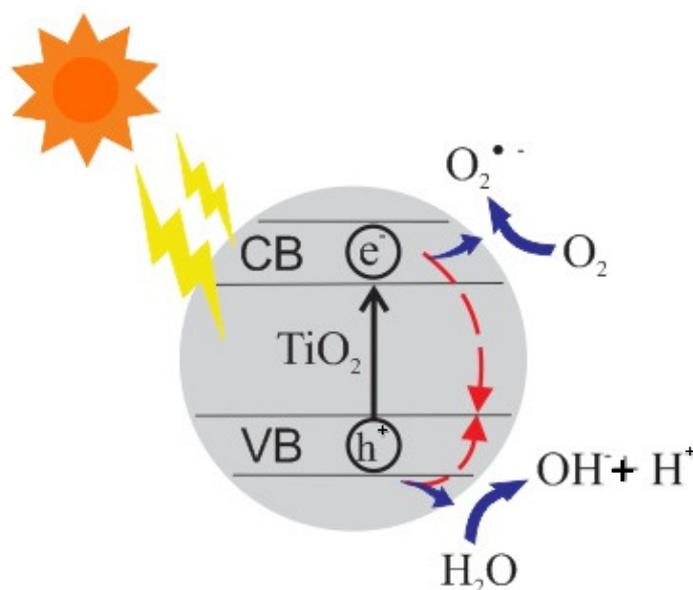


Figura 2. Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semiconductor.

No catalisador semiconductor 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 ($h\nu$) 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).

2.3. POAs Sonoquímicos

As técnicas de oxidação sonoquímicas são baseadas na utilização de radiação ultrassônica (US) a fim de criar um ambiente oxidativo (Sathishkumar et al., 2016). Sob radiação ultrassônica 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 3.

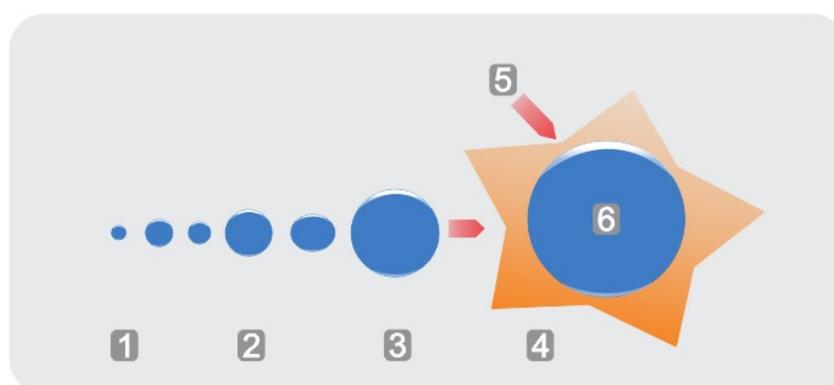


Figura 3. Esquema da sonólise, abrangendo a formação, o crescimento e o colapso implosivo de bolhas em um líquido.

De acordo com a Figura 3, quando as ondas ultrassônicas incidem na solução a ser tratada, cavidades de bolhas são formadas (1), crescem (2), alcançam um tamanho instável (3) e entram em colapso (4). Na interface entre o gás da bolha e o líquido da solução (5) pode-se alcançar temperaturas de aproximadamente 2000 K e (6) na parte interna da bolha pressões próximas a 500 atm e temperaturas de até 5000 K podem ser atingidas. Nessas condições extremas, ocorre a sonólise de moléculas de água, gerando radicais muito reativos capazes de reagir com espécies químicas orgânicas presentes no meio aquoso (Equação 7), degradando-as (Adewuyi, 2001).



Os processos combinados de ozônio com ultrassom (O_3/US), peróxido de hidrogênio com ultrassom (H_2O_2/US) ou ultrassom com 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 radiação ultrassônica com o processo Fenton, em que a decomposição de H_2O_2 sob radiação ultrassônica resulta em uma maior concentração de HO^\bullet , promovendo a aceleração da degradação dos contaminantes (Chakinala et al., 2009).

2.4. POAs Eletroquímicos

Os POAs eletroquímicos (POAEs) consistem em técnicas baseadas na transferência de elétrons, sendo uma forma limpa de energia e eficiente na degradação de poluentes orgânicos. Neste processo ocorre a produção *in situ* do radical hidroxila (HO^\bullet) o qual degrada uma grande variedade de compostos. No 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 hidroxilas são diretamente formados na superfície do ânodo, por oxidação das moléculas de água (Marselli et al., 2003).

No processo eletro-Fenton (EF) a degradação do poluente ocorre por meio 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 (HO^\bullet) são gerados na reação Fenton eletroquimicamente assistida através do reagente de Fenton (mistura de H_2O_2 e íons ferrosos) em meio homogêneo, conforme a Equação 1 (Brillas et al., 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 e sonoeletroquímico) (Brillas et al., 2009).

O processo fotoeletro-Fenton (PFE) envolve o tratamento de soluções sob condições de eletro-Fenton (processo EF) com utilização simultânea de irradiação 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 radiação ultrassônica concomitantemente, aumentando a taxa de transferência de massa na solução (Sires e Brillas, 2012). Já no processo sonoeletroquímico, a solução a ser tratada é submetida ao processo eletroquímico simultaneamente com radiação ultrassônica, o qual promove aumento no transporte de massa, auxilia na interface eletrodo-solução e apresenta efeitos benéficos quanto à limpeza da superfície eletródica (Compton et al., 1997).

No entanto, os POAEs apresentam algumas desvantagens, dentre elas: o alto consumo energético; podem necessitar de grande tempo de retenção; custo elevado quando comparado, por exemplo, aos processos biológicos; formação de subprodutos de reação e outros. Contudo, segundo Sires e Brillas (2012) os POAEs tem como principais vantagens para desintoxicação/descontaminação de água a produção *in situ* de H_2O_2 (evitando os riscos com manuseio, armazenamento e transporte), a 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), rápida degradação dos poluentes orgânicos (evitando a formação de novas espécies tóxicas), e 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.

2.5. POAs Sonoeletroquímicos

Steter et al. (2016) realizaram um estudo comparativo de sonoquímica, eletroquímica e sonoeletroquímica para a degradação do fungicida tirame em solução aquosa diluída. Os resultados mostraram que a taxa de degradação de tirame e a quantidade de energia consumida foi diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada, enquanto que a eficiência de corrente foi inversamente proporcional à densidade de corrente. A degradação de

tirame foi alcançada pelos processos eletroquímico e sonoeletroquímico com densidade de corrente de 35 mA cm^{-2} e 5 h de tratamento.

A pesquisa de Steter et al. (2014a) descreve a degradação do metilparabeno por meio dos processos eletroquímico e sonoeletroquímico. A mineralização parcial do metilparabeno foi atingida depois de 120 minutos de eletrólise por ambos os processos com uma remoção máxima de COT de aproximadamente 50%.

A degradação do corante amaranço mediante aplicação de ultrassom associado a um sistema eletroquímico foi investigada por Steter et al. (2014b). Mediante 90 min de eletrólise a 35 mA cm^{-2} obteve-se uma remoção de COT de 92,1% e 95,1% para os processos eletroquímico e sonoeletroquímico, com eficiência de 18,2% e 23,6%, respectivamente.

2.6. Aplicações

Na literatura não faltam estudos da aplicação de POAs em escala piloto, uma etapa imprescindível para futuro uso comercial/industrial de qualquer processo. Em exemplos recentes disponíveis na literatura podem ser citados vários trabalhos. Wang et al. (2015b) estudaram a remoção de poluentes orgânicos por POAs a base de O_3 em uma estação de tratamento de água e observaram um grande eficiência na remoção de substâncias de interesse. Papoutsakis et al. (2015) investigaram o acoplamento de radiação ultrassônica de alta frequência com o processo solar Foto-Fenton em escala piloto. Foi constatada a necessidade de estudar cada sistema (poluente) individualmente para otimizar o processo, mas com limitação cuidadosa do tempo de sonificação é possível tornar o processo economicamente viável. O POA de UV/Cloro foi investigado por Wang et al. (2015a) com o intuito de remover odores e gosto de água para uso doméstico. Constatou-se que o processo UV/Cloro compete economicamente com o processo UV/ H_2O_2 . Adicionalmente, Kong et al. (2016) estudaram a degradação do pesticida atrazina pelo processo UV/Cloro e foi observado que a remoção foi mais eficiente que o processo UV/ H_2O_2 .

Quando se trata de aplicações industriais, a literatura científica é escassa e se encontra, basicamente, na mesma situação observada por Vogelpohl (2007). Existe uma falta de dados publicados que fornecem comparações com dados obtidos em escala de bancada ou piloto. Na experiência dos autores, muitas vezes estudos desenvolvidos por empresas são somente divulgados internamente. Como observado por Vogelpohl, existem poucos dados sobre custos, tanto de instalação quanto de operação, sem os quais existirá uma lacuna considerável entre a academia e indústria. Apesar das últimas observações, o crescente número de patentes na área (Figura 1) é um fator positivo que indica que a aceitação dos POAs pelo setor produtivo ganha mais espaço a cada ano.

Em termos de custo, a principal restrição da aplicação industrial dos POAs baseia-se no alto custo das fontes de energia como, irradiação 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. Quanto aos POAs eletroquímicos, a demanda de energia pode ser reduzida por meio da geração de reagentes eletroquímicos *in situ*. Assim, a aplicação dos POAs pode ser otimizada mediante o desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo (Bandala et al., 2008; Brillas et al., 2009; Sirtori et al., 2009b).

Diversas questões relacionadas à qualidade da água vêm sendo extensivamente estudadas e discutidas, pois é fato que se trata de um recurso natural substancial a um amplo espectro de atividades humanas, dentre elas, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, as atividades de lazer, a produção de energia e a preservação da vida aquática. Diante dessa conjuntura, temas como reúso, minimização e tratamento de resíduos vêm ganhando cada vez

mais importância (Melo et al., 2009).

Outro ponto considerável está relacionado com a escassez de água doce, a qual está diminuindo a um ritmo alarmante, tanto em países de alta como de baixa renda. Também há uma crescente presença de subprodutos da desinfecção em água potável devido ao uso generalizado de cloração e ozonização. Além disso, muitos países e comunidades são incapazes de assumir os custos econômicos e energéticos de alguns dos tratamentos de desinfecção atuais. Ademais, a eficácia de alguns tratamentos de desinfecção utilizada é limitada no que diz respeito à remoção de agentes patogênicos resistentes. Fatos que tornam ainda mais necessário o estudo de mais pesquisas sobre novas tecnologias de desinfecção da água (Agulló-Barceló et al., 2013).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido extensivamente estudados, devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes (Melo et al., 2009). Os POAs têm demonstrado ser confiável para tratamento de águas residuais, uma vez que têm uma elevada capacidade para oxidar quase todos os poluentes orgânicos. Esta capacidade resulta da geração de HO^\bullet , a segunda espécie mais oxidante depois de flúor (Agulló-Barceló et al., 2013)''.

Na atual situação econômica, é crucial para o desenvolvimento de técnicas eficientes, que sejam economicamente viáveis e capazes de atenuar os perigos destes contaminantes. Em geral, os POAs se tornam mais atraentes quando a irradiação UV é usada porque melhora a eficiência de remoção em diferentes matrizes dos contaminantes. No entanto, a avaliação econômica do sistema de tratamento, muitas vezes é comprometida em termos de custos de energia, o que justifica a necessidade de encontrar fontes alternativas. Portanto, não só incluiu a redução do uso de energia, mas também a substituição de irradiação UV artificial por uma obtida a partir de fontes naturais e limpas, o que origina uma redução das perdas de transporte de eletricidade (Marcelino et al., 2015). Diversos pesquisadores estão trabalhando em políticas públicas para promover a geração de energia solar no sistema elétrico brasileiro, que está atualmente baseado em usinas hidrelétricas e termelétricas. Portanto, a energia solar tem o potencial de atender as demandas para o desenvolvimento de POAs irradiados e as perspectivas são atraentes para os países com altas taxas de insolação como o Brasil (Marcelino et al., 2015).

No entanto, apesar do potencial de energia solar no Brasil e as informações já publicadas dos POAs solares em todo o mundo, a utilização da energia solar ainda está caminhando em um nível embrionário no Brasil, destacando a importância da aplicação de irradiação UV natural como um mecanismo para mitigar os danos ambientais. Assim, as pesquisas brasileiras referentes aos processos fotoquímicos solares e suas aplicações são de suma importância e relevância (Marcelino et al., 2015).

3. CONCLUSÕES

De acordo com os dados apresentados na literatura, os POAs Fotoquímicos demonstraram ser tecnologias mais eficazes que os POAs químicos, devido à associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes o que aumenta a capacidade de degradar ou destruir uma alta porcentagem de poluentes presentes. Quanto aos POAs Sonoquímicos, apesar da combinação da radiação ultrassônica com reações Fenton resultarem em efeitos promissores na descontaminação de efluentes, torna-se necessário comprovar a viabilidade econômica da aplicação deste processo industrialmente. Dentre os POAs pesquisados, os eletroquímicos (POAEs) mostraram ser vantajosos devido à capacidade de minimizar ou eliminar o uso de reagentes químicos.

Ressalta-se que 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 e/ou outras espécies reativas. Com base nos dados encontrados na literatura científica, conclui-se que os POAs tornam-se aplicáveis para aumento de escala mediante a otimização dos fatores de eficácia como, custo das fontes de energia (irradiação UV 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 em nível industrial a fim de solucionar as limitações e restrições existentes, promovendo a efetivação do emprego dessas tecnologias no tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro. Este trabalho foi feito em colaboração entre pesquisadores da Rede Mineira de Química - RQMG (Projeto: CEX - RED-00010-14).

5. REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4681-4715, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010096l>
- AGULLÓ-BARCELÓ, M.; POLO-LOPEZ, M. I.; LUCENA, F.; JOFRE, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: implications for water reclamation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 341-350, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.069>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.006>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.02.010>
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 83, p. 1323-1338, 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1988>

- 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. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900136g>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.018>
- COMPTON, R. G.; EKLUND J. C.; MARKEN, F.; AKKERMANS, T. R. P.; WALLER, D. N. Dual activation: coupling ultrasound electrochemistry-an overview. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 2919-2927, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00113-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00113-8)
- DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.
- ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal Hazardous Materials**, v. 170, p. 666-672, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.013>
- FAN, X.; HAO, H.; SHEN, X.; CHEN, F.; ZHANG, J. Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 493-500, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.069>
- FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. **The Nexus – American Chemical Society**, 2014.
- 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00371-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00371-5)
- KONG, X.; JIANG, J.; MA, J.; YANG, Y.; LIU, W.; LIU, Y. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. **Water Research**, v. 90, p. 15-23, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>
- KULIK, N.; TRAPIDO, M.; GOI, A.; VERESSININA, Y.; MUNTER, R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. **Chemosphere**, v. 70, p. 1525-1531, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.026>
- MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A.C.P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical oxidation of Atrazine on a commercial Ti/Ru0.3Ti0.7O2 DSA electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 7120-7125, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/es070798n>
- MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 762-773, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3033-2>

- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. 79-83, 2003. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1553790>
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p.188-197, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>
- PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVAS, S.; GONDREXON, N.; BAUP, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 527-534, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.003>
- 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. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>
- SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R.V.; ANANDAN, S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 426–454, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.139>
- SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 178-182, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.027>
- SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebutiuron 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.04.022>
- 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, p. 212-229, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.envint.2011.07.012>
- SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, p. 661–668, 2009a. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.watres.2008.11.013>
- 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, 2009b. <http://dx.doi.org/10.1021/es802550y>

- STETER, J. R.; DIONISIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 12, p. 1317-1325, 2014a. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-014-0742-7>
- STETER, J. R.; Barros, W. R. P.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. **Chemosphere**, v. 117, p. 200-207, 2014b. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.085>
- STETER, J. R.; KOSSUGA, M. H.; MOTHEO, A. J. Mechanistic proposal for the electrochemical and sonoelectrochemical oxidation of thiram on a boron-doped diamond anode. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 21-30, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.022>
- VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.chemosphere.2014.05.077>
- VOGELPOHL, A. Applications of AOPs in wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 55, n. 12, p. 207-211, 2007. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2007.408>
- WANG, D.; BOLTON, J. R.; ANDREWS, S. A.; HOFMAN, R. UV/chlorine control of drinking water taste and odour at pilot and full-scale. **Chemosphere**, v. 136, p. 239-244, 2015a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.049>
- WANG, J.; RIED, A.; STAPEL, H.; ZHANG, Y.; CHEN, M.; ANG, W.S. et al. A pilot-scale investigation of ozonation and advanced oxidation processes at Choa Chu Kang Waterworks. **Water Practice & Technology**, v. 10, n. 1, p. 43-49, 2015b. <http://dx.doi.org/10.2166/wpt.2015.006>
- WEB OF SCIENCE. **WoS**. 2016. Disponível em: <http://www.isiknowledge.com>. Acesso em: fev. 2016.