

“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”.

Devido à extrema complexidade dos poluentes e à diversidade de compostos que podem ser contaminantes, os problemas da poluição ambiental são graves e de difíceis soluções. A procura de alternativas que permitam não somente a remoção das substâncias poluidoras, mas sim, a degradação ou completa mineralização é cada vez mais necessária.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados na despoluição química, principalmente devido a características como: baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes. Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é muito limitada (Buitrón e Gonzáles, 1996). Além de estarem sujeitos a quaisquer variações de pH ou de cargas tóxicas, que podem paralisar o metabolismo, outras dificuldades também são comumente encontradas. Entre os principais inconvenientes destacam-se, a dificuldade no controle da população de microorganismos e a necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões aceitáveis.

Na remediação de compostos organoclorados através de processos biológicos, faz-se necessário um rigoroso esquema de avaliação dos efluentes após o tratamento. Várias pesquisas têm observado uma rápida transformação de compostos tóxicos, mas com aparecimento de substâncias com poder de mutagenicidade muito maior que o composto original (Tanaka *et al.*, 1996; Archibald *et al.*, 1998). No bio-tratamento de organoclorados originados da emissão do polpamento kraft, por exemplo, tem sido encontrado mais de 2400 diferentes compostos, também organoclorados, produzidos pelo metabolismos dos organismos vivos (Archibald, *et al.*, 1998).

Discretas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio podem ser bastante significativas e atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido. Devido a isto, um consórcio de microorganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou pode levá-las a produtos mais tóxicos. Alterações no meio fazem o microorganismo alterar também seu metabolismo, ou ainda, a aclimatação de um consórcio microbiano a determinados compostos poluentes pode promover diferentes possibilidades de transformação. Diferentes caminhos na degradação de compostos poluentes podem ser observados devido algumas características

dos microorganismos, que em geral alteram a bio-digestão depois de aclimatados ao meio (Susarla, *et al.*, 1996). Isto confirma a necessidade que os processos de tratamentos, destinados à degradação de poluentes, devam ser criteriosamente avaliados.

5 Tratamentos baseados em processos químicos são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente. Mas apresentam o inconveniente de ter que adicionar mais compostos químicos a um meio que já se encontra muito agressivo ao meio ambiente. Além do mais, há métodos bastante discutíveis como o da incineração e, a utilização de espécies oxidantes
10 fortes como ozônio e peróxido de hidrogênio, não se tem notícia da aplicação delas em grande escala.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm sido muito estudado para tratamento de vários compostos recalcitrantes. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que têm alto potencial de oxidação ($E^\circ =$
15 $+3,06\text{V}$), e podem promover a degradação de vários compostos poluentes (Hirvonen *et al.*, 1996; Archibald e Roy-Arcand 1997; Vinodgopal *et al.*, 1998).

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para
20 a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes. A despoluição pode ser efetuada por meio da oxidação da matéria tóxica através da lacuna ou mais precisamente através de radicais hidroxilas produzidos no mesmo sito oxidante.

25 Entretanto, a aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo tem encontrado limitações devido à dificuldade de separar o semicondutor após o tratamento (Peralta-Zamora *et al.*, 1998). Um outro fator limitante é a rápida reação de recombinação do par elétron lacuna que desativa o processo catalítico, impedindo a degradação do poluente (Nasr, *et al.*, 1997).

30 O processo eletroquímico, também considerado um Processo Oxidativo Avançado, pode oferecer opções viáveis para o tratamento de compostos poluentes principalmente em meio aquosos. Esta técnica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, íons cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados (Eric, 1998).

O processo eletroquímico inicia-se com aplicação de um potencial capaz de reduzir ou oxidar substratos de interesses. A eletro-redução de compostos poluentes pode ocorrer diretamente na superfície do cátodo ou por meio de eletrólitos intermediários. A eletro-oxidação pode ocorrer também direta ou indiretamente. No caso do substrato ser oxidado diretamente na superfície do eletrodo, envolvem a transferência direta de elétrons do substrato para ânodo ou ainda a reação com radicais que estão adsorvidos na superfície do eletrodo (Eric, 1998). No caso de oxidação indireta, a reação pode ocorrer por meio de eletrólitos ou com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes.

Algumas espécies com forte poder oxidantes como O_3 e H_2O_2 , têm sido detectadas nos processos eletroquímicos (Vlyssides e Israilides 1997), ou deliberadamente produzidas (Pletcher e Ponce De Leon, 1995). Aumentar a eficiência da geração destas substâncias in situ pode contribuir sobremaneira com o processo de eletro-oxidação dos poluentes orgânicos.

Processo Fotoeletroquímico. Características e aspectos ambientais.

O processo fotoeletroquímico caracteriza-se pelo emprego combinado dos processos fotocatalítico e eletroquímico podendo ser aplicados simultânea ou seqüencialmente. Quando aplicados simultaneamente observa-se uma forte interação entre eles, que pode ser notado nos estudos de alguns parâmetros como redução da cor por exemplo, em que observou-se um acentuado efeito sinérgico (Figura 1). O processo fotoeletroquímico pode evitar a reação de recombinação do par elétron lacuna gerados fotocataliticamente. O potencial eletroquímico, aplicado nos eletrodos modificados com espécies semicondutores, funciona como seqüestrador de elétrons, mantendo a lacuna disponível para promover a oxidação, o que pode justificar a alta eficiência deste processo na degradação de compostos poluentes.

A geração de ozônio e de peróxido de hidrogênio in situ é um fator que favorece o uso do processo fotoeletroquímico. Por meio da radiação, estas espécies oxidantes podem ser transformadas em radicais hidroxilas, o que aumenta o poder de oxidação do processo na degradação das espécies poluentes. Tais espécies oxidantes podem também ser acrescentadas através de fonte externa.

Outra vantagem que esta metodologia apresenta é o fato do semicondutor encontrar-se imobilizado no eletrodo, não sendo necessário uma etapa de

separação nem correndo o risco de contaminar o meio com mais espécies químicas. Além disso, pode-se contar com processos catódicos e anódicos no tratamento.

Processo Fotoeletroquímico. Aplicabilidade.

5 Esta invenção apresenta um amplo espectro de aplicação, adequando-se ao tratamento de todo tipo de poluentes químicos. Pode-se tratar quaisquer volumes ou quantidades de poluentes, dependendo apenas do dimensionamento dos eletrodos para tal finalidade. Pode-se empregar lâmpadas de várias potências ou luz natural, usar densidades de correntes variadas adequando-se a oxidação
10 e/ou redução de cada poluente, podendo também contar com contribuição de vários eletrólitos suportes, além de possibilitar o emprego de diversos semicondutores.

A invenção dessa técnica (processo fotoeletroquímico) apresentou excelentes resultados na degradação de diversas espécies contaminantes
15 presentes em efluentes industriais. Isto pôde ser comprovado através da degradação de substâncias fortemente coloridas, de compostos fenólicos e de espécies organocloradas. A mineralização dos poluentes também pôde ser verificada pela diminuição do teor de Carbono Orgânico Total.

Estudo da descoloração.

20 A Figura 1 mostra os resultados da redução da cor obtidos quando foi tratado um efluente contendo várias espécies cormóforas empregando processo fotoeletroquímico. Observou uma descoloração de até 70% a partir de 180 min de tratamento do efluente bruto (sem adicionar qualquer tipo de reagente). Com a adição de eletrólitos suporte e substâncias oxidantes pôde-se observar reduções
25 da cor na ordem de 40 a 45% após 180 min de tratamento. Tratamentos por processos biológicos convencionais, lagoa aerada e lodo ativado, demonstraram ser totalmente ineficientes para remover a cor de tais efluentes, mesmo após 15 dias de tratamento (Garg e Modi, 1999).

Tais resultados obtidos com a aplicação da invenção (processo
30 fotoeletroquímico) são bastante expressivos, considerando que as substâncias fortemente coloridas são de difícil degradação pelos processos biológicos. A forte coloração dos efluentes representa um grave problema para os veios receptores por interferir na biota aquática e impedir a fotossíntese das planta no leito dos rios (Garg e Modi, 1999).

35 Estudo da redução da matéria orgânica.

Reduções da matéria orgânica também puderam ser comprovadas através da diminuição do teor de Carbono Orgânico Total (Figura 2). Observou-se que, em 240 min de tratamento, o processo fotoeletroquímico reduziu 35% da matéria orgânica total presente no efluente. Tal porcentagem de mineralização de um efluente, que tem uma massa orgânica muito forte ($1000\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), é um excelente resultado em tempo tão curto de tratamento, se comparado com o tempo gasto nos tratamentos biológicos.

Estudo da degradação das espécies fenólicas.

Excelentes resultados foram observados nas reduções de espécies fenólicas através dos processos fotoeletroquímicos (Figura 3). Em 90 min de tratamento observou-se 80% de degradação de fenóis totais em um efluente que apresenta concentração em torno de $50\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, sendo que uma drástica redução é verificada nos primeiros minutos. Tais resultados são muito promissores, dado que os compostos fenólicos são muito resistentes a degradação microbiana (Garg e Modi, 1999).

Os grupos de compostos que apresentam estruturas fenólicas são extremamente resistentes a degradação microbiana (Garg e Modi, 1999). Estudos têm demonstrado que concentrações de fenóis clorados em efluentes têm uma estreita relação com a toxicidade e a DQO. Variando as concentrações desta classe de composto químico variam também estes parâmetros (Mollah e Allen, 1999). Diante disto, o processo fotoeletroquímico representa uma invenção de grande significado ambiental.

Estudo da redução da Demanda Química de Oxigênio.

No estudo das reduções da Demanda Química de Oxigênio (DQO), o processo fotoeletroquímico também apresentou excelentes resultados (Tabela 1). Reduções de 2400 para 1054mg L^{-1} , correspondendo a 56% foram observadas após 240 min de tratamento. Em efluentes que apresentam moléculas de alto peso molecular como o que foi tratado por este processo, os tratamentos biológicos não conseguem, usualmente, baixar os níveis de DQO (Barker, *et al.*, 1999).

Tabela 1 - Reduções de DQO (mg L^{-1})

	0'	60'	240'
Fotoeletroquímico	2400	1950	1054

Estudo da degradação dos compostos organoclorados

A dehalogenação de compostos clorados também pôde ser verificada pelo processo fotoeletroquímico (Tabela 2). Reduções em torno de 12% puderam ser verificadas a partir de 60 min de tratamento.

Tabela 2 - Reduções de AOX (mg L⁻¹)

	0'	60'	240'
Fotoeletroquímico	63,4	57,4	56,1

5 Para se ter uma idéia da importância destes resultados, reduções de AOX na ordem de 10% são geralmente observadas após 15 dias de tratamento aeróbio (Sierka e Bryant, 1994).

Estudo da redução da toxicidade.

10 O teste de toxicidade é um dos parâmetros mais importante para avaliar a eficiência de uma metodologia na remediação de compostos nocivo ao meio ambiente. Reduções da toxicidade representa uma maior biodegradabilidade, conseqüentemente, o efluente torna-se passível de ser tratado. Através da avaliação do teste de toxicidade Aguda *daphnia Similis*, pôde-se verificar que a aplicação do processo fotoeletroquímico foi capaz de reduzir em 10 vezes a
15 toxicidade inicial do efluente após quatro horas de tratamento.

Para os processos biológicos a toxicidade sempre representou graves problemas (Garg e Modi, 1999). Um consorcio bacteriano é constantemente sensível a impactos por cargas tóxicas (Werker e Hall, 1999). Compostos fenólicos, clorofenólicos e organoclorados são as espécies mais tóxicas a um
20 meio bacteriano (Birchmeier, *et al.*, 2000; Mollah e Allen, 1999; Schnell, *et al.*, 2000). Tais espécies são comumente encontradas em alguns efluentes como o de branqueamento de polpa de celulose. A redução da toxicidade por meio do tratamento fotoeletroquímico sugere uma elevada eficiência na degradação dessas espécies químicas.

25 O processo fotoeletroquímico para tratamento de poluentes químicos representa uma nova concepção em tratamento de rejeitos industriais. Os resultados conseguidos com a aplicação desta invenção indicam que esta metodologia é significativamente eficiente para tratar compostos poluentes de caráter recalcitrantes.

30 Descoloração na ordem de 70% com 180 min de tratamento de um efluente que contem várias espécies cormóforas representam um grande avanço em processos de remediação, já que os tratamentos convencionais mostram-se ineficientes para efetuar redução de tal parâmetro.

Eliminação de 35% de matéria orgânica de um efluente com elevada concentração mostra que os processos fotoeletroquímicos são eficientes não apenas para degradar compostos orgânicos, mas que são capazes de conduzir a degradação até a completa mineralização.

5 Degradações das espécies fenólicas na ordem de 80% em 90 minutos puderam ser observadas também através do tratamento fotoeletroquímico, o que pode justificar a redução da toxicidade e indicar uma diminuição da Demanda Bioquímica de Oxigênio. A rápida redução destas espécies química mostra que este processo pode ser facilmente aplicado para tal finalidade.

10 Diante dos bons resultados alcançados, a invenção do processo fotoeletroquímico de tratamento de poluentes químicos apresenta-se como uma metodologia com real possibilidade de aplicação em grande escala, podendo também ser empregada em pré-tratamento e contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes.

15 Bibliografias:

Archibald F. S.; Valeanu L.; Leichtle G. e Guilbault B. *Wat. Qual. Res. J.* 33: 347 (1998).

Archibald F. e Roy-Arcand, L. *Ozone Sci. & Eng.* 19: (6) 549 (1997).

18 Barker, DJ.; Mannucchi GA; Salvi, SML. E Stuckey, D.C. *Wat, Res.* 33: (11) 2499 (1999).

20 Birchmeier, MJ.; Hill, CG.; Houtman, CJ.; Atalla, RH e Weinstock, IA; *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 39: (1) 55 (2000).

Buitrón, G. e Gonzáles, A. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 289 (1996).

Eric, J. R. *ELTECH Research*, 625 (1998).

25 Garg, SK. e Modi, DR. *Crit. Rev. Biotech.* 19: (2) 85 (1999).

Hirvonen, A.; Tuhkanen, T. e Kalliokoski, P. *Wat. Sci. Tech.*, 33: 67 (1996).

Mollah AH e Allen, DG. *Can. J. Chem. Eng.* 77: (5) 942 (1999).

Nasr, C.; Kamat, P.V. e Hotchandani, S. *J. Electroanal. Chem.* 420: 201 (1997).

30 Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Pelegrini, R.; Groto, R.; Reyes, J. e Durán, N. *Environ. Technol.* 19: 55 (1998).

Pletcher, D. e Ponce De Leon, *J. Appl. Electrochem.* 25: 307 (1995).

Schnell, A; Steel, P.; Melcer, H.; Hodson, P.V. e Carey, JH., *Wat. Res.*, 34: (2) 493 (2000).

Sierka, R.A. e Bryant, C.W. *Wat. Sci. Tech.* 29: (5-6) 209 (1994).

35 Susarla, S.; Masunaga, S. e Yonezawa, Y. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 489 (1996).

- Tanaka, K.; Abe, K. e Hisanaga, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 101: 85 (1996).
- Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O. e Kamat, P.V. *Wat. Res.* 32 (2) 3646 (1998).
- 5 Vlyssides, A. G. e Israilides, C. J. *Environ. Poll.*, 97: 147 (1997).
- Werker, AG. e Hall, E.R. *Wat. Sci. & Tech.* 40: (11-12) 281 (1999)

REIVINDICAÇÕES

1. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por empregar os processos Eletroquímico e Fotocatalítico e/ou Fotoquímico simultânea ou seqüencialmente.

2. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por utilizar eletrodos combinados em um ou mais conjuntos de cátodo e ânodo onde são geradas diferenças de potenciais através de fontes externas e com a incidência de radiação luminosa.

3. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por usar o processo Fotocatalítico através do emprego de espécies químicas semicondutoras e/ou condutoras imobilizadas nos eletrodos onde são geradas diferenças de potenciais através de fontes externas e com a incidência de radiação luminosa.

4. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por empregar radiação luminosa com a finalidade de excitar as espécies semicondutoras imobilizadas nos eletrodos onde são geradas diferenças de potenciais através de fontes externas.

5. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por assegurar a diminuição da poluição do meio quando geradas diferenças de potenciais em eletrodos e/ou estabelecida correntes elétricas através de fontes externas e com a incidência de radiação luminosa.

6. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por assegurar a diminuição da poluição do meio através do emprego de espécies químicas intermediárias como eletrólitos suportes quando geradas diferenças de potenciais em eletrodos através de fontes externas e com a incidência de radiação luminosa.

7. **“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”**, caracterizados por assegurar a diminuição da poluição do meio através de oxidações provocadas por substâncias oxidantes adicionadas ao meio quando geradas diferenças de

potenciais em eletrodos e/ou estabelecidas correntes elétricas através de fontes externas e com a incidência de radiação luminosa.

5 **8. “PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA“**, caracterizados por assegurar a diminuição da poluição através de oxidações provocadas por substâncias oxidantes adicionadas ao meio na presença de eletrodos modificados com espécies semicondutoras e com a incidência de radiação luminosa.

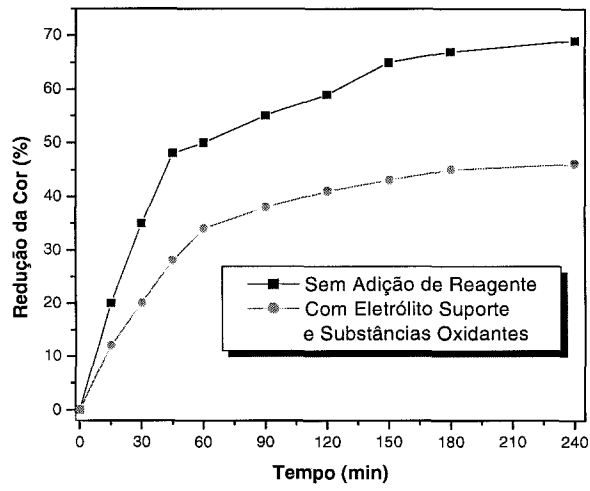


Figura 1

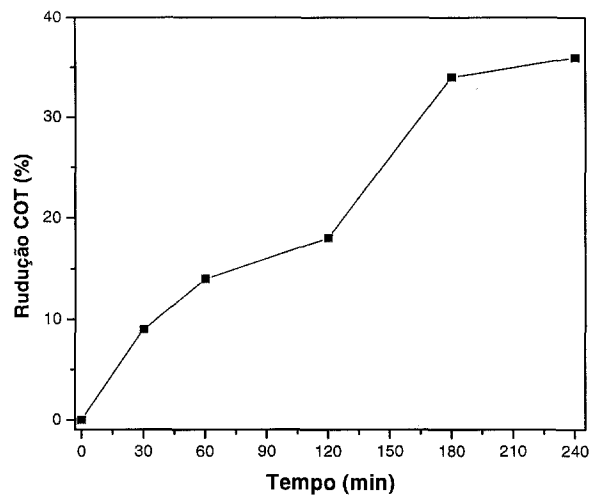


Figura 2

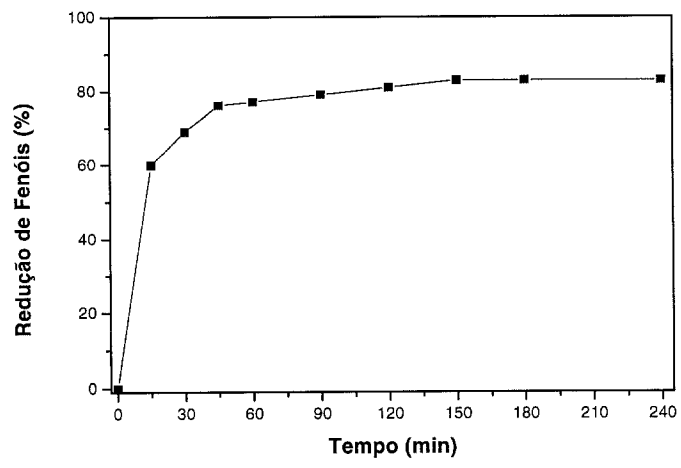


Figura 3

RESUMO

“PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS PARA REDUÇÃO DA POLUIÇÃO QUÍMICA”.

Este processo refere-se a um método para permitir a diminuição da
5 contaminação ambiental por meio do uso de corrente elétrica e radiação
luminosa. O processo permitiu a degradação e mineralização dos compostos
orgânicos recalcitrantes. Para avaliar a eficiência do processo foram
verificados os seguintes parâmetros: Cor, AOX, DQO, Fenóis Totais, Carbono
Orgânico Total (COT) e Toxicidade, em um tempo máximo de 240 minutos de
10 experimento. Pôde-se verificar reduções da coloração do efluente na ordem de
até 70% em 180 minutos de tratamento. Redução da matéria orgânica em 35%
foi comprovada através do COT; degradação dos compostos fenólicos em 80%
com 90 minutos de tratamento. O aumento da degradabilidade dos compostos
recalcitrantes foi verificado pelos estudos dos parâmetros AOX, DQO e da
15 toxicidade que foi reduzida em 10 vezes da inicial após 60 minutos de
tratamento.