

Uso da Energia Solar na Descontaminação de Efluentes Industriais

Marluce Teixeira Andrade Queiroz
marluce.queiroz@yahoo.com.br
UNILESTE

Claudinei de Melo Fernandes
claudinei@unilestemg.br
UNILESTE

Carolina Andrade Queiroz
carolanq@yahoo.com.br
UNILESTE

Camila Costa de Amorim
camila@desa.ufmg.br
UFMG

Resumo: Diversos estudos têm relatado os efeitos adversos dos compostos recalcitrantes, presentes em efluentes industriais, que alteram a eficiência dos tratamentos biológicos. Muitos destes compostos são passíveis de acumulação nos organismos vivos através da camada lipídica. Em concentrações superiores aos Limites de Tolerância Biológica (LTB) ocasionam danos aos ecossistemas, podendo inclusive atingir os seres humanos através da biomagnificação na cadeia alimentar. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) se apresentam como alternativa eficaz para a remoção daqueles poluentes. Neste estudo, foram enfatizados os POA com uso de radiação Ultra Violeta (UV) em sistemas homogêneos e heterogêneos. Com base na revisão da literatura foram estabelecidas comparações entre os fotoreatores com luz natural e artificial, abordando-se características construtivas e operacionais. Conclui-se que o alto nível de carga solar no Brasil indica a viabilidade da aplicação dos POA com irradiação natural para a descontaminação de efluentes contribuindo para uma produção mais limpa, conservação da biodiversidade. Trata-se de ferramenta importante no cumprimento da responsabilidade socioambiental das instituições públicas e privadas.

Palavras Chave: Recalcitrantes - Oxidação Avançada - Fotoreatores - \$4 - Produção Mais Limpa

1. INTRODUÇÃO

A identificação de processos mais limpos para a remoção de contaminantes existentes em águas residuárias se constitui em sério problema em diversas indústrias. Os tratamentos podem ser divididos, em dois grupos: i) os físico-químicos, baseados na transferência de fase; e ii) os processos oxidativos, baseados na decomposição do poluente.

Teixeira e Jardim (2004) afirmam que nos métodos de transferência são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo concentrado. Entre estes processos, podem ser citados: precipitação, coagulação/floculação, osmose reversa, destilação e evaporação, dentre outros.

A vantagem dos processos oxidativos é a degradação do poluente levando à eliminação ou redução da toxicidade. A mineralização pode ocorrer por meio de processos físicos, químicos ou biológicos, como a incineração ou tratamento por lodos ativados (ROBINSON *et al.*, 2001).

A incineração ocorre por meio da decomposição térmica do resíduo em temperaturas elevadas. As suas principais desvantagens são o custo elevado, dificuldades operacionais e alta carga de poluentes lançados na atmosfera. No tratamento biológico, a matéria orgânica é convertida em gás carbônico (CO₂) e água, pela ação de microrganismos aeróbios, ou CO₂ e metano (CH₄), pela ação dos microrganismos anaeróbios. As principais vantagens são o baixo custo e elevada eficiência de remoção em relação a diversos compostos orgânicos. No entanto, apresenta baixas conversões de substâncias resistentes à biodegradação, também denominados recalcitrantes ou persistentes (MACHADO *et al.*, 2003).

As moléculas dos poluentes orgânicos recalcitrantes geralmente possuem alta massa molar e alta hidrofobicidade, podendo ser ou não tóxicos e ainda, apresentarem volatilidade moderada ou muito baixa. Um dos principais impactos negativos ao meio ambiente está relacionado à resistência à degradação e à tendência ao acúmulo no meio em que são lançados. Teixeira e Jardim (2004) informam que a maioria desses poluentes é originária do refino de petróleo, da manufatura de produtos químicos, do processamento têxtil, de indústria de papel e celulose, da utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além do lançamento de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais.

Os compostos recalcitrantes ou refratários apresentam, em geral, efeito acumulativo na camada lipídica, podendo atingir concentrações superiores ao Limite de Tolerância Biológico (LTB) de alguns organismos, como invertebrados e peixes, ocasionando a letalidade de diversas espécies. Muitos desses compostos possuem caráter carcinogênico e mutagênico, sendo capazes de atingir os humanos, por meio da biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, causando lesões incapacitantes ou morte (LEDAKOWICZ *et al.*, 2001).

Outros problemas estão relacionados com a presença de compostos coloridos como os corantes, que reduzem a penetração de radiação solar em águas de superfície, o que interfere diretamente nas atividades fotossintéticas de plantas e algas aquáticas, o que num período de tempo maior pode levar à eutrofização. O fenômeno conduz à redução do teor de Oxigênio Dissolvido (OD), repercutindo negativamente na sobrevivência dos peixes, e elevação do teor de gás carbônico acarretando a diminuição do pH da água que facilita a dessorção de metais pesados dos sedimentos (SMAHA e GOBBI, 2003). Além disso, a probabilidade de transporte destes compostos para regiões remotas, onde nunca foram usados e a contaminação das águas subterrâneas também são riscos inseridos na deposição de efluentes contendo substâncias persistentes (SOUZA, 2001).

Os processos oxidativos como a cloração e ozonização são alternativas para a degradação dos poluentes recalcitrantes. No entanto, Robison *et al.* (2001) pontuam que apesar dos resultados bastante satisfatórios, o consumo elevado de cloro (Cl_2) e ozônio (O_3) podem tornar o tratamento inviável economicamente. Teixeira e Jardim (2004) destacam ainda a possibilidade de formação de subprodutos mais tóxicos que o composto original, por exemplo, já foi observada a formação de trihalometanos (THM) pelo uso de cloro como oxidante.

O desenvolvimento de metodologias que garantam alta eficiência na degradação de poluentes recalcitrantes, sem a formação de intermediários tóxicos, e com custos reduzidos, tem ser tornado cada vez mais relevante. Trata-se de uma das metas dentro do gerenciamento integrado da empresa, implicando na interligação das áreas de segurança, saúde, meio ambiente e responsabilidade social, passando pela aplicação de tecnologias mais limpas.

Nesse sentido, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) devido à mineralização alcançada. Os principais produtos do tratamento são gás carbônico, água, íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos. Esses processos podem, ainda, ser realizados por meio da solubilização de agentes oxidantes na matriz aquosa ou através de óxidos metálicos adsorvidos em corpo sólido, para a degradação de compostos orgânicos em fase aquosa (MOLINARI *et al.*, 2002).

Nesse estudo, são enfatizados os POA que utilizam a radiação ultravioleta (UV), estabelecendo uma comparação entre os fotoreatores com luz natural e com luz artificial, em relação às suas características construtivas e operacionais, a partir de intensa revisão da literatura.

A relevância desse trabalho está em divulgar informações a respeito do uso da energia solar em reatores destinados ao tratamento de compostos orgânicos resistentes à biodegradação. A aplicação desta tecnologia se constitui em ferramenta importante na gestão pró-ativa das disfunções que podem comprometer os ecossistemas.

2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POA são processos baseados na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um forte agente oxidante, capaz de degradar moléculas orgânicas resistentes à biodegradação. O potencial de oxidação do radical $\cdot\text{OH}$ é igual a 2,80eV, sendo superior ao do cloro (Cl_2) e ao do ozônio (O_3) que correspondem respectivamente a 1,36eV e 2,07eV respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1: Poder oxidante de algumas espécies químicas.

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Cloro elementar (Cl_2)	1,36

Fonte: PERA-TITUS *et al.*, 2004.

Os POA são classificados em sistemas homogêneos, que utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em combinação com íons de ferro II (Reativo de Fenton), ozônio (O_3), luz ultravioleta (UV) ou ultra-som (US); e sistemas heterogêneos que utilizam óxidos ou metais fotoativos, como o dióxido de titânio (TiO_2), um dos catalisadores mais empregados nesse tratamento (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). No Quadro 1 são apresentados os principais sistemas por meio dos quais o radical hidroxila pode ser gerado.

Quadro 1: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos	<i>Com Irradiação</i>
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de Elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	US/UV
	<i>Sem Irradiação</i>
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /HO [•]
	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	<i>Com Irradiação</i>
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
	<i>Sem Irradiação</i>
	Eletron-Fenton

Fonte: TEIXEIRA E JARDIM (2004).

Nos sistemas homogêneos, em geral, o uso da radiação UV combinada com oxidantes fortes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio promove maiores remoções de matéria orgânica e cor (BAHNEMANN, 2004).

Os diversos estudos sobre os sistemas heterogêneos também indicam que o uso da luz UV melhora o rendimento do processo em relação à descontaminação de efluentes. Quanto maior for essa energia, maior será a quantidade de radicais [•]OH liberados no meio reacional, aumentando as taxas de degradação do poluente (GALINDO *et al.*, 2001).

Nos sistemas heterogêneos a radiação UV é utilizada para promover a fotoativação do catalisador (TiO₂), que ocorre quando o semicondutor é iluminado por um fóton de energia maior ou igual que a da diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), conhecida como energia de “band-gap”, e então, o elétron anteriormente situado na banda de condução, é promovido para a banda de valência (transição eletrônica), criando assim, o par elétron/lacuna (SELVAM *et al.*, 2006). O fotocatalisador irradiado promove, então, a transição eletrônica de um elétron formando sítios oxidantes e redutores (Figura 1) capazes de catalisar reações de oxidação de diversos compostos orgânicos, podendo atingir elevados níveis de mineralização (SELVAM *et al.*, 2006).

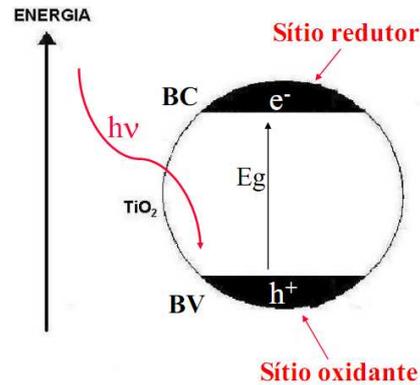


Figura 1: Esquema representativo da partícula do semicondutor e sua ativação.
BV: Banda de valência; BC: Banda de condução. Fonte: GUMY *et al.* (2009).

Em geral, em sistemas homogêneos e heterogêneos, para um comprimento de onda fixo, a taxa de degradação da matéria orgânica aumenta conforme o aumento da intensidade da luz, sendo relevante para a sua eficácia à manutenção de um fluxo contínuo. O tempo de operação deve ser determinado experimentalmente, tendo em vista que existem outras variáveis relevantes para o processo, como a concentração inicial do contaminante, temperatura e pH (GUMY *et al.*, 2009). Nesse contexto, é importante a análise do tipo de fontes de radiação UV a ser utilizada, visando o aumento da eficiência do processo.

3. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Pode-se dizer que o sol emite energia em, praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético permeados pelas diversas linhas de absorção. De toda energia emitida, 44% se concentra entre 400 e 700nm, denominado espectro visível de energia. O restante é dividido entre radiação ultravioleta (< 400nm) com 7%, infravermelho próximo (entre 700 e 1500nm) com 37% e infravermelho (> 1500nm) com 11%. Menos de 1% da radiação emitida concentram-se acima da região do infravermelho, dando origem às microondas, ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, como raios-X e raios gama (ATKINS e JONES, 2001). A Figura 2 mostra uma comparação entre as radiações em relação aos comprimentos de ondas.

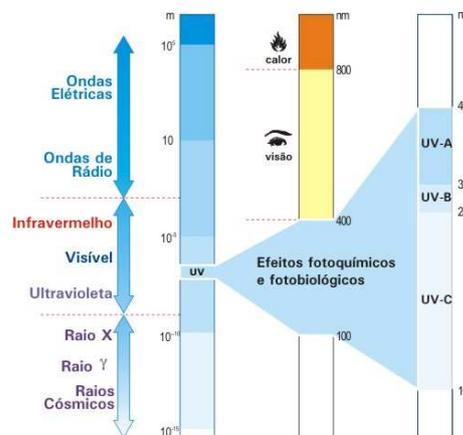


Figura 2: Comparação entre os diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético.
Fonte: <http://satellite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>.

A radiação ultravioleta (UV) é a parte do espectro eletromagnético que abrange a faixa de comprimentos de onda entre 100 e 400nm. Conforme a intensidade que a UV é absorvida pelo oxigênio (O₂) e pelo ozônio (O₃) estratosférico, essa faixa pode ser subdividida em outros três intervalos : (UV-A, UV-B e UV-C), conforme mostrado no Quadro 2.

Quadro 2: Classificação da radiação UV em função do comprimento de onda e características.

Denominação	Comprimento de onda (nm)	Características
UV-C	100 - 280	Completamente absorvida pelo O ₂ e O ₃ estratosférico.
UV-B	280 - 320	Fortemente absorvida pelo O ₃ estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar as queimaduras e, em longo prazo, câncer de pele.
UV-A	320 - 400	Sofre pouca absorção pelo O ₃ estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém o excesso de exposição pode causar queimaduras e, em longo prazo, causando o envelhecimento precoce.

Fonte: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>

4. FONTES ARTIFICIAIS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A luz ultravioleta pode ser gerada artificialmente por meio das lâmpadas. Nessas lâmpadas ocorre à descarga da corrente elétrica em uma atmosfera contendo um gás. As moléculas do gás são excitadas, e quando retornam ao seu estado fundamental, emitem energia na forma de radiação eletromagnética. As características da emissão dependem da natureza e pressão do gás. Apresentam grande aplicabilidade no mercado, as lâmpadas a vapor de mercúrio (Hg) e xenônio (Xe) (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Nas lâmpadas de xenônio, o gás se concentra dentro de um invólucro de quartzo, a uma pressão entre 20 e 40atm. Emitem um espectro muito próximo do solar, embora com um segmento de UV muito mais amplo. Com alguns dispositivos de correção se constitui em ótimo simulador solar, , mas que apresenta o inconveniente de apenas irradiar áreas pequenas e de requerer frequentes ajustes (Quadro 3).

As lâmpadas de vapor mercúrio operam com baixa, média e alta pressão. Internamente, se encontra um invólucro de quartzo onde é introduzido o material gasoso que é permeável à radiação com menor comprimento de onda e resistente à pressão que o gás atinge em seu interior. Essa é uma das fontes mais úteis, pois um espectro descontínuo desde os ultravioletas até aos infravermelhos, com picos de 254, 263, 297, 303 e 365nm. O inconveniente é a baixa irradiância entre os picos de emissão nas lâmpadas que operam em baixa pressão (entre 1 e 300atm) (Quadro 3) (NEYENS e BAEYENS, 2003) (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Quadro 3: Comparativo entre lâmpadas de vapor de mercúrio e xenônio.

Tipo de Lâmpada	Pressão de trabalho	Desvantagens
Vapor de mercúrio	1atm ≤ pressão ≤ 300atm	Lâmpadas que operam em baixa pressão apresentam baixa irradiância entre os picos de emissão
Xenônio	20 até 40atm	Lâmpadas irradiam áreas pequenas e necessitam de frequentes ajustes

Fonte: Adaptado. NEYENS e BAEYENS (2003), TEIXEIRA e JARDIM (2004).

A irradiação UV é um requisito essencial para a eficiência do processo. Todavia, as lâmpadas utilizadas têm uma vida útil que depende, por exemplo, do composto que está sendo tratado (alguns podem atacar a lâmpada) e da forma de alimentação do reator. Se a operação ocorrer em batelada (Quadro 4) haverá um aumento no número de vezes que a lâmpada é acionada e desativada. Além disso, deve-se garantir que a intensidade luminosa atenda às exigências do tratamento por meio de seu monitoramento contínuo. Vale destacar, que as lâmpadas mais modernas possuem sistema de medição automático e contínuo onerando ainda mais o custo do tratamento (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Outro aspecto relevante relacionado com o uso de uma fonte artificial de radiação UV, diz respeito ao custo energético, que pode ser calculado mediante a equação 5:

$$\text{Custo energético} = \text{Dose de UV} \times \text{Custo de Energia Elétrica} (0,08\text{kWh}^{-1}) \quad (5)$$

ou seja, quanto maior a dose de UV requerida maior o custo energético, o que inviabiliza o tratamento para altas concentrações do contaminante em função dos fatores econômicos associados às dificuldades para penetração da energia incidente.

Quadro 4: Principais desvantagens do uso de reatores com lâmpadas artificiais x fatores contributivos.

Desvantagem	Fatores relacionados
Vida útil da lâmpada	Alimentação do reator em batelada
	Ataque químico da lâmpada pelo contaminante em tratamento.
Custo energético	Elevação da concentração do contaminante.
	Resistência do contaminante à degradação química.
Condições operacionais	Demandam transporte do efluente até a estação do tratamento
	Demandam aeração do efluente
	Inviáveis para densidades elevadas do contaminante
Risco ambiental das lâmpadas de vapor de mercúrio	O vidro da lâmpada é constituído por 70% de vapor de mercúrio.
	O chumbo presente no vidro excede a concentração de $0,1\text{mg.kg}^{-1}$
	O pó de fósforo que representa 2% da massa total apresenta alumínio, cádmio, chumbo, cobre cromo, manganês, níquel e mercúrio.

Fonte: Adaptado. TEIXEIRA e JARDIM (2004).

As lâmpadas mais utilizadas são as de vapor de mercúrio por apresentarem maior eficiência luminosa e maior tempo de vida útil. A vida útil de uma lâmpada de mercúrio é de 3 a 5 anos, ou um tempo de operação de, aproximadamente, 20.000 horas, sob condições normais de uso (WAKABAYASHI *et al.*, 2007). No entanto, essas lâmpadas pertencem à classe de resíduos perigosos em função dos teores de metais pesados tóxicos extrapolarem

0,1mg.kg⁻¹ conforme estabelecido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (NBR 10.004/04)

A lâmpada de vapor de mercúrio é composta por um tubo selado de vidro com 70% em massa de mercúrio. O interior do tubo é preenchido com gás argônio e vapor de mercúrio. Os terminais da lâmpada são de alumínio ou plástico, enquanto os eletrodos são de tungstênio, níquel, cobre ou ferro. Os metais encontrados na camada branca, normalmente chamada de pó de fósforo (Quadro 4), são capazes de causar danos à saúde humana conforme indicado no Quadro 5 (WAKABAYASHI *et al.*, 2007), (MENDES, 2005).

Quadro 5: Principais efeitos nocivos ocasionados pelos metais encontrados nas lâmpadas de vapor de mercúrio.

Metal pesado	Danos à saúde humana
Alumínio	Osteoporose, Alzhmeir, Parkison e hiperatividade em crianças
Cádmio	Alterações no sistema ósseo, irritações no estomago e câncer nos pulmões
Chumbo	Osteoporose, anemia, danos ao fígado e rins
Cobre	Doenças do coração e Alzheimer
Cromo	Carcinogênico na forma hexavalente
Manganês	Lesões cerebrais, danos aos testículos e impotência sexual
Níquel	Diminuição da função pulmonar, câncer nos pulmões e seios nasais
Mercúrio	Lesões cerebrais, Parkison, danos ao fígado e rins

Fonte: Mendes, 2005 (Adaptado).

Embora todos os metais pesados inclusos na constituição das lâmpadas de vapor de mercúrio apresentem risco para o meio ambiente e saúde humana (Quadro 5), para os fabricantes OSRAM e *European Lighting Companies Federation* (ELC) somente o mercúrio é potencialmente mais perigoso, encontrando-se num estado e composição mais volátil nas condições ambientais (WAKABAYASHI *et al.*, 2007). Um diagnóstico da EPA (2005) colocou esse tipo de lâmpada como a segunda maior fonte de mercúrio em resíduos sólidos urbanos.

Os custos relacionados com a reciclagem e descontaminação do gerador de resíduos são dependentes do volume, distância e serviços específicos selecionados pelos gestores do empreendimento. No Brasil, o custo médio da descontaminação é considerado elevado, ocorrendo ainda acréscimos em função de transporte, embalagem e seguro contra acidentes (WAKABAYASHI *et al.*, 2007).

Outro aspecto desfavorável se refere à exposição dos trabalhadores aos vapores de mercúrios, podendo ocasionar hidrargirismo, levando a neuropatias graves e em longo prazo vida vegetativa e/ou morte (MENDES, 2005).

A aplicação da reciclagem não é suficiente para garantir que os requisitos da Produção Mais Limpa (P+L) sejam atendidos, sendo observadas disfunções ambientais graves. Verificou-se aí, novamente a importância da incorporação de novas tecnologias visando o desenvolvimento sustentável.

5. USO DA RADIAÇÃO SOLAR COMO ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO MAIS LIMPA

A possibilidade do emprego da radiação solar no processo fotocatalítico é uma das características mais atrativas no POA. Infelizmente, não mais que 3-4% do fluxo solar que chega à superfície da Terra é útil para ativar o TiO_2 (para ativação a radiação deve estar entre 380/390nm). Estudos com diferentes configurações de reatores fotocatalíticos, empregando essa fonte de UV, têm sido realizados visando o melhor aproveitamento do fluxo solar (CASSANO E ALFANO, 2000). Os diversos trabalhos realizados na Plataforma Solar de Almeria (PSA) na Espanha (Figura 3) demonstraram a elevada eficiência dos reatores parabólicos concentradores de energia em mineralizar de diversas substâncias orgânicas (MALATO *et al.*, 2007).



Figura 3: Plataforma Solar de Almeria (PSA), Espanha.
Fonte: MALATO *et al.*, 2007.

Os reatores encontrados na PSA são também conhecidos como *Parabolic – Trough Collectors* (PTC) sendo constituídos de parábolas refletoras que convergem à irradiação incidente a tubos de polietileno transparente fixados paralelamente à mesma (Figura 4). O ângulo de inclinação do conjunto de parábolas pode ser ajustado automaticamente, de modo a obter o máximo aproveitamento da radiação solar. Esse sistema tem um motor que permite que os coletores acompanhem a radiação, para que o plano do coletor seja sempre perpendicular aos raios solares. As primeiras aplicações deste tipo de reator foram para a fotodegradação de contaminantes orgânicos em água utilizando a fotocatalise heterogênea com TiO_2 em suspensão (NOGUEIRA *et. al*, 2007).



Figura 4: Reator solar cilíndrico parabólico.
Fonte: MALATO *et al.*, 2007.

O PTC apresenta como desvantagens o aproveitamento somente da radiação direta, perdendo a radiação difusa que não pode ser concentrada em um ponto (eixo focal dos coletores parabólicos), além de seu alto custo e problemas de superaquecimento da amostra (GÁLVEZ.e RODRIGUES, 2003 apud NOGUEIRA *et. al*, 2007).

Outro tipo de reator é o de fluxo laminar, o qual não concentra irradiação solar e baseia-se na irradiação de uma lâmina de solução, contendo o composto-alvo, que passa em fluxo laminar sobre uma placa de vidro (contendo TiO_2 imobilizado) com um ângulo de inclinação geralmente fixo (Figura 5), que depende da latitude local (GERNJAK *et al.*, 2003 apud NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

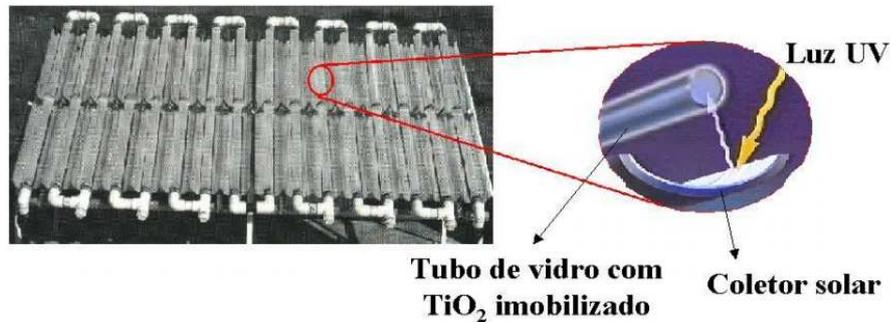


Figura 5: Reator solar de fluxo laminar.

Fonte: MALATO *et al.*, 2007.

O reator de fluxo laminar apresenta vantagens frente ao PTC, como a simplicidade e o baixo custo para aplicação e manutenção. No entanto, necessita de uma grande área de exposição (Figura 6), o que pode restringir seu uso.

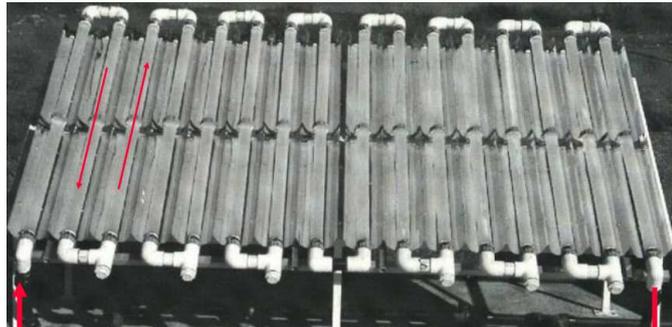


Figura 6: Vista da área de exposição do reator de fluxo laminar.

Fonte: MALATO *et al.*, 2007.

A combinação do PTC ao reator de fluxo laminar resultou no reator Coletor Parabólico Composto (CPC). Os CPCs são provavelmente os reatores solares mais utilizados, pois apresentam a melhor relação óptica para aproveitamento da energia solar. Esses reatores são estáticos com uma superfície refletora complexa ao redor do cilindro reator. Nesta concepção, praticamente toda radiação é aproveitada (direta e difusa). A radiação refletida é distribuída na parte inferior do tubo o que faz com que toda a circunferência seja iluminada (Figura 7) (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

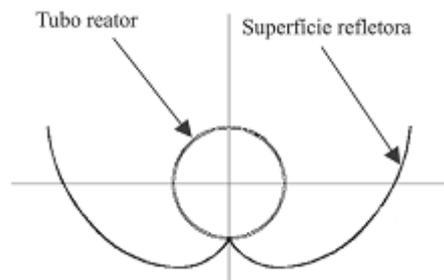


Figura 7: Perfil de reflexão do coletor parabólico composto.
Fonte: NOGUEIRA *et. al.*, 2007.

A aplicação do CPC tem sido cada vez mais difundida para a remoção de pesticidas e surfactantes por meio de POA e sua principal vantagem é a simplicidade análoga à do reator de fluxo laminar, garantindo menor custo de manutenção entre outros (MALATO *et al.*, 2007).

Diversos estudos explicitaram que o tipo de coletor é fundamental em relação ao aproveitamento da UV (Quadro 6) implicando em maior ou menor quantidade de energia disponível. Sendo assim, é importante definir o modelo do fotoreator conforme o contaminante a ser degradado.

A seleção final do coletor demanda estudo quanto às vantagens, desvantagens e a disponibilidade financeira. O Quadro 6 estabelece algumas comparações importantes entre os coletores (fluxo laminar, o parabólico e o parabólico composto) que devem embasar uma tomada de decisão.

Quadro 6: Comparação entre os coletores de fluxo laminar, parabólico e parabólico composto.

Fotoreator	Uso do catalisador	Aproveitamento da radiação UV	Vantagens	Desvantagens
Fluxo laminar	Imobilizado	Fluxo direto	Baixo custo de manutenção e operação	Grande área de exposição e ângulo fixo de inclinação
PTC	Em suspensão	Fluxo difuso	Posição perpendicular aos raios solares	Alto custo e superaquecimento da amostra
CPC	Imobilizado	Fluxo direto e difuso	Baixo custo de manutenção e operação	Custo de implantação mais alto que o fotoreator laminar

Fonte: Adaptado. (NOGUEIRA *et. al.*, 2007)

Além disso, é importante considerar a composição química do efluente a ser tratado. Moraes e colaboradores (2004) conseguiram reduzir aproximadamente 90 e 66% da concentração de Carbono Orgânico Total (COT) de uma solução aquosa de gasolina e efluente de uma refinaria de petróleo, respectivamente com o reator de fluxo laminar. Outros compostos como, vanilina, ácido gálico, ácido cumárico e L-tirosina, também têm sido eficientemente mineralizados utilizando-se esse tipo de equipamento (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

Machado *et al.* (2003) avaliaram o uso do CPC na degradação de efluentes de uma indústria de processamento de batatas. Foi estimado que um reator com uma superfície coletora de 370 m² é capaz de reduzir em 50% a Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 10m³ de efluente/dia. O uso do CPC na mineralização de imidacloprid, methomyl, diuron e formetanato também evidenciou sua versatilidade na degradação de pesticidas atingindo 95% de remoção do COT (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

Rodrigues *et al* (2002) e Teixeira *et al* (2003) identificaram a aplicabilidade do coletor parabólico na degradação de nitrobenzeno, aminosilicone e fenol (NOGUEIRA *et. al.*, 2007). Oliveira *et al.*(2007) conseguiram remover 90% do COT em águas contaminadas por gasolina. O Quadro 7 apresenta alguns exemplos de efluentes passíveis de remoção especificando o tipo de coletor utilizado.

Quadro 7: Efluentes passíveis de degradação com coletor laminar, parabólico e parabólico concentrado.

Contaminante	Fotoreator	Remoção (%)	Referência
Gasolina	Fluxo laminar	90% do COT	Moraes <i>et al.</i> , 2004
Petróleo	Fluxo laminar	66% do COT	Moraes <i>et al.</i> , 2004
Efluente alimentício	CPC	50% da DQO	Machado <i>et al.</i> , 2003
Pesticidas	CPC	95% da COT	NOGUEIRA <i>et. al.</i> , 2007)
Gasolina	PTC	90% do COT	Oliveira <i>et al.</i> (2007)

6. COMPARATIVO ENTRE TRATAMENTOS COM O USO DA RADIAÇÃO SOLAR E RADIAÇÃO ARTIFICIAL

Diversos pesquisadores relataram resultados análogos e/ou superiores em relação à descontaminação de efluentes em processos de irradiação natural em comparação com o uso da irradiação artificial. Vale destacar, que o uso da luz solar implica em uma Produção Mais Limpa (P+L) já que diminui o descarte de lâmpadas de mercúrio, aumentando a eficiência quanto ao uso de energia com benefícios econômicos e ambientais.

Diversos estudos explicitaram as amplas possibilidades quanto à redução de custos operacionais dos POA com a aplicação da irradiação natural mantendo-se padrão igual ou superior em relação à remoção dos compostos recalcitrantes, persistentes e/ou tóxicos (Quadro 8).

Quadro 8: Comparação quanto à degradação de compostos recalcitrantes com uso de irradiação solar e artificial.

Contaminante	Tipo de tratamento	(% de Remoção)		Referência
		UV _{artificial}	UV _{solar}	
Fenóis	Fóton-fenton	95%	95%	Nogueira e Modé, 2002
Herbicidas	Fóton-fenton	100%	100%	Trovo <i>et al.</i> , 2005
Clorofila a	Fotocatálise heterogênea	76%	76%	Cabral, 2010
M. aeruginosa	Fotocatálise heterogênea	89%	89%	Cabral, 2010
C. recalcitrantes	Fotocatálise heterogênea	53%	61%	Pascoal <i>et al.</i> , 2007
Cr (VI)	Fotocatálise heterogênea	52%	62%	Pascoal <i>et al.</i> , 2007

A radiação solar pode ser absorvida por coletores solares, a temperaturas relativamente baixas (inferiores a 100°C). O uso dessa tecnologia, no Brasil, ocorre predominantemente no setor residencial, mas há demanda significativa para aplicações em outros setores, dentre eles, nos Processos Oxidativos Avançados (POA).

O Ministério de Minas e Energia (2007) informa que uma das restrições técnicas à difusão de projetos de aproveitamento de energia solar é a baixa eficiência dos sistemas de conversão de energia, o que torna necessário o uso de grandes áreas para a captação de energia em quantidade suficiente para atender o empreendimento e torná-lo economicamente viável. Todavia, em comparação com a energia hidráulica, que muitas vezes demanda a inundação de grandes áreas, se observa que a limitação de espaço não é tão restritiva ao aproveitamento da energia solar.

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os POA que utilizam radiação UV, tanto os homogêneos como os heterogêneos apresentam grande eficiência na mineralização de compostos recalcitrantes.

O uso de lâmpadas de vapor de mercúrio se constitui em situação de perigo para o homem e meio ambiente. Diversos estudos apontam que no processo de reciclagem os trabalhadores se expõem à grande probabilidade de contaminação, o que pode levar ao desenvolvimento de neuropatias graves.

No Brasil, inúmeras empresas estão inseridas no mercado global, tal situação conduz à revisão de conceitos em relação ao desenvolvimento sustentável. Esse estudo evidenciou que são necessários estímulos governamentais para disseminar o uso da radiação solar, a fim de promover avanços no contexto socioambiental.

A utilização da radiação solar constitui-se uma produção mais limpa implicando no uso racional de recursos naturais, na melhoria da saúde e segurança do trabalho, com produtos e vantagens econômicas, com a redução permanente de custos totais através do uso eficiente de energia. A assertiva encontra fundamentação nas informações do Ministério de Minas e Energia a respeito do nível de insolação no País reforçando a premissa que é possível aperfeiçoar a relação custo *versus* benefício, implicando em avanços em relação ao uso de tecnologias que contribuem para a sustentabilidade do planeta.

Vale destacar que a adoção da produção mais limpa aumenta a competitividade da empresa diminuindo a probabilidade de multas e penalidades em função de danos ambientais, facilitando o acesso a linhas de financiamento e promovendo avanços para empresa, comunidade e meio ambiente, representando avanços ao nível da responsabilidade socioambiental das instituições públicas e privadas.

11. REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: *Classificação de Resíduos*. Rio de Janeiro: p. 71. 2004a.
- AMORIM, C. C.;LEAO, M. M. D. ; MOREIRA, R. F. P. M., Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ATKINS, P. W. e JONES, L., *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Bookman, Porto Alegre, 2001.
- BAHNEMANN, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* v.77 n.5 pp.445-459.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Matriz Energética Nacional. Colaboração: Empresa de Pesquisa Energética Nacional. MME: EPE., 2007.

CABRAL, S.M., Avaliação da remoção de microcystis aeruginosa e microcistina – LR de águas eutrofizadas utilizando fotocatalise heterogênea. Dissertação de mestrado. Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 2010.

CASSANO, A. E., ALFANO, O. M., BRANDI, R. J., Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Conceptos Fundamentales. In: BLESÁ, M. A., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, capítulo 10, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001.

EPA - Environmental Protection Agency. Evaluation of Mercury Emissions from Fluorescent Lamp Crushing: February 2005.

GALINDO, C., JACQUES, P., KALT, A., Photooxidation of the phenylazonaphthol A020 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere* v.45, pp.997-1005, 2001.

GUIMARÃES, J. R., LITTER, M. I., PIZARRO, R., Eliminación de contaminantes por fotocatalise heterogênea. 1. ed. Madrid: Editorial Ciemat, v. 1. , 388 p., 2004.

GUMY, D., GIRALDO, S.A., RENGIFO, J., PULGARIN, C. *Applied. Catalysis B: Environmental.* v. 78, p. 19, 2008.

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *J. Biotechnol.* v. 89 pp.175-184, 2001.

MACHADO, A.E., MIRANDA, J.A., FREITAS, R. F., DUARTE E. T.F.M., FERREIRA, L. F., ALBURQUERQUE, Y.T.D., RUGGIERO, R., SATTLE, C., OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in the effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 155, p. 231 – 241, 2003.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. *Applied Catalysis B: Environmental.* V.37, p. 1-15, 2007.

MENDES, Renné. *Patologia do trabalho*, 2ª Edição, São Paulo, Editora: Atheneu, 2005, Vários Colaboradores.

MOLINARI, R., PALMISANO, L., DRIOLLI, E., Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science* v. 206 n. 1-2 pp. 399-415, 2002.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98: 33-50, 2003

NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. *Química Nova*, v. 27, p. 169, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, D. F. *Chemosphere* 2002, 48, 385, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A.G., SILVA, M. R.A., VILLA, R. D., OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, abr. 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030&lng=pt&nrm=iso>. acessos em: 07/06/2011.

PASCOAL, S.A., LIMA, C.A.P. SOUSA, J. T., LIMA, G. G.C., VIEIRA, F. F. Aplicação de Radiação UV solar e artificial sem Tratamento fotocatalítico de efluentes de Curtume. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5 de outubro 2007. Disponível a partir do <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500006&lng=en&nrm=iso>. acesso em 07 junho de 2011.

OLIVEIRA DF, PEREIRA AC, FIGUEIREDO HCP, CARVALHO DA, SILVA G, Nune s AS, ALVES DS, CARVALHO HWP. Antibacterial activity of plant extracts from Brazilian southeast region. *Fitoterapia* 78: 142-145, 2007.

OSHA. *Occupational Safety e Health Administration*. 2007. Disponível em: <<http://www.osha.gov/SLTC/mercury/index.html>>. Acesso: 17/06/2010.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *applied catalysis B. Environmental*, v. 47, p. 219 – 256, 2004.

PUMA, G. L., YUE, P. L. A Novel Fountain Photocatalytic Reactor: Model Development and Experimental Validation, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2733-2744, 2001.

- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* v.77 pp. 247-255, 2001.
- SELVAM, K., MURUGANANDHAM, M., MUTHUVEL, I. The influence of inorganic oxidants and metals ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chemical Engineering Journal.*, 2006.
- SMAHA, N.; GOBBI, M.F. Implementação de um modelo para simular a eutrofização do Reservatório do Passaúna - Curitiba - PR. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos* 8 (3): 59-69, 2003.
- SOUZA, L.C. Tratabilidade de efluentes provenientes de duas sequências ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 20001
- TEIXEIRA, C.P. E JARDIM, W.F. Caderno Temático volume 03 – Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas; Unicamp, Instituto de Química; Laboratório de Química Ambiental, 2004.
- TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P.P., EMMEL, A., LEAL, E.S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.
- TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P.; *Química. Nova* v. 28, p. 847, 2005.
- WAKABAYASHI, F. T.; BRITO, M. A. G. ; FERREIRA, C. S. Setting the preheating and steady-state operation of electronic ballasts, considering electrodes of hot-cathode fluorescent lamps. *IEEE Transactions on Power Electronics*, New York, v.22, n.3, p. 899-911, 2007.