

## PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO VERDE MALAQUITA: ESTUDO PROSPECTIVO

Juan Manuel Pérez Ramos<sup>1\*</sup>; Cenira Monteiro de Carvalho<sup>2</sup>, Carmem Lúcia de Paiva e Silva<sup>3</sup>,  
Josealdo Tonholo<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, AL, Brasil.

Rec.:01/08/2017. Ace.:31/03/2018

### RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados destacam-se dentre as tecnologias de remediação de águas existentes como as mais amigáveis ao meio ambiente e aos recursos hídricos. Estes processos são muito promissores pela capacidade de produzir radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies oxidantes fortes, capazes de mineralizar a matéria orgânica, a exemplo do Verde Malaquita, usado como modelo de contaminante para desenvolvimento de novas tecnologias de remediação de águas servidas. Com o objetivo de mapear o panorama científico e o tecnológico relativos ao uso de tratamento de águas, foram realizadas buscas de artigos científicos e de patentes nas bases Scielo, Scopus, INPI e Derwent. O estudo demonstrou que o maior número de depósitos de patentes é da China, ficando o Brasil no sexto lugar do ranking. Apesar do alto número de artigos e patentes em tratamento de efluentes, só uma parcela corresponde ao tema em interesse, com destaque de uma patente brasileira para um processo antimicrobiano e 58 artigos que utilizam o Verde Malaquita como modelo em seus estudos.

*Palavras-chave:* Processos Oxidativos Avançados. Fenton. Eletroquímica

### ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES IN THE TREATMENT OF MALACHITE GREEN: PROSPECTIVE STUDY

### ABSTRACT

Advanced Oxidative Processes are ever considered for water remediation uses once its environmentally friendly character. These processes are very promising for the characteristic of producing hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ), an strong oxidizing species, capable of mineralizing organic matter, such as the Malachite Green – generally used as a contaminant model for the development of new wastewater remediation technologies. The aim of this study is the mapping of the scientific and technological scenario related to the use of water treatment. Scielo, Scopus, INPI (Brazilian Patent Office) and Derwent databases were used to obtain scientific papers and patents. The study showed that the largest number of patent deposits by China, with Brazil ranked sixth. Despite the high number of articles and patents in effluent treatment, only a small part corresponds to the topic in interest, with emphasis on a Brazilian patent for an antimicrobial process, and 58 articles that use the Malachite Green as a model in their studies.

*Keywords:* Advanced Oxidative Processes. Fenton. Electrochemistry

Área tecnológica: Tratamento de águas residuais.

\* Autor para correspondência: [juan.ramos@iqb.ufal.br](mailto:juan.ramos@iqb.ufal.br)

## INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO, 2017) revelou recentemente que dois terços da população mundial, pelo menos um mês por ano, sofrem privação no acesso e consumo da água. A disponibilidade dos recursos hídricos é afetada pela qualidade da água, uma vez que a poluição das fontes pode impedir o uso desta. Além disso, o aumento do despejo de esgotos não tratados e as águas residuais tratadas de forma inadequada pela indústria, vem resultar na degradação da qualidade da água em todo o mundo (UNESCO, 2017). Ademais, o desenvolvimento tecnológico/industrial e o crescimento populacional alavancaram, nas últimas décadas, uma crescente interferência do homem no meio ambiente, tanto no que diz respeito à produção e/ou consumo de alimentos como na extração de recursos naturais. Como consequência direta, a quantidade de poluentes e dejetos ambientais gerados tem se tornado cada vez maior, gerando uma preocupação crescente em relação à descontaminação e ao reuso da água, principalmente nas regiões onde a quantidade de água é limitada.

Há algumas décadas a avaliação da dos efluentes in natura ou da água já tratada vindo sendo descrita e recomendada por métodos padrões de várias entidades internacionais como a Organização Internacional de Normalização (ISO), a Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico(OCDE), a Agência de proteção ambiental dos EUA(USEPA), dentre outras organizações de proteção ambiental (VOSYLIENĖ, 2007). Entre os métodos utilizados estão os ensaios ecotoxicológicos que são bem analisados e em muitos países eles são uma ferramenta padrão para caracterizar a qualidade do efluente (POWER e BOUMPHREY, 2004). Vários bioensaios de toxicidade aguda ou crônica vêm sendo empregados para o monitoramento e avaliação da qualidade da água. Neles são usadas diferentes espécies de organismos, com destaque para as sementes de vegetais, onde é avaliado o índice de germinação e o crescimento da radícula; algas, para a análise da inibição de crescimento celular e microcrustáceos, peixes e minhocas, na averiguação da mortalidade (MAGALHÃES e FERRÃO-FILHO, 2008; OECD, 2006; USEPA, 1996). A utilização destes ensaios prevê a utilização da água em situações nobres, a exemplo da indústria da piscicultura em cativeiro, desenvolvida visando ampliar a produção de pescado, no entanto. Esta é uma atividade bastante impactante em função várias substâncias químicas que são utilizadas para o controle de parasitas e outras doenças que podem acometer os criadouros. Vários destes substratos podem acumular nos corpos receptores, afetando o ecossistema e a rede hídrica (HUSSAR et al., 2005).

O tratamento convencional ou biológico já não é considerado tão eficiente no tratamento de efluentes, induzindo pesquisas em busca de soluções técnicas que garantam a qualidade dos efluentes para o reuso, dentro de preceitos éticos e legais. Assim, de acordo com Huang et al. (1993), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma boa alternativa para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos. Dessa forma, são considerados uma estratégia eficaz do ponto de vista técnico, econômico e ambiental para a degradação de poluentes em águas residuais e efluentes industriais, desenvolvendo novos materiais catalíticos de baixo custo (TAVECHIO et al, 2009).

Os POAs mesmos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono e água, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, como o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), com grande relevância científica e industrial. As formas de geração desse radical são diversas, como a utilização de processos eletroquímicos de oxidação avançada capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (DZIEWINSKIA et al., 1998). Neste processo o elétron é o

principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos. A reação Fenton baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse.

Em particular, nesta reação, os radicais são gerados através de uma simples reação redox, na qual íons  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  e a água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é reduzida a um íon hidroxila e um radical hidroxila, conforme mostrado na equação 1 e 2 (JIMÉNEZ et al., 2017)

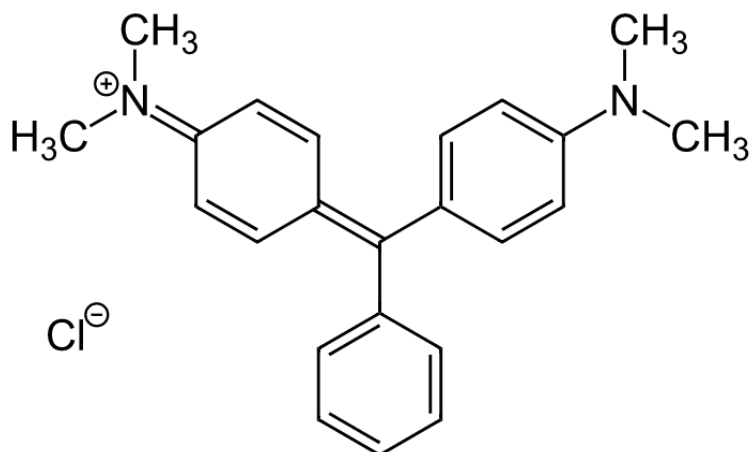


A eficiência dessa reação pode ser aumentada através do emprego de radiação UV e a produção do reagente  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser feita por *via* eletroquímica, no primeiro caso, a reação passa a ser denominada de foto-Fenton e no segundo, de eletro-Fenton. Em alguns casos, este último sistema é foto assistido e a técnica passa a ser denominada de foto-eletro-Fenton. A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ainda ser catalisada pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$  ou outros cátions, e quando isso ocorre, a reação é tida como tipo-Fenton ou Fenton-like (BRILLAS et al., 2015; HAMEED, 2008; JIMÉNEZ et al., 2017).

As técnicas de tratamento de efluentes oriundos da piscicultura dependem da composição e do volume do efluente gerado que, por sua vez depende do tipo de sistema de criação empregado. As fezes excretadas pela população de peixes é uma das principais fontes de resíduos orgânicos dos sistemas aquáticos. Entre 25 a 30% do alimento fornecido permanece no sistema como resíduos de digestão (HUSSAR et al., 2005; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os principais impactos ambientais causados pela aquicultura, além do conflito pelo uso do corpo de água, são a destruição de ecossistemas, conversão de terras agrícolas em viveiros, sedimentação, obstrução dos corpos de água, poluição decorrente da descarga de efluentes de viveiros no meio natural, salinização do solo, disseminação de doenças para as populações nativas, efeitos negativos na biodiversidade pelo escape de espécies alóctones, ou seja, estranhas ao ambiente, poluição por resíduos químicos empregados ao longo do cultivo, entre outros (GULKAYA et al., 2006). Depois que um corpo de água sofreu eutrofização, pode custar muito mais reverter o dano do que prevenir sua contaminação.

O Verde Malaquita (Figura 1) é uma dimetilnilina, que já foi muito usada como corante na indústria têxtil, mas também atua como antisséptico tópico amplamente para tratar parasitas, infecções por fungos, e infecções por bactérias em peixes (CUIPING et al., 2013). No caso do uso em aquicultura, o material orgânico proveniente da adição de fertilizantes, excreção e restos de ração não consumidos pelos peixes, deposita-se no fundo dos tanques onde se adota a circulação intermitente na maioria de processos, encontram-se no efluente, o qual é geralmente disposto em um corpo receptor sem nenhum tipo de tratamento (HUSSAR et al., 2005).

**Figura 1** - Fórmula estrutural do Verde Malaquita

Fonte: Autores (2017).

No contexto da remediação de águas servidas em indústria da piscicultura utilizando uma solução contendo Verde Malaquita como agente antimicrobiano e antiparasitário, o presente trabalho teve como objetivo obter um panorama geral sobre as tecnologias de remediação de águas servidas por POAs, através da busca em artigos científicos e patentes relacionados a esta temática nos últimos dez anos. Ao mesmo tempo, a prospecção tecnológica contribui com a identificação de gargalos ainda existentes, que busquem contribuir com o avanço tecnológico no setor.

## METODOLOGIA

Foram realizadas buscas em bases de dados de patentes nacional e internacional para traçar o panorama tecnológico referente ao escopo desse trabalho. A base nacional utilizada foi a do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e a base internacional foi a *Derwent Innovations Index* da Thomson Reuters Scientific (DERWENT), sendo esta acessada através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), com utilização da Rede CAFe.

Para o levantamento em bases científicas, foram realizadas buscas de artigos relacionados ao tema nas bases de dados internacional Scopus e em âmbito nacional, na base Scielo. As palavras chave utilizadas para as buscas descritas são apresentadas na Tabela 1, onde estão especificados os termos utilizados em português, inglês e espanhol, com uso das truncagens necessárias.

### Quadro 1 - eliminado

Os operadores booleanos “and”, “\*” e “or”, que definem ao sistema de busca como a combinação entre os termos ou expressões de uma pesquisa, foram utilizados para limitar as buscas aos termos usados conjuntamente e para incluir os termos equivalentes, respectivamente, sempre atentos aos verbetes em português, inglês e em espanhol. Todas as buscas nas bases de patentes foram realizadas no campo de pesquisa avançada, com a seleção da opção de busca no resumo e considerando apenas os documentos encontrados referentes aos últimos dez anos. As buscas foram realizadas no período de 23/06/2017 à 09/07/2017 e as datas de depósitos foram selecionadas no

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.

período de 01/01/2007 à 30/06/2017. Os mesmos critérios foram considerados para as buscas de artigos científicos, que foram realizadas no dia de 07/07/2017. Com base nos dados coletados, foram realizadas análises relativas ao número de patentes depositadas por ano, aos países de origem das patentes depositadas e uma avaliação comparativa em termos de produção tecnológica e científica referentes ao tema.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A busca nas bases do INPI, Derwent, Scielo e Scopus, utilizando as palavras chave definidas na metodologia citada, resultaram nas recuperações contantes da Tabela 1 que mostra o número de patentes e artigos científicos.

**Tabela 1** - Número de documentos de patentes e artigos recuperados nas bases do INPI, Derwent, Scielo e Scopus.

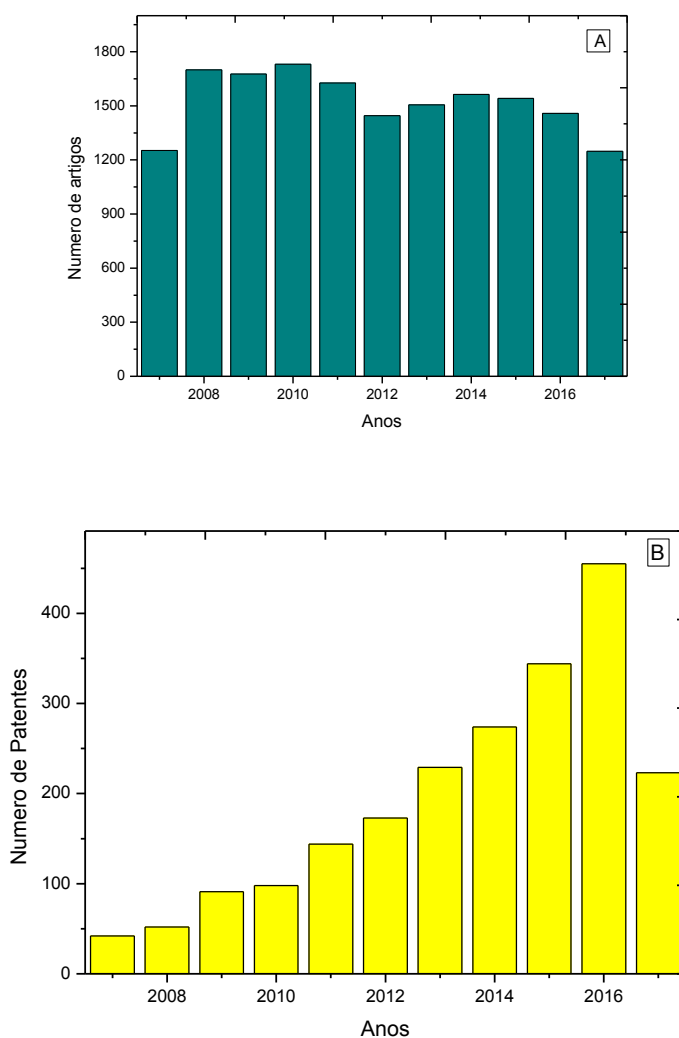
Palavras-chaves	INPI	Derwent	Scielo	Scopus
Fenton	17	2031	194	10229
Advanced oxidat* processes	1	99	29	6517
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation)	0	12732	319	53
((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton	18	6	10	413
((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton and (efflue* or efluen* or esgoto or sewage or alcantarill*)	0	1	4	221
((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton and (tratam* or treat* or remediation) and ((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton	9	4	8	152
((dimen* and stable and anode) or (anodo and esta* and dimens*)) and ((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton	3	0	0	1
((verde and malaq*) or (malac* and green)) and (tratam* or treat* or remediation proces*) and ((oxidativo and avan* or advanced) or (oxidat* and process)) and fenton	1	0	1	4
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and ((verde and malaq*) or (malac* and green))	0	21	2	110
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation) and (malac* or malaq*)	0	8	1	53
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation) and (efflue* or efluen* or esgoto or sewage or alcantarill*)	9	732	30	2317
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation) and (efflue* or efluen* or esgoto or sewage or alcantarill*) and (malac* or malaq*)	0	0	0	58

Fonte: Autores (2017).

De acordo com as pesquisas de dados foi possível observar um maior número de artigos e patentes na área de processos oxidativos avançados quando as palavras chave utilizadas na pesquisa foram “Advanced oxidat\* processes”, “Fenton” e “electroc\*”. Os dados obtidos forneceram informações interessantes acerca da relevância tecnológica e científica desses processos para o tratamento de águas e resíduos.

É possível notar um número expressivo de artigos e patentes depositadas relacionados, principalmente ao termo “Fenton”, com 2031 registros encontrados na base de patentes Derwent e 10229 documentos na base de dados Scopus. A inserção do termo “tratam\* *or* treat\* *or* remediation” junto com “eletroquímica *or* electroch\*” na busca possibilitou refinar os resultados, que indicam o desenvolvimento de tecnologias e pesquisas científicas acerca de remediação e eletrodos relacionados aos processos oxidativos avançados ou a referida reação, sendo recuperados 732 documentos de patentes na base Derwent e 2317 artigos na base de dados Scopus. Um fator interessante de ser observado é a tendência constante no número de artigos relacionados na base de dados Scopus e Scielo e um comportamento crescente de patentes nas bases do INPI e do Derwent conforme ilustrado na Figura 2. Tal comportamento pode indicar uma expectativa de mercado para as novas tecnologias que estão sendo desenvolvidas neste campo.

**Figura 2-** Distribuição dos (A) artigos e (B) patentes ao longo dos últimos dez anos.

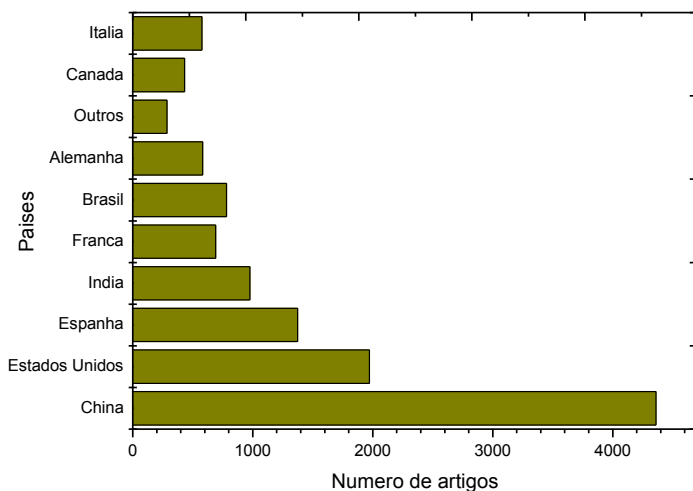


Fonte: Autores (2017).

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.

A análise dos dados encontrados no site da base de *Scielo* e *Scopus* demonstrou que os processos oxidativos avançados tem um aspecto de alta relevância no campo de pesquisa científica em países como China que possui mais de 4000 publicações nos últimos dez anos, seguido de Estados Unidos e Espanha com 1950 e 1596 respectivamente e apenas 782 artigos de origem brasileira descritos no Figura 3.

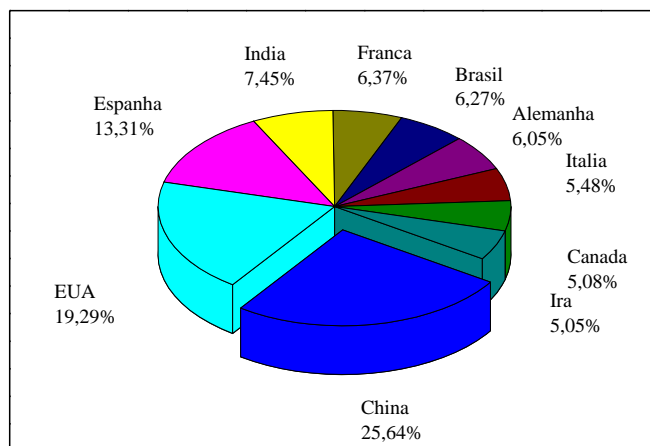
**Figura 3** - Países com maior número de publicações na área de tratamento de efluentes.



Fonte: Autores (2017).

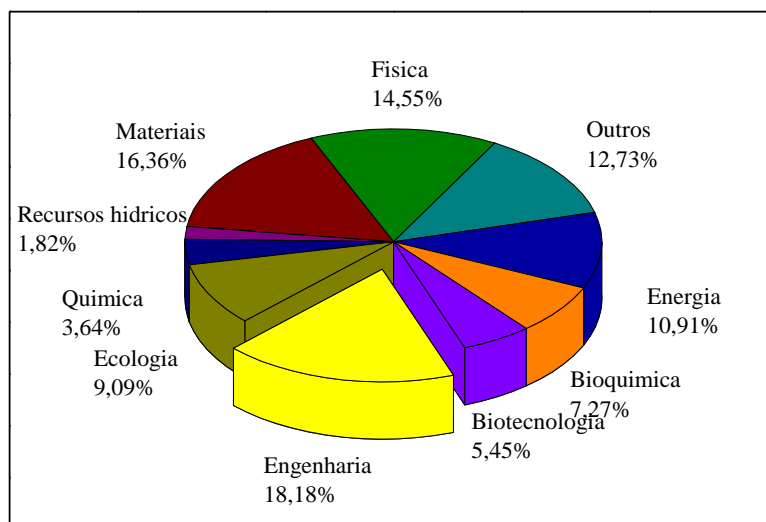
A busca por patentes na base *Derwent* permitiu a recuperação de 12732 depósitos relacionados com (eletrouimica or electroch\* or electron\*) and (tratam\* or treat\* or remediat\*) no período. Na distribuição internacional dos depositantes, destacam-se as participações de China, Estados Unidos, Espanha, Índia, França e Brasil, respectivamente com 25,64%, 19,29%, 13,31%, 7,45%, 6,37% e 6,27% dos depósitos, conforme apresentado na Figura 4. Estas patentes são depositadas nas diferentes áreas de conhecimento onde o 18,18% são referentes a área de Engenharia e 16,36% na área de Materiais, já a química contribui para estes dados sendo detentora de 3,64% do total de patentes apresentado no Figura 5.

**Figura 4** - Países com maior número de patentes na área dos POAs.



Fonte: Autores (2017).

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.

**Figura 5** - Áreas de depósitos de patentes

Fonte: Autores (2017).

Um fator interessante de ser observado é que apesar do alto número de artigos e patentes retornados nas pesquisas, apenas uma pequena parcela corresponde ao objeto de interesse. De modo restritivo, uma única recuperação foi realizada usando o verbete “((verde *and* malaq\*) *or* (malac\* *and* green)) *and* (tratam\* *or* treat\* *or* remediation proces\*) *and* ((oxidativo *and* avan\* *or* advanced) *or* (oxidative *and* process)) *and* Fenton”, numa patente relacionada a Fenton ativado por luz e destinado a redução de bactérias e fungos. De outro lado, foram recuperados 58 artigos que demonstram uma relação com o uso de tratamento eletroquímico ou Fenton na mineralização do Verde Malaquita.

Dentro os trabalhos verificados na Tabela 2, pode-se citar o estudo de Gole e colaboradores (2017), o qual aplicou técnicas de oxidação combinada com base em diferentes irradiações aplicando sonofotocatálise resultado em taxas de remoção próximas a 86% para Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) e 99.5% para remoção de cor. O estudo de Elhalil e colaboradores (2016) avaliou o efeito de quatro fatores na otimização do processo oxidativo variando as concentrações de Peróxido de Hidrogênio e Ferro e outras variáveis como temperatura, alcançando uma remoção de cor próxima a 96%. Por outro lado, os estudos voltados a processos eletroquímicos concentraram-se no emprego de eletrodos de sacrifício em tratamentos por eletrocoagulação e eletro-oxidação conforme Brillas e colaboradores (2015), onde revelam uma modesta capacidade de remoção no caso estudado com resultados superiores a 90% e acoplamento de técnicas que permitem que seja um processo mais limpo com o meio ambiente.

A inserção do termo “proces\* *and* oxidativo *and* avan\* *or* advanced *and* oxidative\* *and* process *and* fenton\*” possibilitou refinar os resultados, que indicaram o desenvolvimento de tecnologias e pesquisas científicas com 18 documentos de patentes na base do INPI que abordaram o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil e de petróleo onde acoplam diferentes metodologias depositadas na maioria pela Universidade de São Paulo (USP), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) que envolveram um eletrodo de aço carbono (eletrodo de sacrifício) para o processo de tratamento de efluentes industriais juntamente com o método eletro-Fenton trabalhando em conjunto com corporações líderes do setor químico como Bfclay Especialidades LTDA empresa nacional e Solvay GmbH, que atuam na área da química ambiental.

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.



**Tabela 2** – Principais publicações contendo Verde Malaquita na área de processos oxidativos avançados.

Objetivo de Estudo	Técnica	Condições Experimentais	Referência
Tratamento de corante Verde Malaquita usando técnicas de oxidação combinada com base em diferentes irradiações	Sono-Fotocatalise	Um banho ultra-sônico (potência máxima: 120W e frequência: 20kHz) com três transdutores e lâmpada UV.	GOLE e ALHAT, 2017
Desenho experimental fatorial para a otimização da degradação catalítica do corante Verde Malaquita em solução aquosa.	Fenton	Avaliar o efeito de quatro fatores na otimização do processo oxidativo: Concentração de VM, Fe <sup>2+</sup> , concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e temperatura.	ELHALIL et al., 2016
Uso de um cátodo de carbono-difusão de óxido de ferro para a mineralização do Verde Malaquita	Electro-Fenton e UVA photoelectro-Fenton	Cátodo de feltro de carbono revestido com óxidos de ferro – Eletrodeposição de Fe <sup>3+</sup>	GARCÍA et al., 2016
Comparação das eficiências de sais em Fe <sup>+3</sup> e Fe <sup>+2</sup> na degradação de Verde Malaquita	Foto-Fenton	Otimização a concentração de reagentes e o pH para atingir a maior degradação de MG com as menores quantidades de reagentes.	FUENTEALBA et al., 2016
Comparação de oxidação anódica, Eletro-Fenton e Photoelectro-Fenton com Pt ou ânodo de diamante dopado com boro (BDD) para mineralizar o VM	Eletroquímica	Intensidade de corrente de 32 mA/cm <sup>-2</sup> , pH fortemente ácido (pH = 3) e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como eletrólito de suporte.	BRILLAS et al., 2015
O efeito catalisador do complexo [Fe(III)-salen]Cl sobre a descoloração e degradação do Verde Malaquita	Fenton	pH ácido, Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35% m/m) mudando a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	CUIPING et al., 2013
Estudo cinético e termodinâmico sobre a degradação do Verde Malaquita	Fenton-Like	Avaliação de parâmetros como o pH da solução, concentrações iniciais de Fe <sup>3+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e corante, temperatura e eletrólitos adicionados (Cl <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) sobre a oxidação do corante.	HASHEMIAN, 2013
Degradação de Verde Malaquita em reator catalítico fotoeletroquímico de tanque duplo	Foto-eletroquímica	Utilizou-se um eletrodo de película TiO <sub>2</sub> /Ti, e grafite como cátodo e um eletrodo de calomelano saturado como o eletrodo de referência.	DIAOA et al., 2013
Fotodegradação de Verde Malaquita usando luz UV-vis a partir de duas lâmpadas de descarga sem eletrodo com micro-ondas; rotas dominantes e mecanismo	Fotodegradação	Aumento de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> usando luz UV-vis a partir de duas lâmpadas de descarga sem eletrodo com microondas (MPEDL-2)	JU, et al., 2013

Fonte: Autores (2017).

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.

Por outro lado, considerando o termo “(eletroquímica *or* electroch\* *or* electroq\*) and (tratam\* *or* treat\* *or* remediation) and (efflue\* *or* efluen\* *or* esgoto *or* sewage *or* alcantarill\*)” a pesquisa revelou 732 patentes que envolveram a remediação de águas a nível industrial combinando diferentes técnicas físico-químicas de baixo custo, na sua maioria produzidas pela Universidade de Zhejiang Shuren, China.

## CONCLUSÃO

A avaliação dos documentos de depósitos de patente e dos artigos científicos publicados, indica um grande interesse em relação aos processos oxidativos avançados e, especificamente, à reação de Fenton e eletroquímica como tecnologia para o tratamento de efluentes. Há destaque na recuperação de trabalhos científicos com uso da tecnologia eletroquímica na remediação de águas contaminadas ou efluentes, independente da presença ou não do Verde Malaquita. De outro lado, o número de patentes produzidas por inventores brasileiros voltados a remediação de águas residuárias ainda é pequeno quando comparado com trabalhos produzidos em outros países, tais como China e Estados Unidos. Prevalece nas patentes o uso das tecnologias eletroquímica clássicas em relação aos processos oxidativos avançados tipo Fenton.

A busca pelas diferentes tecnologias de tratamento (POAs e eletroquímicas) revelou as limitações de processos de tratamento dos efluentes contaminados com Verde Malaquita, mesmo sendo este um modelo de contaminante. Esta limitação de tecnologias pode coibir o uso industrial do substrato como corante na indústria têxtil, mas também como antisséptico tópico para tratar parasitas, infecções por fungos, e infecções por bactérias em peixes. Tanto as patentes recuperadas quanto os artigos apontam para a necessidade de se ter visão mais clara sobre os intermediários da degradação do Verde Malaquita e a necessidade de estudos de ecotoxicidade após o tratamento, para que possam ser jogados a os diferentes corpos receptores.

## PERSPECTIVAS

Os métodos eletroquímicos e POAs já tem uma base científica bastante sedimentada, mas as tecnologias disponíveis para uso industrial ainda é limitado, conforme demonstrado no escasso número de patentes. Neste contexto, o estudo dos POAs, como uma alternativa eficiente na degradação de poluentes presentes em efluentes e águas residuais, tem se obtido uma área de extensa investigação mediante a degradação de diferentes químicos como o Verde Malaquita, que serve ainda de modelo para desenvolvimento de novas tecnologias. Assim, torna-se interessante refinar os fundamentos e condições de uso no âmbito laboratorial para promover a aplicação desses processos na Indústria Química, atingindo os níveis de qualidade água que a legislação brasileira e internacional obriga.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos financiamentos recebidos da OEA, CAPES, CNPq, PNPd, FINEP e FAPEAL.

## REFERÊNCIAS

BRILLAS, E.; A.MARTÍNEZ-HUITLEB, C. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Barcelona, Spain, v. 166-167, p. 603-643, May 2015.

BRILLAS, E.; EL-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; PEREZ, L.; GARRIDO, J. A.; SIRÉS, I. Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye. **Electrochimica Acta**, Barcelona, Spain, v. 182, p. 247-256, September 2015.

CAPES. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. PORTAL PERIÓDICOS, (2017). Disponível em: Acessado em: 27 de Junho de 2016.

CUIPING, B.; WENSHENG, X.; DEXIN, F.; MO, X.; DONG, G.; ZHONGXUE, G.; YANSHUI, Z. Efficient decolorization of Malachite Green in the Fenton reaction catalyzed by [Fe(III)-salen]Cl complex. **Chemical Engineering Journal**, Qingdao, PR China, v. 215-216, p. 227-234, November 2013.

DERWENT INNOVATIONS INDEX, (2017). Disponível em: <[http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW\\_GeneralSearch\\_input.do?product=DIIDW&search\\_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIiucG&preferencesSaved=>](http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW_GeneralSearch_input.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIiucG&preferencesSaved=>) Acessado em: 27 de junho de 2017.

DIAOA, Z.; LI, M.; ZENGA, F.; SONGA, LIN.; QIUB, R. Degradation pathway of malachite green in a novel dual-tank photoelectrochemical catalytic reactor. **Journal of Hazardous Materials**, Guangzhou, PR China, v. 260, p. 585-592, June 2013.

DZIEWINSKIA, J.; MARCZAKA, S.; NUTTALL, E.; PURDY, G.; SMITHA, W.; TAYLOR, J.; ZHOU, C. Developing and testing electrochemical methods for treating metal salts, cyanides and organic compounds in waste streams. **Waste Management**, v. 18, n. 4, p. 257-263, July 1998.

ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHIOUBI, F.Z.; FARNANE, M.; SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. **Water Resources and Industry**, Khouribga, Morocco, v. 15, p. 41-48, July 2016.

FUENTEALBA, D.; VANEGAS, C.; MORALES, M.; WAISSBLUTH, O. Comparing Photo-Fenton Degradation of Malachite Green Using FeII and FeIII Salts Under UVA Light Irradiation. **J. Braz. Chem. Soc**, Santiago, Chile, v. 27, n. 2, p. 341-348, Outubro 2016.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, O; BAÑUELOS, J.A.; EL-GHENYMY A.; GODINEZ, L.A.; BRILLAS, E.; RODRIGUEZ-VALADEZ F.J. Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Querétaro, Mexico, v. 767, p. 40-48, January 2016.

GOLE, V. L.; ALHAT, A. Treatment of malachite green dye using combined oxidation techniques based on different irradiation. **Korean J. Chem. Eng**, v. 34, n. 5, p. 1393-1399, February 2017. ISSN 1975-7220/0256-1115.

GULKAYA, İ.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Ankara, Turkey, v. 136, n. 3, p. 763-769, August 2006.

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.

HAMEED, B. H. Degradation of Malachite Green in Aqueous Solution by Fenton Process. **Journal of hazardous materials**, Malaysia, v. 164, n. 2-3, p. 468-472, September 2008.

HASHEMIAN, S. Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study. **Journal of Chemistry**, Yazd, Iran, v. 1, p. 1-7, June 2013.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, Newark, v. 13, p. 361-377, 1993.

HUSSAR, G. J.; PARADELA, L.A.; JONAS, C.T.; ROGRIGUES, P.J. Tratamento Da Água De Escoamento De Tanque De Piscicultura Através De Leitões Cultivados De Vazão Subsuperficial: Análise Da Qualidade Física E Química. **Eng. ambient**, Espírito Santo do Pinhal, v. 2, n. 1, p. 46-59, Dez 2005.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial, (2017). Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acessado em: 27 de Junho de 2017

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. State of the Art of Produced Water Treatment. **Water Treatment, Chemosphere**, Barcelona, Spain, v. 192, p. 186-208, October 2017.

JU, Y.; QIAO, J.; PENG, X.; XU, Z.; FANG, J.; YANG, S.; SUN, C. Photodegradation of malachite green using UV-vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL-2): Further investigation on products, dominant routes and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Guangzhou, PR China, v. 221, p. 353-362, June 2013.

MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO FILHO, A.S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, 12(3) 355-381, 2008.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. 208 OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS. Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. 21p. 2006.

POWER, E.A.; BOUMPHREY, R.S. Ecotoxicology, International Trends in Bioassay Use for **Effluent Management**, 13, 377-398, 2004

SCIELO. 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.org/php/index.php>>. Acesso em: 28 Junho 2017.

SCOPUS. 2017. Disponível em: <<https://www.scopus.com/home.uri>>. Acesso em: 29 Junho 2017

TAVECHIO, W. L. G.; GUIDELLI, G.; PORTZ, L. Alternativas para a prevenção eo controle de patógenos em piscicultura. **B. Inst. Pesca**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 335-341, Agosto 2009.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, Campinas, Agosto 2004. 1-83.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Águas residuais o recurso inexplorado. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>. Acesso em março de 2018.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. 6p. 1996.

VOSYLIENĖ, M.Z. Review of the methods for acute and chronic toxicity assessment of single substances, effluents and industrial waters. **Acta Zoologica Lituanica**, 2007, Vol. 17, Num. 1,3-15.

RAMOS, J.M.P. et al.. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.