

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE MACHADO

POTENCIALIDADES DA APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS EM DIFERENTES ESCALAS OPERACIONAIS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

SÃO CARLOS – SP

2020

FELIPE MACHADO

POTENCIALIDADES DA APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS EM DIFERENTES ESCALAS OPERACIONAIS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos – *campus* São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo (DEQ/UFSCar)

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira (PQI/USP)

SÃO CARLOS – SP

2020

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo (DEQ/UFSCar)

Convidado: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira (PQI/USP)

Professor da Disciplina: Prof. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro (DEQ/UFSCar)

Trabalho de Graduação apresentado no dia 15 de dezembro de 2020 perante à banca examinadora.

AGRADECIMENTO

Agradeço, primeiramente, aos meus familiares que me apoiaram e me incentivaram durante todo o curso de graduação em Engenharia Química.

Aos professores Xaman Korai, Maria Célia, Pedro Feliú, Ieda Maria, Cláudio Gabriel, Veruska, Vivian, Andrea, Silmar, Melânia e Sharline da Universidade Federal da Paraíba, onde tive a oportunidade de realizar grande parte da minha graduação em Engenharia Química, pelos seus preciosos ensinamentos que contribuíram de alguma forma para a construção deste trabalho.

A todos os professores do DEQ/UFSCar, em especial ao prof. João Batista pelos seus ensinamentos sobre reatores químicos e ao prof. Felipe Furlan pela sua orientação nas disciplinas de Desenvolvimento de Processos Químicos 1 e 2 e de Estágio Supervisionado.

Ao prof. Ary Maia (DQ/UFPB) pela orientação durante minha primeira iniciação científica, 2015-2016, na Universidade Federal da Paraíba como bolsista do Programa Jovens Talentos para a Ciência da CAPES, onde tive a oportunidade de conhecer mais sobre os processos oxidativos avançados, em especial a fotocatalise .

À Ieda Lúcia (DQ/UFSCar) pela sua orientação durante a minha segunda iniciação científica (2019-2020/FAPESP) e pelos seus inestimáveis ensinamentos acerca dos materiais luminescentes e de química inorgânica.

Ao prof. Luís Augusto e ao prof. Antonio Carlos por aceitar serem orientadores deste trabalho e pelas suas valiosas contribuições para o seu aperfeiçoamento.

Por último, mas não menos importante, aos meus amigos Pricila, Laênia, Williane, Jaislan, Douglas, Iara, Priscila e Fábio, que tive a oportunidade de conhecê-los durante a minha trajetória pelo curso de Engenharia Química na UFPB e na UFSCar.

RESUMO

A poluição dos recursos hídricos, provocada em grande parte pelo descarte inadequado de efluentes, é atualmente um dos grandes problemas que a comunidade global e científica tenta mitigar. Além disso, os processos de tratamento de efluentes convencionais apresentam baixa eficiência de degradação de uma variedade de componentes recalcitrantes e tóxicos que continuam presentes após o seu tratamento, aumentando assim a magnitude do problema. Como alternativa a essa problemática, surgem os processos oxidativos avançados (POAs) que utilizam espécies com elevado poder de oxidação, como o radical hidroxila, para degradar e mineralizar grande variedade de compostos orgânicos refratários aos tratamentos biológicos. Dentre os principais POAs estudados pela comunidade científica, têm destaque os processos Fenton e foto-Fenton devido à sua simplicidade. O presente trabalho tem como finalidade avaliar as potencialidades do processo Fenton e foto-Fenton no tratamento de água residuárias em diferentes escalas operacionais a partir de trabalhos acadêmicos, livros, arquivos disponíveis na internet e artigos científicos renomados e revisados por pares, disponíveis nas bases de dados *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, *Scielo*, *Google Scholar* e Periódicos Capes. Com os materiais selecionados realizou-se uma breve descrição acerca das águas residuárias, dos tratamentos de efluentes, dos POAs e dos processos Fenton e foto-Fenton, além da relação entre POAs e o tratamento de águas residuárias. Essa revisão também, identifica e analisa os principais reatores químicos e fotoquímicos e os principais parâmetros envolvidos nesses processos e, por fim, ilustra com alguns exemplos o uso desses processos oxidativos em escala piloto e real. Com o presente trabalho foi possível constatar que o processo Fenton já é uma realidade no tratamento de efluentes em escala real e que os custos com os reagentes são os principais gargalos do processo para o aumento de escala.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados. Fenton. foto-Fenton. foto-Fenton solar. tratamento de água residuárias.

ABSTRACT

Pollution of water resources, caused in large part by inadequate effluent disposal, is currently one of the major problems that the global and scientific community has been trying to mitigate. In addition, conventional wastewater treatment processes have low degradation efficiency for a variety of recalcitrant and toxic components that remain present after their treatment, thus increasing the magnitude of the problem. As an alternative to this problem, advanced oxidative processes (AOPs) appear that use species with high oxidation power, such as the hydroxyl radical, to degrade and mineralize a wide variety of organic compounds refractory to biological treatments. Among the main AOPs studied by the scientific community, the Fenton and photo-Fenton processes stand out due to their simplicity. This work aims to evaluate the potential of the Fenton and photo-Fenton process in the treatment of wastewater at different operational scales from academic works, books, files available on the internet and renowned and peer-reviewed scientific articles available in the databases Web of Science, Scopus, Science Direct, Scielo, Google Scholar and Capes Journals. With the selected materials, a brief description was made about wastewater, wastewater treatment, AOPs and the Fenton and photo-Fenton processes, in addition to the relationship between AOPs and wastewater treatment. This review also identifies and analyzes the main chemical and photochemical reactors and the main parameters involved in these processes and, finally, illustrates with some examples the use of these oxidative processes on pilot and real scales. With the present work it was possible to verify that the Fenton process is already a reality in the treatment of effluents in full scale and that the costs with the reagents are the main bottlenecks of the process for scaling up.

Keywords: advanced oxidative processes. Fenton. photo-Fenton. solar photo-Fenton. wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Elementos de uma estação de tratamento de efluentes.	18
Figura 2	– Algumas tecnologias utilizadas no tratamento de efluentes.	19
Figura 3	– Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.	22
Figura 4	– Classificação do POAs em processos homogêneos e heterogêneos.	22
Figura 5	– Produção de artigos científicos sobre POAs entre os anos de 2000 – setembro/2020.	23
Figura 6	– Os cinco maiores países com produção de artigos científicos sobre POAs entre os anos de 2000 – setembro /2020.	24
Figura 7	– Produção de artigos científicos sobre os processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro /2020.	25
Figura 8	– Os cinco maiores países com produção de artigos científicos sobre os processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro/2020.	25
Figura 9	– Mapa de co-ocorrência das palavras-chave dos artigos sobre Fenton e foto-Fenton na base de dados Web of Science.	26
Figura 10	– Esquema de um reator: (a) batelada e (b) CSTR.	33
Figura 11	– Esquema de um reator de leito fluidizado.	34
Figura 12	– Esquema de um reator tipo coluna de bolhas.	35
Figura 13	– Esquema de um reator fotoquímico tubular.	45
Figura 14	– Esquema simplificado de um reator fotoquímico tubular anular.	45
Figura 15	– Esquema de um <i>Falling Film Reactor</i> com lâmpada UV.	46
Figura 16	– Esquema de um <i>Falling Film Reactor</i> para aplicação fotoquímica solar.	46
Figura 17	– Reatores <i>Parabolic-Trough Collectors</i> .	47
Figura 18	– Reator <i>Compound Parabolic Concentrator</i> .	48
Figura 19	– Perfil da radiação dos coletores de um reator: (a) PTC e (b) CPC.	49
Figura 20	– Esquema de um reator <i>raceway pond</i>	49
Figura 21	– Complexos de Fe ³⁺ em solução aquosa.	69
Figura 22	– Produção de artigos científicos sobre plantas em escala piloto para os processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro/2020.	80
Figura 23	– Os cinco maiores países com produção de artigos científicos sobre processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro/2020.	81
Figura 24	– Mapa de co-ocorrência das palavras-chave dos artigos sobre plantas piloto para os processos Fenton e foto-Fenton na base de dados <i>Web of Science</i> .	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Alguns estudos sobre o processo Fenton homogêneo em diferentes reatores químicos.	36
Tabela 2	– Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos com irradiação UV.	51
Tabela 3	– Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos solares.	56
Tabela 4	– Vantagens e limitações dos reatores químicos e fotoquímicos	64
Tabela 5	– Desafios para o aumento de escala dos reatores químicos e fotoquímicos.	67

LISTA DE SIGLAS

COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CIEMAT	<i>Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CPC	<i>Compound Parabolic Concentrator</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FFR	<i>Falling Film Reactor</i>
INPE	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
PTC	<i>Parabolic-Trough Collectors</i>
POAs	Processos Oxidativos Avançados
c-POAS	Processos Oxidativos Avançados Catalíticos
e-POAS	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos
f-POAS	Processos Oxidativos Avançados Físicos
SBR	<i>Sequencing Batch Reactor</i>
USP	Universidade de São Paulo
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 METODOLOGIA	14
4 ÁGUAS RESIDUÁRIAS	15
6 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	18
6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	21
7 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON	28
8 REATORES QUÍMICOS E FOTOQUÍMICOS EMPREGADOS NOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON	32
8.1 Reatores químicos	32
8.2 Reatores fotoquímicos	43
9 PARÂMETROS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON	69
9.1 Controle do pH do meio reacional	69
9.2 Temperatura	70
9.3 Concentrações de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos	71
9.4 Concentração do contaminante	72
9.5 Fonte radiante e irradiação	74
9.6 Custos	76
10 EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON EM ESCALA PILOTO E REAL	80
11 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	90

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios do século XXI é mitigar a poluição gerada no planeta pela sociedade para que as futuras gerações tenham acesso aos recursos naturais. Grande parte da geração de poluição, que se observa na atualidade, está atrelada ao crescimento populacional acarretando em um maior consumo de produtos que, por sua vez, requerem o uso de processos químicos para a sua fabricação. A maioria dos processos químicos, seja no final ou em etapas intermediárias, gera efluentes de maior ou menor periculosidade dependendo da matéria-prima empregada, da rota de síntese e dos processos de separação. Esses efluentes necessitam ser tratados para a remoção dos poluentes, cuja natureza pode ser de sólidos particulados, gases, líquidos e/ou compostos biológicos, antes de ser realizado o seu despejo no solo, no ar ou em corpos hídricos.

A poluição da água é um dos temas mais discutidos ao redor do mundo por tratar-se de um recurso natural ao qual todos têm direito e de que necessitam para sua sobrevivência. No entanto, é considerado um recurso escasso devido à água doce, útil ao consumo humano, corresponder à parcela de apenas 2% dos recursos hídricos do planeta (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O percentual torna-se ainda menor em razão da poluição das matrizes aquáticas que assola atualmente os rios, lagos e mananciais, principais fontes de abastecimento de água para a população (MACHADO *et al.*, 2016).

Os poluentes presentes nas matrizes aquáticas são diversos, tais como matéria orgânica, sólidos em suspensão, patógenos, mercúrio, fósforo, compostos orgânicos entre outros. Dentro dessa heterogeneidade de contaminantes destacam-se os poluentes emergentes persistentes ou recalcitrantes, principalmente, os químicos, por serem compostos orgânicos que os tratamentos convencionais não conseguem degradar e muitos deles são considerados tóxicos (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Como alternativa a essa problemática, surgem os processos oxidativos avançados (POAs) que empregam agentes oxidantes fortes para a total ou parcial mineralização dos compostos orgânicos, sendo alguns dos mais conhecidos e empregados os processos Fenton e foto-Fenton por sua simplicidade (NOGUEIRA *et al.*, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Atualmente, existe uma ampla variedade de estudos desenvolvidos acerca dos processos Fenton e foto-Fenton para o tratamento de águas residuárias, que será demonstrado adiante.

Com o propósito de avaliar as potencialidades da aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de águas residuárias desenvolveu-se o presente trabalho por meio de uma revisão bibliográfica sistemática em que foi possível verificar diversos aspectos envolvidos nesses processos, como mecanismo de reação, reatores empregados, principais parâmetros e alguns exemplos do seu uso em diferentes escalas operacionais.

O levantamento bibliográfico sistemático é uma ferramenta crucial que o engenheiro químico utiliza em algumas etapas no desenvolvimento de processos químicos e na elaboração de projeto de processos químicos com o intuito de obter uma melhor compreensão do objeto de estudo, das limitações do processo, dos resultados alcançados até o momento entre outros, contribuindo positivamente na implantação, melhoramento, otimização, redução de custos operacionais e tempo de execução de tarefas, análises de variáveis e parâmetros críticos dos processos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sistemática a respeito das potencialidades da aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de águas residuárias em diferentes escalas operacionais.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Descrever o que são águas residuárias, Processos Oxidativos Avançados, processos Fenton e foto-Fenton;
- Identificar e analisar os principais reatores químicos e fotoquímicos empregados nos processos Fenton e foto-Fenton;
- Identificar e analisar os principais parâmetros envolvidos nos processos Fenton e foto-Fenton;
- Apresentar alguns exemplos de uso dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de águas residuárias em escala piloto e real.

3 METODOLOGIA

Uma revisão sistemática da literatura foi realizada através da consulta de artigos científicos nacionais e internacionais, trabalhos acadêmicos, capítulos de livros e arquivos disponibilizados na internet sobre o objeto de estudo, os processos Fenton e foto-Fenton.

Os principais dados analisados foram extraídos de artigos científicos de periódicos de alta relevância e revisados por pares publicados entre 2000 – 2020 utilizando-se as bases de dados *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, *Scielo*, *Google Scholar* e Periódicos Capes. Os artigos anteriores a 2000 e demais materiais foram empregados apenas para fins de compreensão de conceitos e fundamentos sobre a temática em discussão.

Inicialmente, realizou-se uma pesquisa nas bases de dados de periódicos com as palavras-chave “*advanced oxidation processes*”, “Fenton”, “*photo-Fenton*”, “*photo-Fenton solar*”, “*treatment wastewater*”, “*reactor batch*”, “*reactor continuous*”, “*reactor plug flow*”, “*pilot plant*”, “*full-scale*” e “*scale-up*” com o propósito de identificar o maior número de estudos relacionados ao objeto de estudo. Em seguida, realizou-se uma filtragem criteriosa dos trabalhos, selecionando apenas aqueles que tratavam dos processos Fenton/foto-Fenton homogêneos e aspectos operacionais como reatores empregados e parâmetros/variáveis de processo. Nessa etapa, eliminaram-se artigos referentes aos processos Fenton/foto-Fenton heterogêneos e *Fenton-like*. Por fim, analisaram-se e discutiram-se os dados encontrados na tentativa de responder se os processos Fenton/foto-Fenton apresentam potencialidades para serem utilizados no tratamento de efluentes em diferentes escalas operacionais, principalmente em escala real.

4 ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O termo águas residuárias refere-se, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), a “todas as águas descartadas que resultam da sua utilização para diversos processos” e podem ser classificadas basicamente em águas residuárias domésticas e industriais. O primeiro grupo refere-se a efluentes gerados em áreas urbanas e rurais proveniente de banhos, lavagem de utensílios domésticos e calçadas, atividades agropecuárias entre outras; já as águas residuárias industriais são oriundas de estabelecimentos comerciais e indústrias, como subproduto de seus processos de produção. Os constituintes das águas residuárias podem ser de diversos tipos como materiais sólidos particulados, matéria orgânica biodegradável, patógenos e inúmeros compostos orgânicos biodegradáveis e não-biodegradáveis dissolvidos (ORTIZ; AMÉRICO-PINHEIRO, 2016). Portanto, é fundamental que esses corpos d’água contaminados passem por algum processo de tratamento para sua total ou parcial descontaminação.

De acordo com Corcoran *et al.* (2010), o descarte inadequado de águas residuárias afeta negativamente a biodiversidade e a capacidade do planeta em fornecer serviços ecossistêmicos fundamentais, prejudicando significativamente as populações das áreas urbanas e rurais. Como consequência desse fator, setores da saúde, indústria, agricultura, pesca e turismo acabarão sendo severamente atingidos.

Em seu relatório sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos para a América Latina e Caribe, a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura evidencia o crescimento da geração de águas residuárias em áreas urbanas, principalmente nas grandes cidades, como consequência do crescimento populacional, aumento do poder de renda da população e ampliação dos serviços de abastecimento de água e esgoto nos últimos anos (UNESCO, 2017). Além disso, é relatado que um dos grandes desafios atuais é evitar com que populações ribeirinhas e agricultores que vivem em regiões próximas a grandes cidades e em regiões áridas e semiáridas utilizem água contaminada, especialmente de rios com níveis elevados de poluição, para consumo próprio e/ou irrigação de plantações, provocando doenças infecciosas.

O estudo desenvolvido por Souza e Santos (2016) revela o contraste entre o Brasil e a Holanda em relação à governança, preocupação ambiental e tratamento de efluentes.

Os resultados obtidos mostram que a Holanda desenvolve e possui tecnologia, mão de obra especializada e grande envolvimento da população em questões ambientais; em contrapartida o Brasil ainda é incipiente no desenvolvimento de tecnologia para fins de tratamento de efluentes, possui baixa mão de obra técnica e possui legislações que estabelecem baixos parâmetros de qualidade da água descontaminada, como o teor de cloro e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), em comparação à Holanda. Os autores defendem que sejam criadas iniciativas público-privadas para a ampliação de estações de tratamento de efluente no Brasil, como é realizado na Holanda, a fim de reduzir os custos operacionais e aumentar a capacidade de tratamento.

A legislação brasileira, de âmbito federal, que estabelece normas e diretrizes a respeito das condições e padrões de descarte de efluentes nos corpos hídricos é a Resolução Nº 430 do Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA), órgão público ligado ao Ministério do Meio Ambiente, datada de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011). Esta resolução define os valores limites permitidos de concentração de compostos orgânicos e inorgânicos que as fontes geradoras de poluição devem obedecer ao lançar os seus efluentes em corpos d'águas. Todavia, em algumas localidades existem leis estaduais e municipais que regem essa problemática sendo, muitas vezes, mais rígidas em relação à legislação nacional (MORAIS; SANTOS, 2019).

Apesar da existência de legislação específica é observado ainda o descarte irregular de efluentes nos corpos d'água em decorrência da fiscalização ineficaz dos órgãos competentes devido à baixa quantidade de profissionais disponíveis para esse fim, em razão da grande extensão territorial do Brasil e prevalência da sua população residindo em municípios com menos de 20 mil habitantes (SOUZA; SANTOS, 2016 *apud* PNUD, 2013). Com isso, a fiscalização, também, pode ser considerada um desafio a ser superado pelo poder público a fim de reduzir o despejo inadequado de águas residuárias.

No estudo realizado por Moraes e Santos (2019) sobre os padrões de lançamentos de águas residuárias em corpos hídricos em diferentes estados do Brasil verificou-se que não existe uma uniformidade de parâmetros e padrões para o despejo de efluentes nos corpos receptores, variando entre os estados. Percebeu-se uma heterogeneidade no que refere a limites mínimos para a concentração ou carga poluidora de alguns parâmetros, tais como a demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o que se deve ao fato das diferentes legislações estaduais e também a uma evidente desatualização dessas legislações para entrar em conformidade com normas

internacionais de qualidade de efluentes. Os autores defendem, ainda, a construção de um marco regulatório legal com o propósito de definir padrões e diretrizes nacionais para o despejo de águas residuárias.

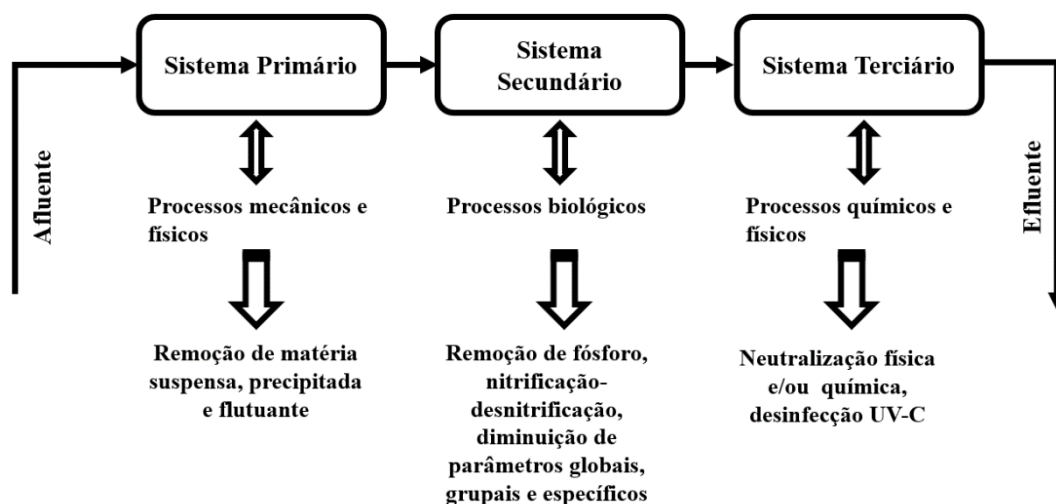
Apesar da grande quantidade de tecnologias existentes para o tratamento de efluentes, poucas delas conseguem isoladamente reduzir a contaminação química e biológica aos níveis exigidos pelas legislações ambientais nacionais e internacionais, sendo necessária, em alguns casos, a associação de tratamentos biológicos e químicos com o intuito de obter melhores resultados (BEN *et al.*, 2009; FONGSATITKUL *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2014). Ademais, o tratamento de água residuárias é um desafio global devido ao aumento da geração de efluentes como consequência do elevado crescimento populacional e de produção e pela necessidade de proporcionar às futuras gerações o direito ao uso da água, fonte fundamental para a vida no planeta, conforme já mencionado. O desafio ainda é maior nos países da América Latina e Caribe em razão do alto custo do processo, aspectos físicos e geográficos, carência de profissionais especializados e ser considerado um elemento não prioritário na agenda política dos governantes e ausência de políticas públicas apropriadas (SOUZA; SANTOS, 2016; UNESCO, 2017)

Em face do exposto, é notório que a questão do uso da água trata-se de um problema global. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento e otimização de processos e tecnologias limpas e sustentáveis de tratamento de água e efluentes, de baixo custo e que promova a mitigação da poluição hídrica, bem como a promoção da conscientização da sociedade por meio da educação ambiental, principalmente nas escolas e universidades, a fim de tornar cidadãos mais críticos, atuantes e responsáveis pelos recursos naturais para a geração atual e futura. Ademais, com a crescente demanda da sociedade por processos sustentáveis que reduzam os resíduos gerados e o consumo sustentável dos recursos naturais ou sua substituição nos processos produtivos, o engenheiro químico torna-se um ator importante no desenvolvimento e otimização de processos sustentáveis em diferentes etapas da produção e, também, na construção e dimensionamento de equipamentos “verdes” em escala real pelo seu vasto conhecimento adquirido durante a sua formação multidisciplinar

6 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

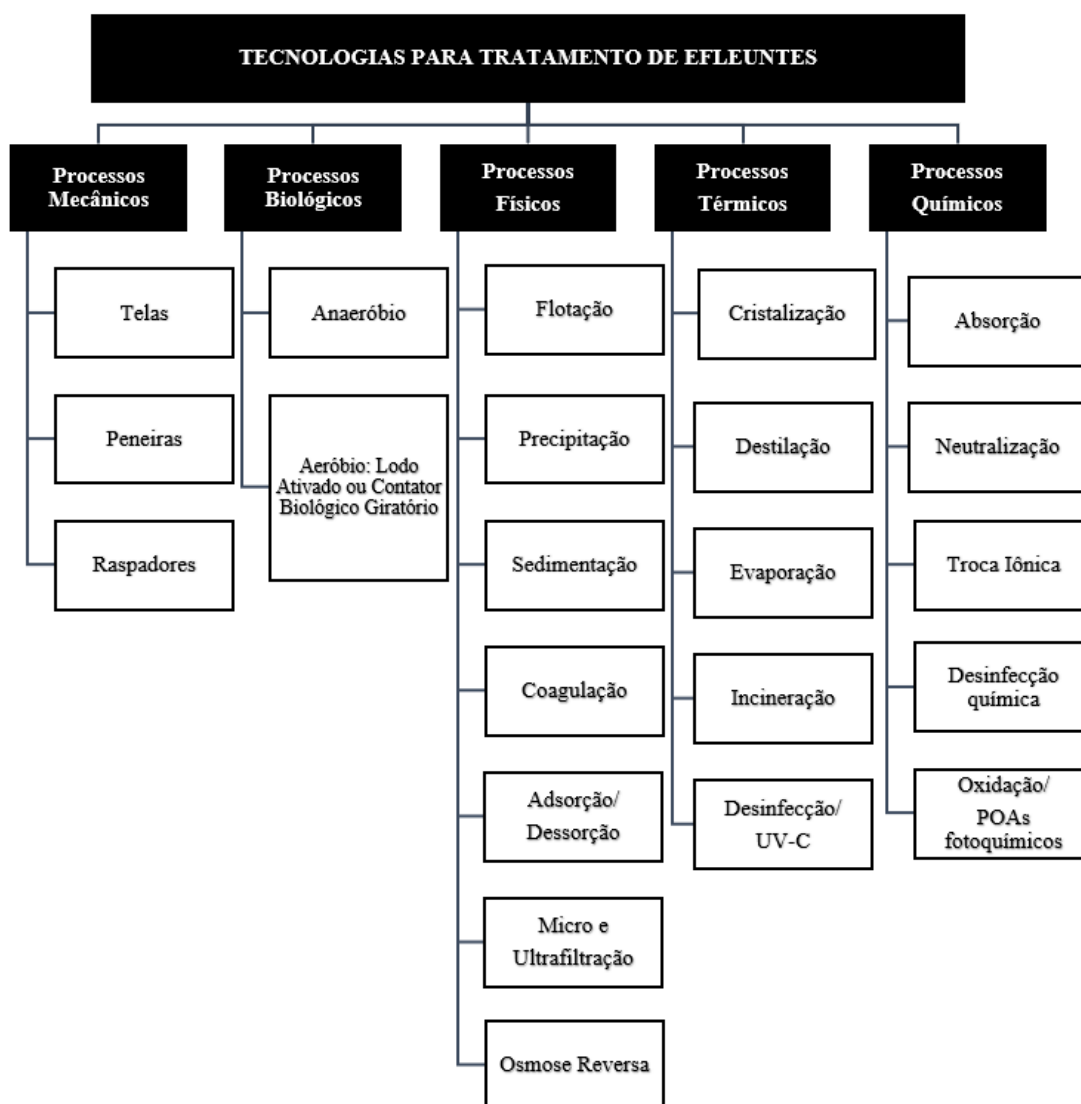
Segundo a *Water Environment Federation*, o tratamento de águas residuárias refere-se ao emprego de processos físicos, químicos e biológicos com objetivo de remover poluentes presentes nessas águas antes de descarregá-las em um corpo d'água. Existem três níveis de tratamento de águas residuárias: o primário, o secundário e o terciário (OPPENLÄNDER, 2003c), conforme ilustra a Figura 1. O tratamento primário envolve, geralmente, processos físicos utilizados para remover matéria precipitável, flutuante e em suspensão. O secundário emprega processos microbiológicos para reduzir parâmetros globais, grupais e/ou específicos das águas residuárias, como a redução de fósforo e nitrogênio. O terceiro e último nível é destinado à neutralização e desinfecção do efluente secundário. É importante ressaltar que nem todos os tratamentos de efluentes seguem as três etapas anteriormente mencionadas; assim, efluentes sem a presença de materiais sólidos e nutrientes podem partir diretamente para o tratamento terciário. Além disso, conforme o tipo de contaminante a ser removido do efluente pode-se utilizar um tratamento ou a combinação de vários dos que estão disponíveis. A Figura 2 mostra algumas tecnologias empregadas no tratamento de águas residuárias por diferentes processos, tais como físicos, químicos e biológicos.

Figura 1- Elementos de uma estação de tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado de OPPENLÄNDER (2003c).

Figura 2 - Algumas tecnologias utilizadas no tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado de OPPENLÄNDER (2003c).

Um dos graves problemas ambientais atuais que precisa ser solucionado é a eliminação ou redução da presença em matrizes aquáticas de contaminantes emergentes persistentes e tóxicos como pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, adoçantes artificiais, drogas ilícitas, subprodutos oriundos de processos de desinfecção de águas, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, entre outros (MACHADO *et al.*, 2016; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Recentemente, Machado e colaboradores (2016) realizaram levantamento inédito no Brasil sobre a presença de contaminantes emergentes em água potável em 22 capitais

brasileiras, identificando em aproximadamente 93% das amostras coletadas a presença de cafeína, além de triclosan, atrazina, fenolftaleína e bisfenol A em uma ou mais amostras.

Outro estudo similar realizado nos Estados Unidos por Focazio *et al.* (2008) detectaram vários compostos químicos persistentes em águas superficiais e subterrâneas, nas proximidades de descargas de águas residuárias municipais e instalações para criação de bovinos, tais como metolacoloro, 1,7-dimetilxantina, tetracloroetileno, carbamazepina, bisfenol-A, 1,7-dimetilxantina dentre outros. Leung *et al.* (2013) identificaram traços de 17 produtos farmacêuticos em 89% das amostras de água de torneira na China, os mais expressivos foram cafeína, metronidazol, ácido salicílico, ácido clofíbrico, carbamazepina e dimetridazol. Todas essas constatações são um indicativo de que os processos convencionais de tratamento de águas residuárias apresentam sérias deficiências e grande parte dos efluentes tratados ou não-tratados estão sendo lançados em matrizes aquáticas, pois muitos compostos são de natureza antropogênica (MACHADO *et al.*, 2016; ORT *et al.*, 2010).

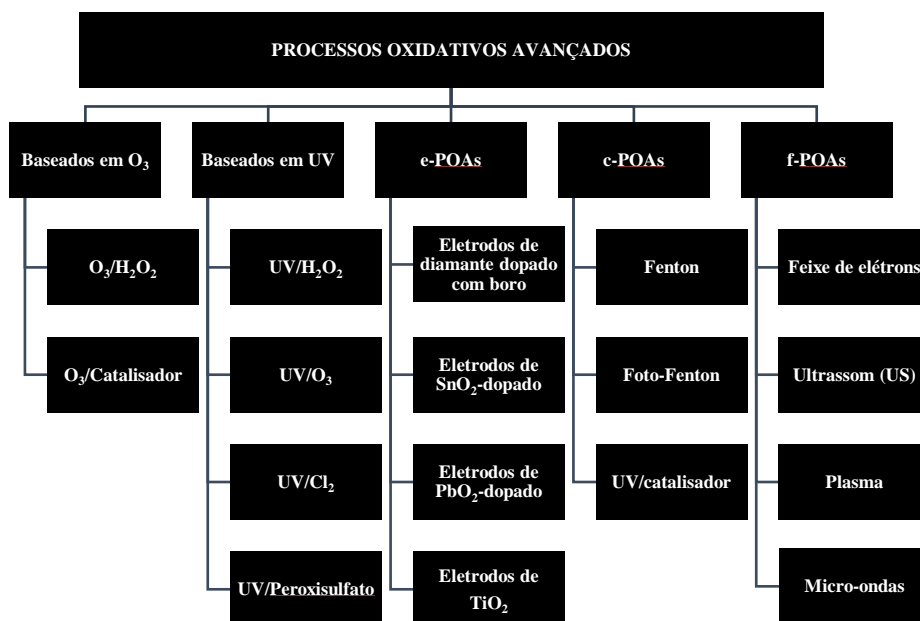
6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consistem em uma gama de processos sustentáveis para a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, especialmente os contaminantes orgânicos persistentes e com alta toxicidade presentes nos efluentes, para os quais os tratamentos tradicionais de águas e águas residuárias possuem baixa eficiência quanto à sua total mineralização (ARAÚJO *et al.*, 2016; MIKLOS *et al.*, 2018). Os POAs envolvem diferentes modos de geração de agentes altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que atua na clivagem das ligações químicas dos compostos orgânicos por diferentes mecanismos, a depender da sua estrutura química e concentração, tais como abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica ou reações que envolvem radical-radical, gerando como subprodutos CO_2 , H_2O e alguns ânions inorgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004)

De acordo com a literatura, o radical hidroxila é conhecido com um forte agente oxidante, com potencial padrão de redução de 2,8 V (EPH), sendo altamente reativo e não-seletivo. Além disso, é fácil de ser produzido, apresenta propriedades eletrofílicas e suas reações com substratos apropriados podem ser cineticamente controladas, exibindo, na maioria dos casos, leis de velocidades de reação de segunda ordem (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; OPPENLÄNDER, 2003a).

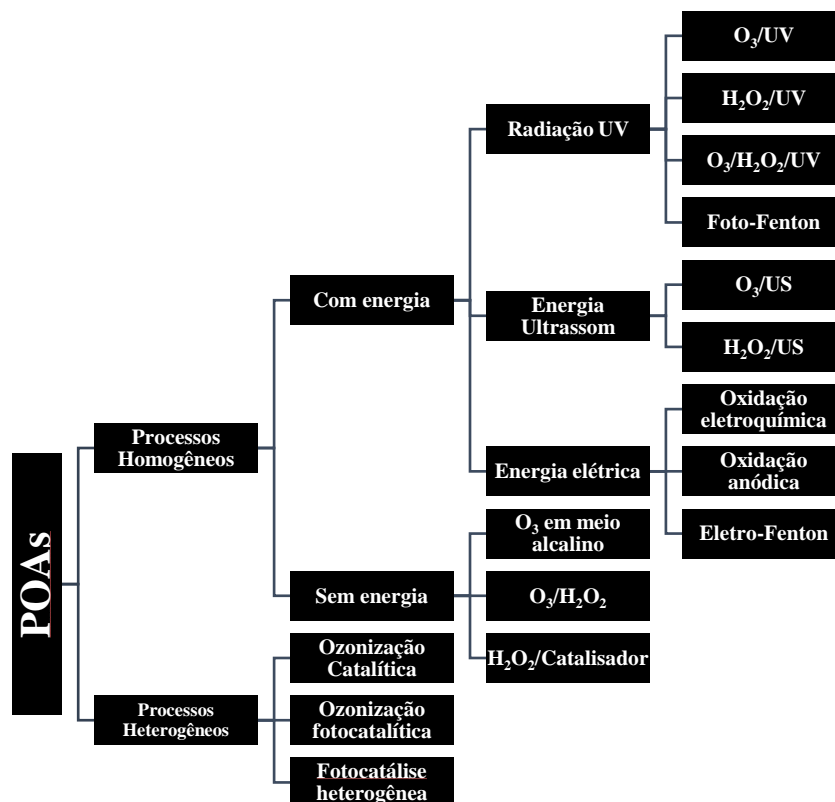
A classificação dos POAs por meio da literatura apresenta-se bastante diversificada, não apresentando certo consenso pelos autores nesse ponto. Miklos *et al.* (2018) esquematizam em sua revisão os diferentes POAs, englobando tanto os amplamente utilizados na atualidade quanto os emergentes, em categorias, como POAs baseados em ozônio, em ultravioleta (UV), eletroquímicos (e-POAs), catalíticos (c-POAs) e físicos (f-POAs), conforme ilustrado na Figura 3. Os POAs também podem ser classificados, de acordo com a Figura 4, em processos homogêneos (as espécies envolvidas encontram-se na mesma fase) e heterogêneos (as espécies encontram-se em duas ou mais fases e empregam-se catalisadores), sendo essa última é a classificação mais usual (POYATOS *et al.*, 2010).

Figura 3- Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: Adaptado de MIKLOS *et al.* (2018).

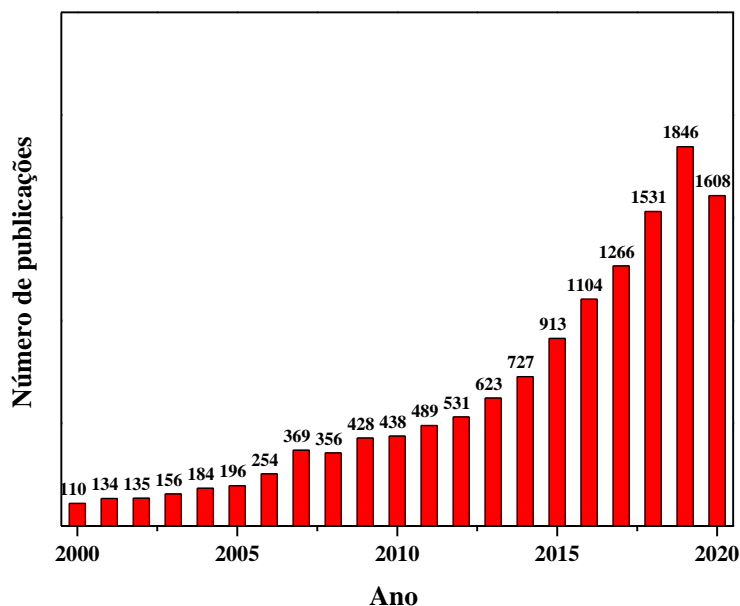
Figura 4- Classificação do POAs em processos homogêneos e heterogêneos.



Fonte: Adaptado de POYATOS *et al.* (2010).

No que tange à produção científica em relação aos POAs, identificou-se por meio do banco de dados da plataforma *Web of Science*, com a palavra-chave “*advanced oxidation processes*”, considerando os anos 2000 – setembro/2020, 13.398 artigos acadêmicos publicados em periódicos científicos em diversas áreas do conhecimento, tais como Ciência Ambiental (~ 4842), Engenharia Ambiental (~ 4173) e Engenharia Química (~ 3430). A Figura 5 ilustra a produção anual de 2000 a setembro/2020, sendo possível verificar um aumento expressivo de trabalhos publicados na segunda década (2011-2020) em comparação com a primeira (2000-2010). A Figura 6 mostra a produção por países e verifica-se que a China é o país com maior número de artigos publicados (4000 artigos), seguida dos Estados Unidos, com aproximadamente 2650 artigos. O Brasil encontra-se na quinta posição, com cerca de 780 artigos científicos publicados durante esse período.

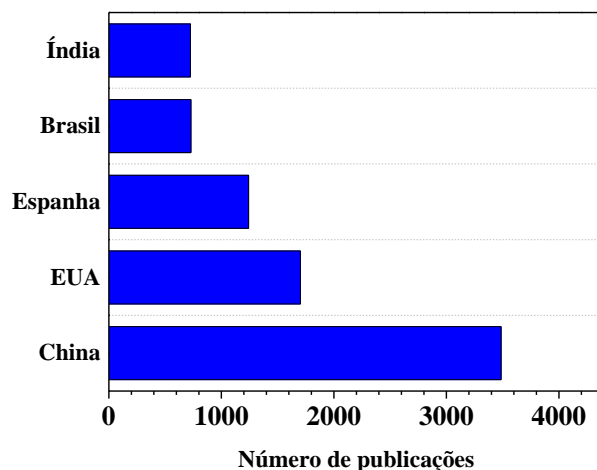
Figura 5 – Produção de artigos científicos sobre POAs entre os anos de 2000 – setembro/2020.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*¹.

¹ Acessado em: 25 set. 2020.

Figura 6 – Os cinco maiores países com produção de artigos científicos sobre POAs entre os anos de 2000 – setembro /2020.

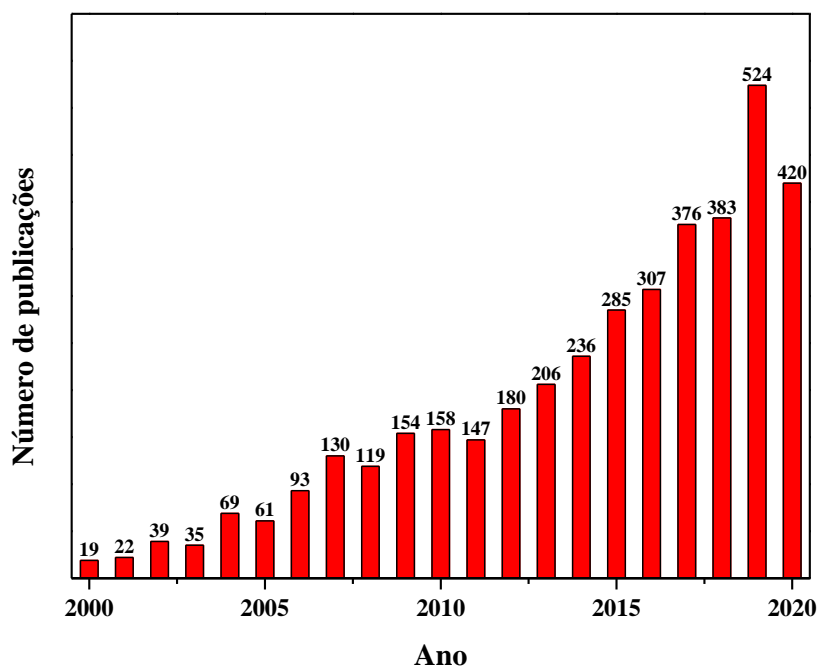


Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*².

O refinamento da busca com as palavras-chave “Fenton” e “*photo-Fenton*”, resultou em 3963 artigos publicados em periódicos, conforme ilustra a Figura 7, sendo 1216 na área da Engenharia Química. Além disso, notou-se que o Brasil encontra-se na terceira posição, conforme indica a Figura 8, entre os países que desenvolvem conhecimento científico relacionado à temática Fenton/foto-Fenton, com mais de 400 artigos publicados na área, o que corresponde a cerca de 51 % dos artigos publicados no país sobre POAs. Tendo em vista a grande variedade de POAs existentes, esse número pode ser considerado expressivo. Acredita-se que isso tenha relação, em grande parte, à simplicidade desses processos oxidativos e ao seu baixo custo operacional quando comparado a outros POAs (OTURAN; AARON, 2014).

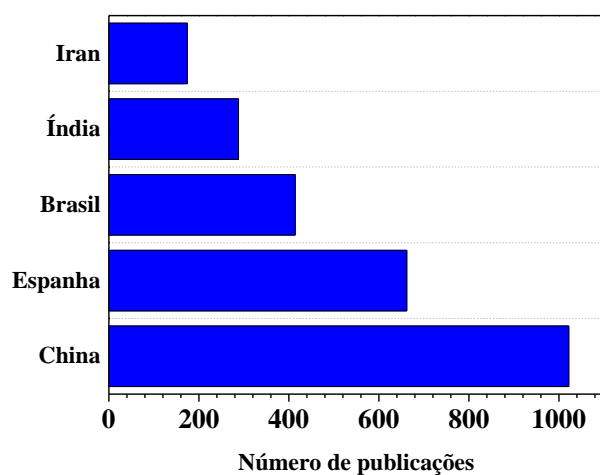
² Acessado em: 25 set. 2020.

Figura 7 – Produção de artigos científicos sobre os processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro /2020.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*³.

Figura 8 – Os cinco maiores países com produção de artigos científicos sobre os processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro/2020.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*⁴.

³ Acessado em: 25 set. 2020.

⁴ Acessado em: 25 set. 2020.

A partir dos registros encontrados através das palavras-chave “Fenton” e “*photo-Fenton*” no *Web of Science* e com a auxílio do software VOSviewer© plotou-se o mapa de co-ocorrência das palavras-chave contidas nos registros, conforme ilustra a Figura 9, sendo possível ter uma visão geral acerca dos processos Fenton e foto-Fenton e de suas aplicações. Da Figura 9 destaca-se que a palavra “*photo-Fenton*” apresenta uma maior ocorrência do que “*Fenton*” e que grande parte das pesquisas está relacionada à descoloração de efluentes têxteis, tratamento de água residuárias, processo de desinfecção, degradação de contaminantes emergentes, entre outras aplicações.

Figura 9 – Mapa de co-ocorrência das palavras-chave dos artigos sobre Fenton e foto-Fenton na base de dados *Web of Science*.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*⁵.

⁵ Acessado em: 25 set. 2020.

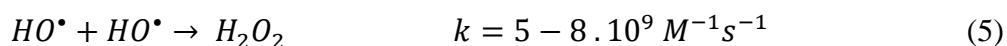
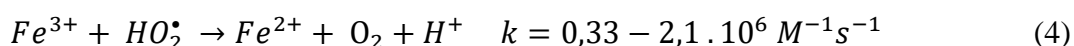
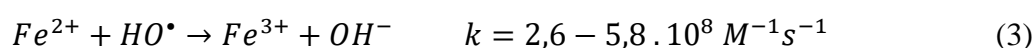
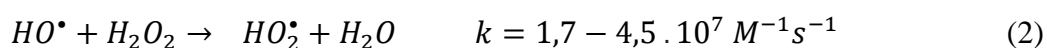
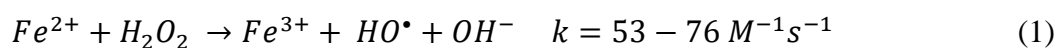
No diretório de grupos de pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) estão cadastrados 48 grupos de pesquisas com alguma relação ao tema POAs em diferentes Estados e universidades brasileiras como a UFRJ, USP, UFMG, UEPB, UNESP, UFAL entre outras. Um deles encontra-se na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), no Departamento de Química. Em relação à produção tecnológica, verificaram-se 14 patentes depositadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), sendo 6 delas possuindo ligação com os processos Fenton/foto-Fenton.

O grande número de produção técnico-científica atrelada aos POAs é um indicativo da enorme relevância desse tema e preocupação da sociedade científica ao redor do planeta em buscar alternativas para a minimização da poluição gerada pelos poluentes orgânicos através do desenvolvimento de novas tecnologias e processos sustentáveis e o aperfeiçoamento dos já existentes

7 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

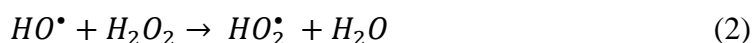
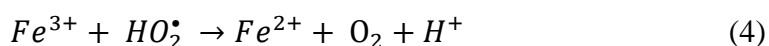
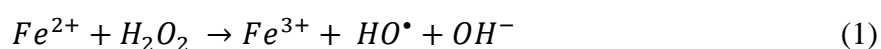
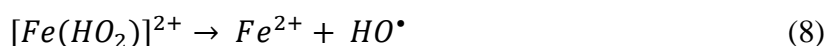
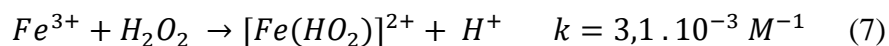
O processo Fenton é caracterizado pela reação espontânea de decomposição em meio ácido e na ausência de luz do H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} , produzindo o radical hidroxila, considerado a espécie oxidante da reação (AMETA *et al.*, 2018; HABER; WEISS, 1934). Essa reação química foi mencionada inicialmente no ano de 1894 por H. J. H. Fenton em estudo sobre a oxidação do ácido tartárico na presença de ferro e peróxido de hidrogênio; em razão desse fato dá-se o nome de reação de Fenton (FENTON, 1894). Além do radical hidroxila, pode existir a presença de outras espécies oxidantes intermediárias (FeO^{2+} e FeO^{3+}) atuando como agentes iniciadores da oxidação dos compostos orgânicos no processo Fenton (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

As reações químicas presentes no processo Fenton estão apresentadas a seguir, em que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} encontram-se em solução aquosa na forma de aquocomplexos (AMETA *et al.*, 2018; HABER; WEISS, 1934; MALATO *et al.*, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2007; TEIXEIRA *et al.*, 2005):



É importante salientar que em todas essas reações químicas deve-se manter o meio reacional em condições ácidas, $pH = 3$ (AMETA *et al.*, 2018). No mecanismo de reação, os íons férricos oxidam-se aos íons ferrosos e o H_2O_2 se reduz ao íon hidroxila OH^- e ao radical $\cdot OH$, que irá degradar os contaminantes orgânicos.

Em pH abaixo de 3, os íons férricos (Fe^{3+}) gerados podem decompor autocataliticamente o peróxido de hidrogênio em moléculas de água, oxigênio e radical hidroxila, além de produzir íons ferrosos (Fe^{2+}) e o radical hidroperoxila ($\cdot O_2H$) (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; WANG, 2008). Essa reação é denominada de “Fenton-like” e acontece de acordo com o seguinte mecanismo de reação (WANG, 2008):



Quando o peróxido de hidrogênio encontra-se em excesso, condição segundo a qual $Fe^{3+} > Fe^{2+}$, a reação dada pela Equação (2) é considerada indesejável, pelo fato do peróxido de hidrogênio atuar como “agente sequestrador” do radical hidroxila gerando radicais $\cdot O_2H$, podendo acarretar na redução na eficiência da degradação dos poluentes orgânicos em razão deste radical apresentar potencial padrão de redução inferior ao do radical hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Além disso, de acordo com Nogueira *et al.* (2007), a reação dada pela Equação (3) ocorre, geralmente, quando não há a presença de um substrato orgânico, fazendo com que o $\cdot OH$ gerado oxide outro íon Fe^{2+} .

Quando a irradiação UV-Vis é acoplada com a reação de Fenton dá-se o nome de processo foto-Fenton. Neste processo pode-se utilizar várias regiões do espectro UV-vis como fonte de luz, tais como UV-A ($\lambda = 315 - 400$ nm), UV-B ($\lambda = 285 - 315$ nm), UV-C ($\lambda < 285$ nm) e luz visível ($\lambda > 450$ nm) (OTURAN; AARON, 2014; PLIEGO *et al.*, 2015). A ação da luz potencializa a formação do radical hidroxila pela decomposição do H_2O_2 que favorece o aumento da velocidade de formação de $\cdot OH$ (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Como consequência, a taxa de degradação dos compostos orgânicos é mais elevada e efetiva nesse processo do que no processo Fenton (AMETA *et al.*, 2018; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

No processo foto-Fenton deve-se manter o meio ácido (2,8 – 3,0) e adicionar continuamente H_2O_2 (AMETA *et al.*, 2018; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). As reações químicas envolvidas no processo Foto-Fenton são:



Os complexos de Fe^{3+} em solução quando irradiados realizam a transferência de carga ligante-metal promovendo a redução de íons férricos a íons ferrosos e a oxidação do complexo $Fe(OH)^{2+}$, produzindo radicais hidroxila. Os íons Fe^{2+} formados podem reagir com o H_2O_2 através do mecanismo da reação de Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

De acordo com Ameta *et al.* (2018), a reação de Fenton provoca o acúmulo de íons férricos (Fe^{3+}) no sistema reacional, promovendo a interrupção da reação em razão dos íons ferrosos (Fe^{2+}) serem todos consumidos. Por sua vez, como pode ser observado nas reações dadas pelas Equações (10) e (11), no processo foto-Fenton ocorre a regeneração fotoquímica dos íons Fe^{2+} pela fotorredução dos íons Fe^{3+} . Assim, os íons Fe^{2+} recém-gerados reagem novamente com o peróxido de hidrogênio, gerando $\bullet OH$ e Fe^{2+} , dando continuidade ao ciclo reacional (AMETA *et al.*, 2018).

Estudos recentes utilizam o processo Foto-Fenton com irradiação solar ($\lambda > 300$ nm) em vez de ultravioleta artificial a fim de reduzir custos, como consumo energético e gastos com lâmpadas UV (DIEZ *et al.*, 2020; GARCÍA-ESTRADA *et al.*, 2020; SCISCENKO *et al.*, 2020). Grande parte deles relatam resultados promissores que poderão ser verificados ao longo deste trabalho, porém ainda se faz necessário otimizar alguns parâmetros operacionais para torná-lo mais eficiente do que o processo foto-Fenton usando lâmpadas UV (CABRERA-REINA *et al.*, 2020).

A literatura reporta diversas aplicações dos processos Fenton/foto-Fenton, dentre as quais se podem destacar:

- Degradação de surfactantes (FALCONI *et al.*, 2020);
- Descontaminação de solos contaminados (ROSAS *et al.*, 2013);
- Tratamento de efluentes da indústria têxtil (RAMIREZ *et al.*, 2009);

- Tratamento de efluentes da indústria farmacêutica (BEHROUZEH *et al.*, 2020);
- Tratamento de efluentes da indústria de pesticidas (ZAPATA *et al.*, 2010a);
- Tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose (ABEDINZADEH *et al.*, 2018);
- Tratamento de efluentes da indústria petroquímica (ALJUBOURY *et al.*, 2016);
- Tratamento de efluentes domésticos (VLYSSIDES; LOUKAKIS; KARLIS, 2003);
- Tratamento de lixiviado de aterro sanitário (ZHANG; CHOI; HUANG, 2006).

Nota-se que o emprego dos processos Fenton/foto-Fenton na degradação de compostos orgânicos é bastante variado, evidenciando seu caráter versátil e promissor para o tratamento de uma heterogeneidade de efluentes, em grande parte devido à baixa seletividade do radical hidroxila.

8 REATORES QUÍMICOS E FOTOQUÍMICOS EMPREGADOS NOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

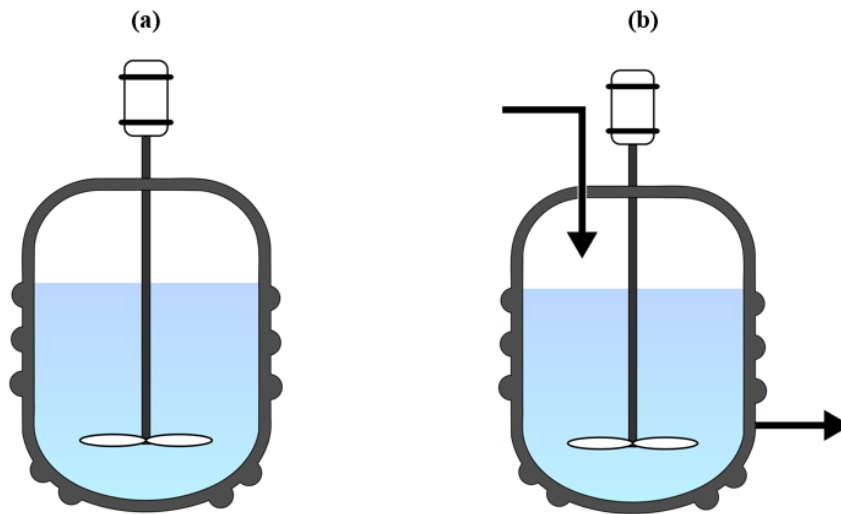
Nesta seção serão identificados e discutidos os principais tipos de reatores químicos e fotoquímicos utilizados nos processos Fenton/foto-Fenton, com foco em aplicações no tratamento de águas residuárias e de compostos orgânicos recalcitrantes com grande ocorrência em efluentes industriais.

8.1 Reatores químicos

De acordo com a pesquisa realizada nas bases de dados *Web of Science*, *Scopus*, *Science Direct*, *Scielo*, *Google Scholar* e periódicos Capes, identificou-se que os principais reatores químicos envolvidos no processo Fenton são o batelada, batelada alimentada, tanque com agitação (CSTR – do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*), leito fluidizado e coluna de bolhas. Todos são reatores simples que não necessitam de altas temperaturas e pressões, operando na maioria dos casos em condições ambiente.

Os reatores tipo batelada são tanques geralmente cilíndricos e fechados, sem correntes de entrada e saída durante sua operação (FOGLER, 2014). O reator batelada alimentada difere do anterior pela presença de uma corrente de alimentação. O CSTR é similar ao reator batelada, porém o seu regime de operação é contínuo apresentando correntes de entrada e de saída (FOGLER, 2014). A Figura 10 ilustra os tipos de reatores batelada e CSTR.

Figura 10 – Esquema de um reator: (a) batelada e (b) CSTR.

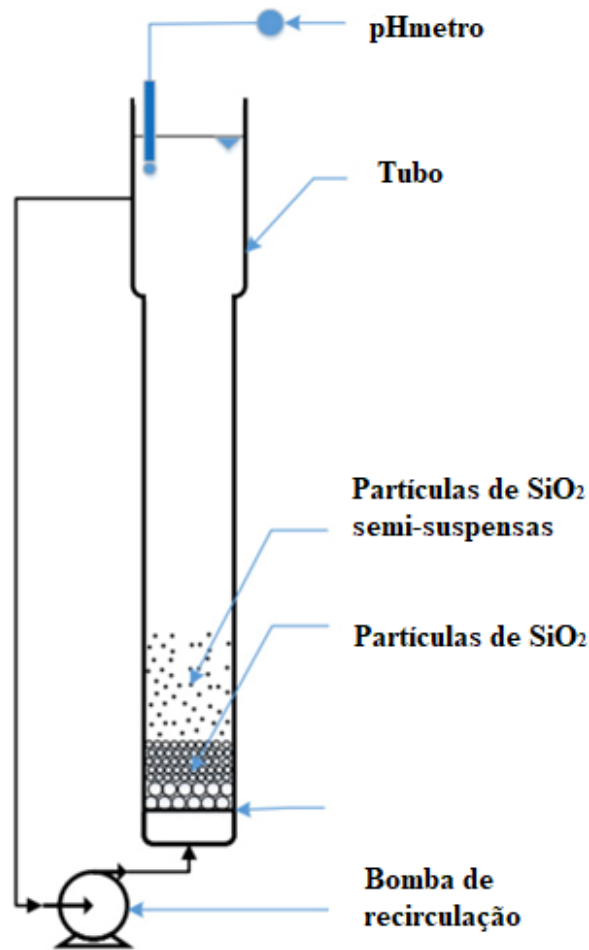


Fonte: FAVPNG⁶.

O reator de leito fluidizado é na maioria das vezes constituído por uma coluna cilíndrica preenchida com materiais particulados em seu interior (geralmente usa-se sílica, SiO_2) que permanecem em estado fluidizado quando a velocidade do fluido de alimentação que percorre o leito particulado for suficiente para promover a sua fluidização e manter as partículas semi-suspensas (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2016; MIRANDA, 2014). As partículas de sílica não reagem com os reagentes de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) durante a reação, fornecendo a área superficial necessária para a cristalização do lodo de ferro no fim da reação, que permanecerá na fase sólida como óxido de ferro sob sua superfície (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2016). A Figura 11 apresenta um esquema simplificado de um reator de leito fluidizado.

⁶ Disponível em: <https://favpng.com/png_view/batch-fed-batch-culture-chemical-reactor-bioreactor-batch-reactor-chargeprozess-png/QwUKqnTN> e <https://favpng.com/png_view/batch-continuous-stirred-tank-reactor-chemical-reactor-batch-reactor-chemostat-bioreactor-png/jT7trwW> . Acessado em: 20 out. 2020.

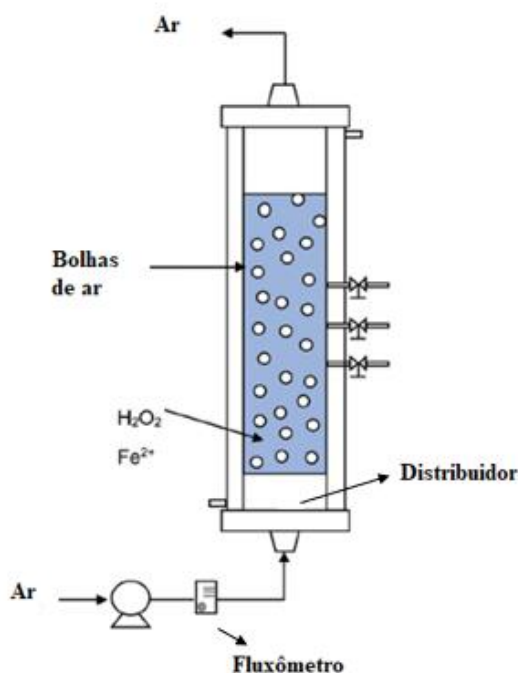
Figura 11 – Esquema de um reator de leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de LACSON *et al.* (2018).

Nos reatores tipo coluna de bolhas, ilustrado na Figura 12, têm-se a presença de duas fases, líquida e gasosa. Sua configuração consiste em uma coluna cilíndrica em posição vertical parcialmente preenchida por líquido e através da sua base ocorre injeção da fase gasosa com auxílio de um equipamento denominado distribuidor, podendo apresentar heterogeneidade de formatos e tipos, a depender da sua aplicação, bem como das condições operacionais (DIONÍSIO, 2008). O gás injetado na coluna sobe e forma bolhas que entram em contato com a fase líquida, promovendo alto grau de mistura (DIONÍSIO, 2008; LIMA *et al.*, 2018). Os reatores de leito fluidizado e coluna de bolhas têm se mostrado bastante promissores no processo Fenton para o tratamento de efluente (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2018).

Figura 12 - Esquema de um reator tipo coluna de bolhas.



Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al.* (2018).

Os reatores utilizados no processo Fenton devem ser construídos com matérias resistentes à corrosão, como o aço inoxidável, devido à natureza dos reagentes e são comumente alimentados com uma solução de sulfato ferroso e H_2O_2 , com concentração e composição variável (GOGATE; PANDIT, 2004). Além disso, têm-se bombas dosadoras para adição de ácido e/ou base responsável pelo controle e ajuste do pH e no final da reação ocorre a etapa de neutralização do efluente (MOTA, 2005). O tempo de reação de oxidação é um fator dependente do tipo de efluente e da concentração do poluente, quanto maior a concentração maior será o tempo de reação de degradação (GOGATE; PANDIT, 2004).

Um dos grandes fatores limitantes do processo Fenton é a formação de lodo com alta contração de ferro no final do processo devido à precipitação dos íons de ferro em hidróxido com a neutralização do efluente no final da reação, fazendo-se necessário uma etapa posterior de separação para a remoção de ferro, sendo a floculação seguida da operação unitária de sedimentação a mais usual (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Na Tabela 1 encontram-se compilados alguns estudos referentes aos tipos de reatores químicos mencionados acima empregados no processo Fenton.

Tabela 1 - Alguns estudos sobre o processo Fenton homogêneo em diferentes reatores químicos.

Referência	Condições experimentais/ Objeto de estudo	Principais resultados	Tipo de reator
Rivas <i>et al.</i> (2004)	<p>Volume do reator: 0,33 L $[H_2O_2]$: 10,3 mM; $[Fe^{2+}]$: $5,0 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-4}$ M pH: 2 – 6; Temperatura: 10 – 30 °C</p> <hr/> <p>Remoção do herbicida simazina.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Os níveis de conversão dependem muito das condições operacionais, tais como concentrações de reagentes, tempo de retenção hidráulica e pH; •A variável temperatura apresentou baixa influência na degradação do herbicida; •Obtenção dos perfis teóricos de concentração das espécies presente na corrente de saída e comparação com os resultados experimentais. 	CSTR
Fongsatitkul <i>et al.</i> (2004)	<p>Volume do reator: 5 L H_2O_2 e Fe^{2+} na proporção molar de 1: 1 pH ~ 3; Temperatura: 28 – 32 ° C</p> <hr/> <p>Tratamento de água residuária de uma indústria têxtil com uso de reatores químicos antes a após o emprego de um SBR.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •As alternativas de tratamento combinadas resultaram em redução de cor e DQO significativa, em comparação ao uso apenas do SBR; •A oxidação química antes do tratamento biológico foi o melhor arranjo em relação ao tratamento das águas residuárias têxteis utilizadas. 	Batelada
Zhang; Choi; Huang (2006)	<p>Volume do reator: 1 L Temperatura: 16 – 37 °C; pH: 2 – 4 Diferentes $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ Velocidade de agitação: 1750 rpm</p> <hr/> <p>Tratamento de lixiviado de aterro.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Os materiais orgânicos presentes no lixiviado podem ser removidos pelo processo de Fenton; •O estado estacionário foi alcançado após três vezes o tempo de retenção hidráulica; •A oxidação de materiais orgânicos no lixiviado mostrou dependência do pH; •A razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ favorável foi 3; •A remoção orgânica aumentou com o aumento da concentração na razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ favorável. 	CSTR

Tabela 1 (cont.) – Alguns estudos sobre o processo Fenton homogêneo em diferentes reatores químicos.

Alaton e Teksoy (2007)	<p>Volume do reator: 0,25 L e 2 L Temperatura: 20- 70 °C, pH: 2-5 Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺]</p> <hr/> <p>Otimização do processo e cinética da reação no pré-tratamento de efluente de banho de ácido sintético com corantes azo.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •30% de redução da DQO e completa remoção da coloração (~ 99%) em T = 50 °C; •Os estudos cinéticos revelaram que existia uma forte correlação entre a remoção de DQO e as taxas de utilização de H₂O₂. 	Batelada
Wang (2008)	<p>Volume do reator: 0,250 L pH: 2-6; Temperatura: 15-45 °C Agitação: 100 rpm Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺]</p> <hr/> <p>Avaliação da cinética da reação de descoloração do corante azo <i>Acid Black 1</i> no processo Fenton e Fenton-like.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Descoloração de 90% quando a concentração de H₂O₂ aumentou para 1 mM após 1 h de reação de Fenton; •[H₂O₂] > 1 mM não promoveram alterações significativas na descoloração; •Degradação de 90%do corante após 10 min quando a [Fe²⁺] foi maior do que 0,1 mM; •A degradação do corante na reação de Fenton depende das concentrações iniciais de Fe²⁺ e H₂O₂; •A taxa de degradação do corante pela reação de Fenton foi menor em baixa temperatura e a extensão da degradação foi maior em 20 – 30 °C antes de 100 min de operação. 	Batelada
Ben <i>et al.</i> (2009)	<p>Volume do reator: 0,25 L Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH: 3 – 8,8; Temperatura ambiente</p> <hr/> <p>Degradação de antibióticos pelo reagente de Fenton em águas residuárias de suínos pré-tratadas com um SBR.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •As condições ideais para tratar esse efluente foram: razão molar de 1,5:1 de [H₂O₂]:[Fe²⁺] e pH inicial 5; •O processo Fenton ajudou a remover o COT, metais pesados (arsênio, cobre e chumbo) e fósforo, além de inativar bactérias e reduzir a toxicidade das águas residuárias. 	Batelada
Ramirez <i>et al.</i> (2009)	<p>Volume do reator: 0,32 L (batelada) Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH: 2 – 4; Temperatura: 10 – 50 °C Volume do reator: 920 mL (CSTR) pH ~3; Temperatura ambiente Diferentes concentrações de [H₂O₂] e [Fe²⁺]</p> <hr/> <p>Modelagem da degradação do corante azo <i>Orange II</i>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Desenvolvimento de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem de degradação do corante; •14 – 95% de remoção do corante em 1 h dependendo das condições iniciais, tais como: temperatura, pH, [H₂O₂] e [Fe²⁺]; •Validação dos experimentos realizados em batelada em um CSTR através da determinação do tempo de residência. 	Batelada e CSTR

Tabela 1 (cont.) – Alguns estudos sobre o processo Fenton homogêneo em diferentes reatores químicos.

Wang <i>et al.</i> (2011)	<p>Volume do reator: 0,25 L pH: 1-5; Temperatura: 20 – 60 °C Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] Velocidade de agitação: 300 rpm Operação semi-contínua (realimentação)</p> <hr/> <p>Degradação de águas residuárias de propilenoglicol.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •88,4% de remoção de DQO, sob as condições ideais; •Desenvolveu-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação de propilenoglicol. 	Batelada alimentada
Luna <i>et al.</i> (2013)	<p>Volume do reator: 1,45 L Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 3; Temperatura ambiente Tamanho SiO₂: 0,5 mm Operação semi-contínua (realimentação)</p> <hr/> <p>Cinética de degradação do fármaco acetaminofeno.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •A degradação quase completa do fármaco em poucos minutos de reação; •O modelo cinético de segunda ordem se ajustou aos dados experimentais com alta precisão; •Proposição de um mecanismo de reação para a degradação do acetaminofeno. 	Leito Fluidizado
Rodrigues <i>et al.</i> (2018)	<p>Volume do reator: 7 L D_{col} = 0,098 m; H_{col} = 1,40 m pH ~3; Temperatura: 22 – 24 °C Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] Fluxo de ar: 1,0 L/min a temperatura ambiente e pressão atmosférica Operação semi-contínua (realimentação)</p> <hr/> <p>Degradação de p-nitrofenol.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Mineralização de 49,2% nas melhores condições operacionais ([H₂O₂] = 1.6 g/L, [Fe²⁺] = 80 mg/L) após 120 minutos de reação; •Desenvolvimento de um mecanismo de reação de degradação; •A oxidação de Fenton em um reator de coluna de bolhas é promissora para a degradação e mineralização do herbicida p-nitrofenol. 	Coluna de bolhas
Lacson <i>et al.</i> (2018)	<p>Volume do reator: 0,33 L pH: 2 – 6; Temperatura: 10 – 30 °C Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] Tamanho SiO₂: 0,2 – 0,5 mm Operação semi-contínua (realimentação)</p> <hr/> <p>Tratamento do inseticida imidacloprida.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Remoção quase completa do imidacloprida e redução de 80% da DQO e após 2 h de tratamento; •Desenvolvimento do mecanismo de reação para a degradação de imidacloprida. 	Leito Fluidizado

Tabela 1 (cont.) – Alguns estudos sobre o processo Fenton homogêneo em diferentes reatores químicos.

Boonrattanakij <i>et al.</i> (2018)	<p>Volume do reator: 1,6 L [H₂O₂]: 46,6 mM e [Fe²⁺]: 5 – 25 mM pH ~ 3 Tamanho SiO₂: 0,5 mm Operação semi-contínua (realimentação)</p> <hr/> <p>Pré-tratamento de efluentes reais da indústria de fabricação de parafusos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •80% de redução da DQO em 40 min; •A vazão de alimentação de peróxido de hidrogênio apresenta baixo efeito na redução da DQO; •O modo de alimentação do catalisador de Fenton aumenta a eficiência do tratamento. 	Leito Fluidizado
Abedinzadeh <i>et al.</i> (2018)	<p>Volume do reator: 0,5 L [Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 3; Temperatura ambiente</p> <hr/> <p>Avaliação da remoção de cor e DQO por Fenton de polpa de água residual de indústria de papel pré-tratada biologicamente com SBR.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •A eficiência de remoção de cor aumentou de 78,6 para 90,3% quando a concentração de H₂O₂ aumentou de 3 para 24 mM para uma concentração fixa de 3 mM de Fe²⁺; •As eficiências de remoção de DQO variaram entre 87,6% e 92,1%, independentemente da concentração de H₂O₂. •92,1% de redução de DQO e 90,3% de remoção de cor com a concentração de 3 mM de Fe²⁺ e 9 mM de H₂O₂ com 30 min de reação; •As maiores taxas de remoções foram obtidas com a razão molar [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 2. 	Batelada
Vilardi <i>et al.</i> (2020)	<p>Volume do reator: 0,3 L Agitação: 0 – 1500 rpm Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] Temperatura: 25 °C; pH do lodo: 5,9</p> <hr/> <p>Desenvolver um modelo de transferência de massa e um procedimento de <i>scale-up</i> do processo Fenton para a degradação de poluentes orgânicos presentes no lodo produzido em uma estação de tratamento de águas residuárias.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •52% de redução de COT e 72% de DQO após 24 h; •Análise de três impulsores para agitação; •Desenvolvimento de um procedimento simplificado para aumento de escala para volume de reator entre 0,8 – 100 m³. 	Batelada

Tabela 1 (cont.) – Alguns estudos sobre o processo Fenton homogêneo em diferentes reatores químicos.

Lima; Rodrigues; Madeira (2020)	<p>Volume do reator: 0,9 e 9 L $D_{col} = 0,09$ m ; $H_{col} = 0,13$ e 1,70 m pH ~3, Temperatura: 25 °C Diferentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ Fluxo de gás (ar e tolueno): 1,0 L/min a temperatura ambiente e pressão atmosférica Operação semi-contínua</p>	<p>•A quantidade máxima de tolueno transferida (0,041 mol/L) foi alcançada quando as condições ideais ($[Fe^{2+}] = 2,5$ mM, $[H_2O_2] = 20$ mM) foram usados após 120 min de reação, produzindo a maior taxa de absorção média de tolueno (5,78 μmol/Ls);</p> <p>•Otimização do tratamento do tolueno pelo processo de Fenton;</p> <p>•Um aumento de escala do tratamento sequencial gás-líquido para um reator de coluna de bolhas que opera em vários ciclos por até 20 h;</p> <p>•A etapa de tratamento de líquido aumentou a mineralização e biodegradabilidade do efluente;</p> <p>•Efluente final não tóxico (nenhuma inibição de <i>Vibrio fischeri</i>) e biodegradável.</p>	Coluna de bolhas
Lima <i>et al.</i> (2020)	<p>Volume do reator: 0,9 e 9 L $D_{col} = 0,09$ m ; $H_{col} = 0,13$ e 1,70 m Temperatura: 25 °C; pH: 1,98 – 4,6 Diferentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ Fluxo de gás (ar, O_2 e N_2): 1,0 L/min Operação semi-contínua</p> <p>Avaliação do tratamento de águas residuárias industriais com alta carga orgânica pela oxidação de Fenton.</p>	<p>•O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio produziu uma mudança no perfil de temperatura;</p> <p>•O uso de O_2 aumentou a eficiência da mineralização durante o tratamento pela formação do radical (O_2^{\bullet});</p> <p>•A eficiência máxima de oxidação foi alcançada com fluxo de ar obtendo 83% de redução da DQO após 60 min;</p> <p>•O controle de temperatura no reator foi mais eficaz do que em um reator com agitação mecânica.</p>	Coluna de bolhas

COT (Carbono Orgânico Total); DQO (Demanda Química de Oxigênio); D_{col} (diâmetro da coluna); H_{col} (altura da coluna); SBR(*sequencing batch reactor*).

Diante dos estudos apresentados na Tabela 1, torna-se ainda mais evidente a diversidade do uso do processo Fenton na degradação de poluentes e também de diferentes tipos de reatores, com predominância da utilização de reatores em batelada. Isso ocorre devido à sua simplicidade e baixo custo comparado aos outros tipos de reatores, principalmente para estudos em escala de bancada. Observou-se também o uso combinado de reatores batelada com o reator SBR (do inglês - *sequencing batch reactor*), obtendo-se resultados sinérgicos. O SBR é empregado no tratamento biológico de matéria orgânica e degradação de compostos orgânicos biodegradáveis presentes em águas residuárias com uso de lodo ativado (BEN *et al.*, 2009; MANGAT; ELEFSINIOTIS, 1999).

Um dos exemplos dessa associação encontra-se no estudo desenvolvido por Fongsatitkul *et al.* (2004), onde o reator de oxidação de Fenton foi utilizado no estágio de pré-tratamento e pós-tratamento biológico do efluente de uma indústria têxtil com excelentes resultados em ambas as configurações, evidenciando a potencialidade que modelos de tratamento híbridos podem trazer para área de tratamento de efluentes. Destaca-se também o emprego de colunas de bolhas para aumentar a concentração de oxigênio dissolvido e como tecnologia para o tratamento de efluentes líquido-gasoso com compostos orgânicos voláteis em sua composição por meio da reação de Fenton.

Vários estudos têm realçado a aplicação dos reatores de leito fluidizado no processo Fenton. O uso desses reatores tem sido reportado como uma alternativa para a redução da geração de lodo no final do processo em razão da cristalização do lodo na superfície das partículas de SiO₂ e a formação de partículas de óxido de ferro fluidizadas, as quais podem atuar como catalisador na reação de Fenton heterogênea, gerando radicais hidroxila complementares e promovendo a dissolução reductiva do óxido de ferro que regenera o catalisador homogêneo de Fenton, aumentando a extensão da reação (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2016; LACSON *et al.*, 2018). Além disso, a separação do lodo pós-tratamento torna-se mais fácil e acessível em razão do ferro permanecer cristalizado na fase sólida nas partículas de sílica (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2016).

Em relação aos parâmetros operacionais, verificou-se que eles dependem do tipo de reator. No reator batelada, os principais parâmetros mencionados foram o controle do pH, da temperatura, a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de íons Fe²⁺. Para o CSTR os parâmetros foram os mesmos do reator batelada, além do controle de vazão e da determinação do tempo de retenção hidráulica (tempo que o efluente

permanece no reator). Para os reatores de leito fluidizado e de coluna de bolhas, somam-se aos parâmetros anteriores, variáveis como velocidade superficial do fluido, regime de fluxo, geometria do reator, tipos e tamanhos de partículas, tipos de distribuidor de gás, queda de pressão, propriedades de superfície e termodinâmicas. Nota-se que quanto mais complexo torna-se o reator mais variáveis estão envolvidas, tornando o processo de *scale up* dos reatores de leito fluidizado e coluna de bolhas mais laborioso.

Os projetos de *scale up* para os reatores químicos envolvem análise de aspectos cinéticos (constantes cinéticas, mecanismos de degradação e fenômeno de superfície), cinéticos e termodinâmicos (grau de avanço da reação e equilíbrio), e de fenômenos de transporte (escoamento, transferência de calor e de massa), sendo necessários muitos estudos em escala de laboratório para compreensão dos fenômenos envolvidos e partir para a escala piloto e real (COKER, 2001; SCHMAL, 2010). Ressalta-se que à medida que se aumenta a capacidade dos reatores as considerações de idealidade (condição mantida em escala de laboratório) deixam de ser válidas, em grande parte, aparecendo os problemas típicos dos reatores reais, tais como volumes mortos, caminhos preferenciais, gradientes de temperatura e de concentração (FOGLER, 2014; SCHMAL, 2010).

De acordo com Nauman (2008a), o aumento de escala dos reatores batelada e CSTR deve ser feito a partir de similaridades geométricas entre as suas dimensões lineares, como diâmetro do tanque e do agitador, altura do líquido no reator, distância das pás do agitador em relação a base do reator, entre outros. O reator tipo batelada em escala real pode apresentar problemas de mistura que acarretam em perfis de temperatura e concentração que podem ser minimizados com a mistura dos reagentes antes de adicioná-los ao reator e de um controle efetivo da temperatura, procedimento adotado costumeiramente (NAUMAN, 2008b). Esse reator é bastante útil na determinação da cinética da reação pela facilidade em variar os parâmetros da reação química do processo (SCHMAL, 2010). O CSTR também pode apresentar problemas de mistura, além da dificuldade em manter a temperatura operacional desejada e a condição de estado estacionário favorecendo o surgimento de volume morto, gradientes de temperatura e concentração que acarretam na diminuição da conversão da reação (FOGLER, 2014; NAUMAN, 2008a). Ademais, o CSTR requer equipamentos sofisticados para o controle adequado dos parâmetros do processo, elevando o seu custo (SCHMAL, 2010).

Os reatores batelada e CSTR para operarem como reatores ideais devem possuir um sistema de agitação para atingir a condição de mistura perfeita (todas as moléculas

em um volume de fluido permanece o mesmo intervalo de tempo dentro do reator e sem a presença de caminhos preferenciais) (FOGLER, 2014; SCHMAL, 2010). Nestes reatores a direção do escoamento pode ser radial, axial ou mista e, em alguns casos, deve-se evitar o escoamento misto pelo fato do seu caráter circulatório favorecer a formação de vórtices (CREMASCO, 2014).

No que tange aos reatores de leito fluidizado e coluna de bolhas, são reatores que apresentam alto grau de mistura em razão do seu escoamento turbulento, que dispensa o uso de agitação mecânica, promovendo uma maior conversão da reação, transferência de calor e massa que reduz perfis de temperatura e concentração ao longo do reator comparado ao batelada e o CSTR (DIONÍSIO, 2008; LIMA; RODRIGUES; MADEIRA, 2020; MIRANDA, 2014; SCHMAL, 2010). O seu aumento de escala carece de ensaios de modelagem e simulação prévia a fim de investigar, principalmente, o seu comportamento hidrodinâmico e mecanismos de transferência de calor e massa com auxílio de modelos matemáticos sofisticados que descrevem os fenômenos de transporte, cinéticos e termodinâmicos (DIONÍSIO, 2008; KNOWLTON; KARRI; ISSANGYA, 2005; LIMA *et al.*, 2018; MIRANDA, 2014).

Em relação ao escoamento nos reatores de leito fluidizado e coluna de bolhas, segundo Cremasco (2014) e Schmal (2010), ambos apresentam um escoamento bastante complexo não apresentando uniformidade nos perfis de velocidades ao longo do reator; essa característica dificulta a caracterização do seu escoamento e reconhecimento de possíveis problemas nestes reatores, como volumes mortos e caminhos preferenciais.

8.2 Reatores fotoquímicos

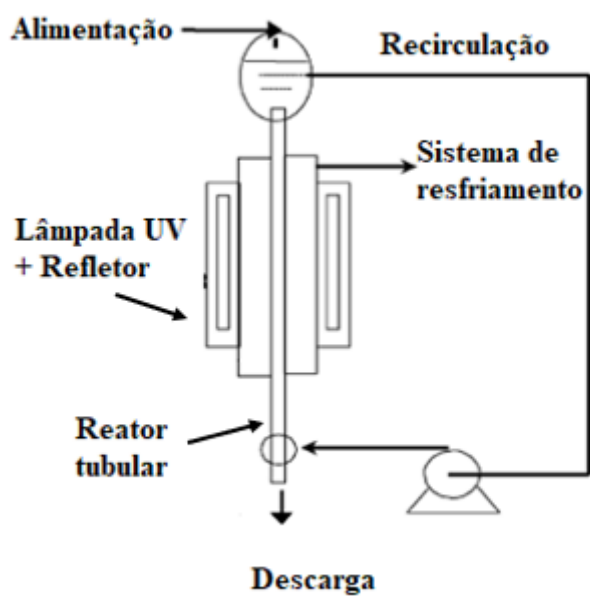
Os reatores fotoquímicos são reatores químicos com a presença de uma fonte luminosa artificial ou natural de luz ultravioleta ou visível que promove a incidência de fótons no meio reacional para ativar as reações fotoquímicas do processo foto-Fenton. Em relação à alimentação dos reatores fotoquímicos, ela é similar à dos reatores químicos.

Na pesquisa realizada acerca de reatores fotoquímicos notou-se a predominância de estudos utilizando o processo foto-Fenton com irradiação solar. Isso se deve em grande parte pelo alto custo energético do processo foto-Fenton com irradiação UV em relação ao solar (OTURAN; AARON, 2014). Verificou-se que os principais reatores empregados no processo foto-Fenton usando lâmpadas UV foram os de tipo batelada, CSTR, filme

descendente (FFR – do inglês *Falling Film Reactor*), tubular, tubular anular e coluna de bolhas. Para o processo foto-Fenton solar encontraram-se os reatores tubulares com coletores parabólicos compostos (CPC – do inglês *Compound Parabolic Concentrator*) e coletores parabólicos (PTC – do inglês *Parabolic-trough collectors*). Além disso, percebeu o aperfeiçoamento de novas tecnologias usando o processo foto-Fenton solar em reatores tipo *raceway pond* (tipicamente usados na produção de microalgas) com o propósito de tornar mais acessível e reduzir os custos do processo (BELALCÁZAR-SALDARRIAGA; PRATO-GARCIA; VASQUEZ-MEDRANO, 2018; FERNÁNDEZ *et al.*, 2016; FIORENTINO *et al.*, 2019; SALAZAR; GRISALES; GARCIA, 2019).

O reator tubular e tubular anular apresentam arranjos semelhantes, sendo constituídos por tubos cilíndricos de material transparente apenas diferindo pela presença de uma fonte luminosa concêntrica no interior do reator, configuração adotada no reator anular. No caso dos reatores tubulares, pode-se encontrar a configuração do tubo envolto sob a fonte luminosa ou fonte paralela ao(s) tubo(s) e o uso de superfícies refletoras. As Figuras 13 e 14 mostram um esquema simplificado de um reator tubular e tubular anular, respectivamente. O reator FFR é constituído por uma placa plana refletora perpendicular ou inclinada, onde o efluente escoava formando uma película fina promovendo uma maior área a ser irradiada (ALFANO *et al.*, 2000). Na configuração com luz solar a placa encontra-se em posição inclinada, sendo a inclinação dependente da latitude local (MALATO *et al.*, 2004). A Figura 15 ilustra um esquema de um reator tipo FFR com lâmpadas UV e a Figura 16 representa um FFR para processos fotoquímicos solares. No reator batelada e CSTR a fonte de radiação pode estar posicionada no interior do reator, acima ou paralela ao mesmo. As lâmpadas UV nos reatores colunas de bolhas ficam, geralmente, paralelas ao reator em posição vertical. Também são utilizadas superfícies refletoras nos reatores batelada, CSTR e coluna de bolhas.

Figura 13 – Esquema de um reator fotoquímico tubular.



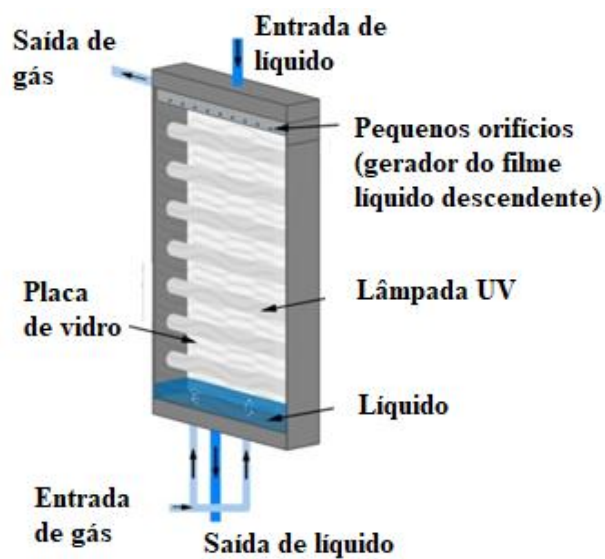
Fonte: Adaptado de RODRIGUEZ *et al.* (2002).

Figura 14 – Esquema simplificado de um reator fotoquímico tubular anular.



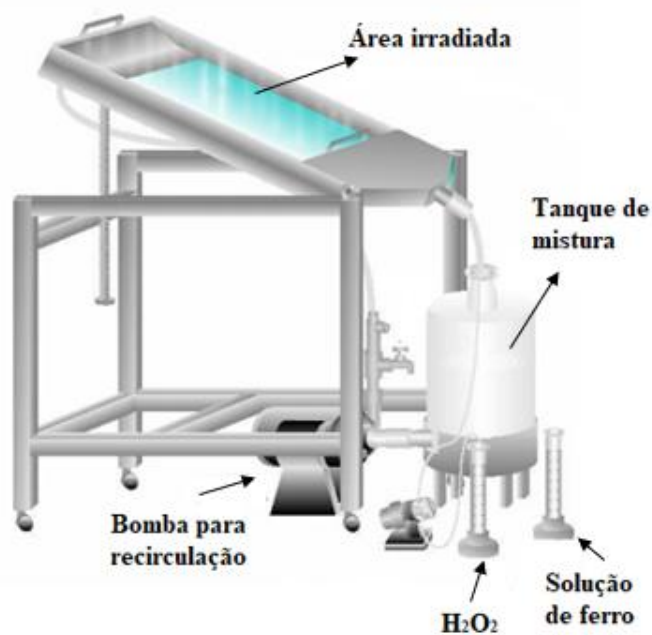
Fonte: Adaptado de PERES (2013).

Figura 15 – Esquema de um *Falling Film Reactor* com lâmpada UV.



Fonte: Adaptado de HAMA AZIZ (2019).

Figura 16 – Esquema de um *Falling Film Reactor* para aplicação fotoquímica solar.



Fonte: Adaptado de MOTA (2005).

Em relação aos reatores solares, estes podem ser classificados em reatores concentradores (PTC e CPC) e não-concentradores (FFR e *raceway pond*) de radiação solar. Um reator tipo PTC possui concentração média e consiste em um tubo absorvedor localizado na linha focal de uma superfície refletora de luz móvel com perfil parabólico que concentra toda a radiação no eixo focal geométrico da parábola (onde se encontra o tubo), sendo caracterizado como um reator tubular típico que pode ser operado com escoamento pistonado e aproveita apenas a radiação direta (ALFANO *et al.*, 2000; MALATO *et al.*, 2004). O reator PTC possui sistema de rastreamento solar com um ou dois eixos que mantém o plano de abertura do coletor na posição perpendicular aos raios solares (MALATO *et al.*, 2004). A Figura 17 apresenta um exemplo de um reator PTC.

Figura 17 - Reatores Parabolic-Trough Collectors.



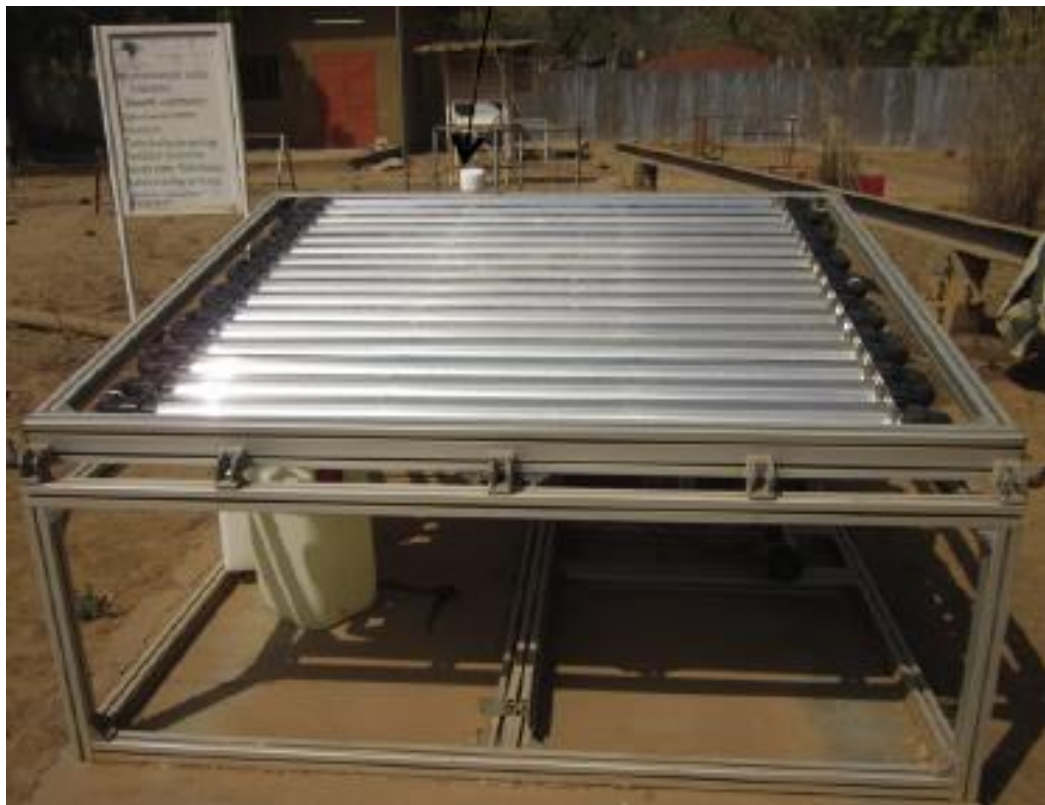
Fonte: PSA – Ciemat.⁷

Por sua vez, o reator CPC possui baixa concentração e consiste em tubos localizados no ponto de conexão entre dois refletores estáticos; é constituído por duas superfícies refletoras semicilíndricas, de formato parabólico, truncadas e dispostas lado a lado, promovendo um maior aproveitamento da irradiação solar incidente (ALFANO et

⁷ Plataforma Solar de Almería.

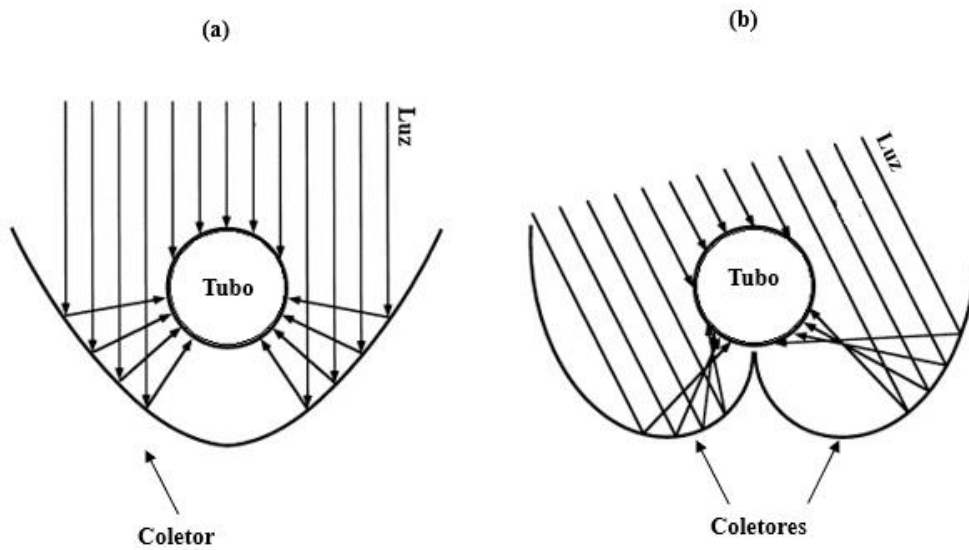
al., 2000). A Figura 18 ilustra um modelo de reatores CPC. Estes reatores são capazes de coletar tanto a radiação direta quanto a difusa (MALATO *et al.*, 2004). Por aproveitarem a radiação difusa, os reatores CPC têm a vantagem de poderem ser usados em dias nublados, quando apenas a radiação difusa está presente no ambiente (ALFANO *et al.*, 2000; NASCIMENTO *et al.*, 2007). A Figura 19 representa os perfis da radiação dos coletores para os reatores PTC e CPC.

Figura 18 - Reator *Compound Parabolic Concentrator*.



Fonte: NDOUNLA *et al.* (2014).

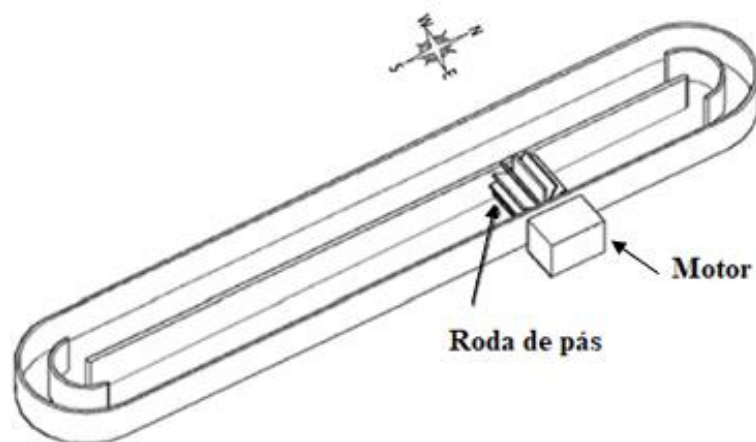
Figura 19 - Perfil da radiação dos coletores de um reator: (a) PTC e (b) CPC.



Fonte: Adaptado de ALFANO *et al.* (2000).

Os reatores tipo *raceway pond* consistem em canais abertos, em formato elíptico, onde a água é colocada em movimento por um sistema de roda de pás e sua profundidade pode ser ajustada para promover maior absorção de fótons (RIVAS *et al.*, 2015), conforme pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20 – Esquema de um reator *raceway pond*.



Fonte: Adaptado de RIVAS *et al.* (2015).

Em relação às limitações do processo foto-Fenton, os estudos apontam os seguintes fatores: geometria, custo com energia e lâmpadas (foto-Fenton UV), superfícies refletoras, modelos matemáticos que estimem o campo de radiação no reator com boa precisão, a deposição de óxidos de ferro nas paredes do reator que reduzem a iluminação no reator e variações climáticas (irradiação solar e temperatura ambiente), este último no caso do foto-Fenton solar (COLINA-MARQUEZ; CASTILLA-CABALLERO; MACHUCA-MARTINEZ, 2016; LI PUMA, 2005; MALATO *et al.*, 2002, 2009; CABRERA-REINA *et al.*, 2020; RIBEIRO, 2009; SPASIANO *et al.*, 2015). Na Tabela 2 encontram-se compilados alguns estudos empregando o processo foto-Fenton com irradiação UV artificial e na Tabela 3 usando irradiação solar.

Tabela 2 – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos com irradiação UV.

Referência	Condições experimentais/ Objeto de estudo	Principais resultados	Tipo de reator
Rodriguez <i>et al.</i> (2002)	<p>L: 100 cm, D_{ex}: 2,2 cm, D_{in}: 1,85 cm 4 lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (15 W, $\lambda = 253,7$ nm) Fluxo de fótons na entrada: 19,4 μeinstein/s Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 2,7 – 3; Temperatura: 25 °C Operação descontínua</p> <hr/> <p>A influência da irradiação no tratamento do nitrobenzeno em soluções aquosas em três diferentes reatores fotoquímico: tubular, simulador solar e solar.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Redução de aproximadamente 95% do COT no tratamento foto-Fenton utilizando a luz solar fornecendo a melhor mineralização. •Fe²⁺ e o Fe³⁺ atingiram o mesmo nível de degradação com tempos de irradiação prolongado. 	Tubular
Teixeira <i>et al.</i> (2005)	<p>Volume do reator: 0,5 L 1 lâmpada de mercúrio de média pressão (450 W) Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 2 – 3; Temperatura: 30 °C Operação semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Remediação de foto-Fenton de águas residuárias contendo agroquímicos por diferentes POAs.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Nas condições experimentais, o processo foto-Fenton mostrou-se superior aos demais POAs, em quaisquer concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ em razão da maior penetração e absorção da luz até 410 nm; •Os resultados apontaram para o uso de irradiação solar e aplicação comercial de baixo custo. 	Tubular Anular
García-Montaña <i>et al.</i> (2006)	<p>Volume do reator: 0,3 L Diferentes razões de [H₂O₂]/ [Fe²⁺] pH: ~ 3; Temperatura: ~ 23 °C 1 lâmpada fluorescente de luz negra (6 W, $\lambda = 350$ nm) Fluxo de fótons na entrada: 1,38.10⁻⁹ einstein/s</p> <hr/> <p>Determinar das melhores condições para o processo foto-Fenton como pré-tratamento de um SBR para a remoção comercial de <i>Cibacron Red FN-R</i>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •As melhores condições de pré-tratamento correspondem à concentração do reagente de Fenton de 20 mg/L Fe²⁺ : 250 mg/L H₂O₂ com tempo de irradiação de 90 min; •80% de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) no sistema integrado. 	Batelada

Tabela 2 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos com irradiação UV.

Modirshahla; Behnajady; Ghanbary (2007)	<p>Volume do reator: 0,5 L Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH: ~ 3; Temperatura ambiente 1 lâmpada UV-C de mercúrio de baixa pressão (30 W, λ = 254 nm) A intensidade da luz UV-C: 8,6 – 45,3 W/m²</p> <hr/> <p>Descoloração e mineralização do corante azo <i>Acid Yellow 23</i> pelos processos Fenton e foto-Fenton.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •A degradação é fortemente dependente do pH, concentrações iniciais do corante, Fe²⁺, H₂O₂ e intensidade da luz UV. •Para os processos Fenton e foto-Fenton observou-se que a descoloração diminui com o aumento da concentração inicial do corante. •O processo foto-Fenton provou ser o mais eficiente e promove uma maior taxa de oxidação do que o processo Fenton e permite atingir 90% de degradação do corante azo em cerca de 10 min de reação. 	Batelada
Kortangsakul e Hunsom (2009)	<p>Volume do reator: ~ 79 L Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 5 – 9; Temperatura ambiente Lâmpadas UV-A (15 W cada, λ = 365 nm) Potência da lâmpada: 60 – 120 W Vazão: 4 L/min; Tempo de residência: 8,75 min Intensidade de luz UV-A incidente: 27,96 W/m²</p> <hr/> <p>A otimização dos parâmetros de foto-oxidação para remediar águas residuárias da indústria têxtil usando planejamento fatorial.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Atingiu a condição de estado estacionário entre 5 a 10 minutos após o início do processo; •As eficiências de remoção de cor e DBO foram afetadas pela taxa de alimentação de H₂O₂ e Fe²⁺; •As condições ideais para o tratamento de águas residuárias têxteis foram encontradas em 25 ml H₂O₂/min, 5 ml Fe²⁺/min e 90 W de potência UV-A por 20 min; •Remoção de 69,2 % da coloração; •Redução de 99,4 e 48,5% da DBO e de COD, respectivamente. 	CSTR
Silva <i>et al.</i> (2012)	<p>Volume do reator: 0,9 L 1 lâmpada de mercúrio de alta pressão (400 W) Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 2,5 – 3; Temperatura ambiente Operação semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Integração do processo de flotação por ar induzido com o foto-Fenton para tratamento de águas residuárias contaminadas com xileno.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Utilizou-se planejamento fatorial para avaliar a eficiência de degradação da carga orgânica; •Degradações acima de 90% foram alcançadas em todos os casos analisados após 90 min de reação, atingindo 100% de mineralização nas concentrações otimizadas dos reagentes de Fenton; •A integração do processo mostrou-se adequado, obtendo 100% de remoção da carga orgânica em 20 min de reação. 	Tubular Anular

Tabela 2 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos com irradiação UV.

Handa <i>et al.</i> (2013)	<p>Volume do reator: ~ 7 L D_{col}: 0,098 m e H_{col}: 1,40 m Diferentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ pH ~ 3; Temperatura ambiente 3 lâmpadas de luz UV (40 W cada, $\lambda = 352$ nm) Fluxo de gás (ar e tolueno): 5 L/min Operação contínua e descontínua</p> <hr/> <p>Avaliação do efeito das concentrações dos reagentes de Fenton na degradação do gás tolueno em um reator tipo coluna de bolha.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • A eficiência de degradação do tolueno aumentou com o aumento das dosagens dos reagentes de Fenton; • A remoção e mineralização máximas de tolueno no gás residual foram de 95% com concentração de H_2O_2 acima de 150 mg/L, de Fe^{2+} acima 10 mg/L, e a concentração inicial de tolueno de 0,25 mg/L, com três lâmpadas UV; • A mineralização do tolueno está relacionada ao ciclo redox do ferro e à decomposição do H_2O_2 impulsionada pelos reagentes de Fenton e luz UV. 	Coluna de bolhas
Tokumura; Shibusawa; Kawase (2013)	<p>Volume do reator: ~ 7 L D_{col}: 0,098 m e H_{col}: 1,40 m Diferentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ pH ~ 3; Temperatura ambiente 3 lâmpadas de luz UV (40 W cada, $\lambda = 352$ nm) Fluxo de gás (ar tolueno): 5 L/min Operação semi-contínua</p> <hr/> <p>Desenvolvimento de um modelo de simulação dinâmica da degradação do tolueno gasoso pela reação foto-Fenton.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Determinou-se a cinética da reação de degradação multifásica do tolueno; • Constatou-se que o ciclo redox do ferro, que gera o radical hidroxila, é um processo chave no processo foto-Fenton e com isso esse fenômeno foi considerado na proposição do modelo; • O modelo proposto pode representar de forma satisfatória os comportamentos dinâmicos bastante complexos do reator. 	Coluna de bolhas
Blanco <i>et al.</i> (2014)	<p>Volume do reator: 2 L $[H_2O_2]$: 4950 mg/L, $[Fe^{2+}]$: 216 mg/L pH ~ 2,7; Temperatura: 25 – 45 °C 2 lâmpadas fluorescentes de luz negra (25 W cada, $350 < \lambda < 400$ nm) Intensidade de luz UV-A incidente: 27,96 W/m².</p> <hr/> <p>Avaliação do processo foto-Fenton isolado e integrado a um SBR para recuperação de águas residuárias têxteis.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Redução de 79% DQO e 75% COT, bons níveis de remoção de <i>E. coli</i> e de compostos aromáticos com o processo foto-Fenton isolado; • A integração foto-Fenton e SBR removeu 97% da DQO e 95%; • Em ambos os casos, o teor de Fe^{2+} foi superior ao teor recomendado pela legislação do país e pela empresa onde o estudo foi realizado. 	Batelada

Tabela 2 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos com irradiação UV.

Romero <i>et al.</i> (2016)	<p>Volume do reator: 2 L Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH: 1 – 7 ; Temperatura: ~ 25 °C 3 lâmpadas UV-A de luz negra azul (6 W cada, 350 < λ < 400 nm); 3 lâmpadas UV-C de vapor de mercúrio de baixa pressão (8 W cada, λ = 254 nm) Fluxo de radiação UV-A: 1,97 J/s; Fluxo de radiação UV-C: 8,01 J/s</p> <hr/> <p>Degradação de metoprolol pelo processo foto-Fenton: em diferentes reatores fotoquímicos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Obtiveram-se os melhores resultados de degradação do metoprolol com as maiores concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂; •100% de eliminação do metoprolol em 7 min de reação e 81,2% de conversão de COT em 90 min de reação para o reator de luz artificial UV-A; •100% de eliminação de metoprolol em 20 min de reação e 17,6% de conversão de COT em 60 min de reação utilizando o reator de luz artificial UV-C. 	Batelada
Hama Aziz <i>et al.</i> (2018)	<p>Volume do reator: ~ 10 L (66 × 29 × 5 cm) 2 placas de com uma área superficial de 66 × 29 cm (cada) Espessura do filme líquido 150 μm Diferentes; [H₂O₂]; [Fe²⁺] 20 mg/L pH ~ 5; Temperatura ambiente 7 lâmpadas UV-A (15 W, 300 < λ < 420 nm) Intensidade da luz UV-A incidente: 1 mW /cm² Operação contínua</p> <hr/> <p>Avaliação da decomposição e mineralização de azul de metileno em meio aquoso via ozonização, foto-Fenton, fotocatalise e plasma não térmico comparados em termos de rendimento energético.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •A oxidação de Fenton e a ozonização foram consideradas os métodos mais eficientes para a descoloração do azul de metileno, todavia esses POAs alcançaram uma mineralização bastante baixa. •Um tratamento combinado da ozonização com fotocatalise demonstrou um efeito sinérgico na eficiência da mineralização; •A adição de Fe²⁺ à solução no plasma não térmico sob atmosfera de argônio melhorou a eficiência de degradação devido à ocorrência da reação de Fenton; •O rendimento energético para conversão de 50% do azul de metileno foi calculado entre 0,13 e 20,5 g/kWh, sendo que os valores máximo e mínimo foram obtidos pela ozonização e oxidação fotocatalítica, respectivamente. 	FFR planar
Hama Aziz (2019)	<p>Volume do reator: ~ 10 L 2 placas de com uma área superficial de 68 × 29 cm (cada) Espessura do filme líquido ~ 150 μm Diferentes; [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 3 – 11; Temperatura ambiente 7 lâmpadas UV-A (15 W, 300 < λ < 420 nm) Intensidade da luz UV-A incidente: 1 mW /cm² Operação contínua</p> <hr/> <p>Aplicação de diferentes POAs para a remoção de ácidos cloroacéticos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Dentre os processos examinados, a combinação de foto-Fenton com ozonização foi considerada a mais rápida para degradação dos contaminantes; •Foram investigados os efeitos de diferentes parâmetros como concentração inicial de Fe²⁺, [H₂O₂] e dos contaminantes no foto-Fenton combinado com a ozonização. A proporção ótima encontrada de [Fe²⁺]:[H₂O₂] que resultou no melhor resultado de degradação foi 0,12; •Os resultados do estudo confirmaram que o método de ozonização combinado com fotocatalise e outros POAs pode ser um eficiente e promissor para decompor os poluentes orgânicos recalcitrantes contidos nas águas residuárias. 	FFR planar

Tabela 2 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos com irradiação UV.

Audino <i>et al.</i> (2019)	<p>Volume do reator: 6 L 1 lâmpada actínica (36 W, $350 < \lambda < 400$ nm) Fluxo de fótons na entrada: 0,336 m einstein/min Diferentes $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ pH $\sim 2,7 - 3$; Temperatura ambiente Operação semi-contínua (recirculação)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Redução de 68,5% de COT após 75 min de reação na reação com irradiação UV e com as maiores concentrações dos reagentes de Fenton; • Para a proposição do modelo cinético o campo de radiação dentro do reator foi levado em consideração através da taxa volumétrica local de absorção de fótons, avaliada assumindo um modelo de fonte de linha com emissão esférica e isotrópica. 	Tubular Anular
Shinozawa <i>et al.</i> (2020)	<p>Volume do reator: ~ 250 mL (batelada) D_{in}: 0,5 mm; L: 10 – 40 m Diferentes $[Fe^{2+}]$; $[H_2O_2]$: 10 mM pH: 2,9 ; Temperatura: ~ 25 °C 1 lâmpada de luz visível LED (12,4 W) em diferentes intensidades 1 lâmpada fluorescente com intensidade de 31.500 lx Operação contínua e descontínua</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Foi proposto um modelo cinético que leva em consideração a formação de um complexo que absorve a luz visível e reduz o íon férrico para descrever os comportamentos de degradação observados nos experimentos em batelada e no microrreator; • O aumento da $[Fe^{2+}]$ promoveu maior degradação do carbofurano sob luz visível; • A degradação do carbofurano foi rápida e eficiente sob luz visível com maior intensidade no reator em batelada; • O microrreator apresentou taxa de degradação 7,5 vezes maior de carbofurano sob luz visível com intensidade mais baixa em comparação com o reator batelada. 	Batelada e Tubular Helicoidal

COD (Carbono Orgânico Dissolvido); COT (Carbono Orgânico Total); DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio); DQO (Demanda Química de Oxigênio); D_{col} (diâmetro da coluna); H_{col} (altura da coluna); SBR (*sequencing batch reactor*); POA (Processos Oxidativos Avançados).

Tabela 3 – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos solares.

Tipo de reator	Condições experimentais/ Objeto de estudo	Principais resultados	Referência
Nascimento <i>et al.</i> (2007)	<p>Volume irradiado: 1,0 L (PTC) PTC – 9 tubos em série (D_{in}:11,0 mm; L:1,2 m) Volume tratado: 10,0 L (FFR) 1 placa refletora com área irradiada de 0,38 m² (FFR) Área irradiada: 2,34 m² Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 2,8 – 3; Temperatura: ~ 25 – 60 °C</p> <hr/> <p>Análise do processo foto-Fenton solar no tratamento de diferentes águas residuárias industriais.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Os resultados experimentais revelaram a interação das concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ e a proporção das componentes de radiação solar direta e difusa na degradação dos efluentes no reator PTC; •Mais de 90% de COT foram removidos em cerca de 2 – 3 h em baixa concentrações dos efluentes nos dois reatores analisados; •A degradação dos efluentes mostrou-se possível mesmo em dias nublados, desde que [H₂O₂] e [Fe²⁺] sejam selecionados convenientemente. 	PTC e FFR
Nogueira <i>et al.</i> (2008)	<p>Volume irradiado: 1,0 L 9 tubos em série (Dext: 16 mm, Din:11,0 mm L:1,2 m) Área irradiada: 2,34 m² Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 3; Temperatura: ~ 22,9 – 36,7 °C Operação descontínua e semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Avaliar o uso do processo foto-Fenton solar no tratamento de águas contaminadas com fenol.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Mais de 90% do carbono orgânico foram removidos em 3 horas nos experimentos realizados em batelada, em condições específicas de [H₂O₂], [Fe²⁺] e radiação solar adotadas no estudo; •Nos experimentos semi-contínuos, a radiação solar direta teve um efeito significativo na remoção de carbono; •As variáveis manipuladas (concentrações de fenol, ferro e peróxido, taxas de alimentação de fenol e peróxido) e o modo de operação (descontínuo e semi-contínuo) podem ser combinados a fim de compensar variações da energia solar radiante. 	PTC
Klamerth <i>et al.</i> (2010)	<p>Volume da planta solar: 35 L Dois módulos de 11 L com 12 tubos em série (D_{ex}:30 mm) Diferentes intensidades da irradiância solar [Fe²⁺] = 5 mg/L; [H₂O₂] = 50 mg/L pH ~ 6 – 7 Operação semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Degradação de 15 contaminantes emergentes com baixas concentrações em efluentes reais de estação de tratamento de águas residuárias municipais via foto-Fenton.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Os testes de toxicidade com <i>Vibrio fisheri</i> mostraram que a degradação dos compostos nos efluentes reais acarretou no aumento da sua toxicidade; •Verificou-se a presença de espécies intermediárias (CO₃²⁻ e HCO₃⁻) que atuam como sequestradores dos radicais hidroxila afetando a taxa de degradação e que devem ser removidos antes da reação de foto-Fenton. 	CPC

Tabela 3 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos solares.

Freire <i>et al.</i> (2014)	<p>1 placa refletora com área irradiada de 0,98 m² Taxa de fluxo: 200 L/h Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH inicial ~ 3; Temperatura ambiente Operação semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Estudo da remoção do fenol em sistema aquoso pelo processo foto-Fenton solar.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •O planejamento fatorial experimental mostrou que [H₂O₂] foi muito importante para a eficiência do processo; •97% de redução da DQO com a concentração inicial de fenol = 200 mg/L, a razão mássica [Fenol]: [H₂O₂] = 1,5 e razão molar [H₂O₂]:[Fe²⁺] = 7,5; •A maior degradação do fenol foi obtida com [Fenol]_{inicial}: [H₂O₂] = 2,0; •Quando [H₂O₂] excedeu o seu valor ótimo a degradação do fenol foi reduzida. 	FFR
Ndounla <i>et al.</i> (2014)	<p>Volume da planta solar: 50 L 16 tubos em série (Din:30,6 mm , L:1,50 m) Diferentes intensidades da irradiância solar Diferentes [H₂O₂] pH ~ 6,5 – 8; Temperatura: ~ 28 – 45 °C Operação semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Influência da irradiância nas taxas de inativação de bactérias entéricas, evolução do pH e de compostos de nitrogênio mineral durante a desinfecção natural da água pelo processo foto-Fenton.</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Não se observou nenhum novo crescimento das bactérias na água tratada pelo processo de desinfecção via foto-Fenton pelo período de uma semana após o tratamento; •Notou-se um impacto significativo da irradiância no processo de inativação das bactérias; •Os experimentos revelaram que o nível de irradiância mais alto leva a menor tempo de desinfecção efetivo e dose para atingir a desinfecção bacteriana; •O pH, a concentração de nitrito e nitrato aumentaram durante o processo de foto-desinfecção, enquanto que concentração de amônia aquosa reduziu. 	CPC
Luna <i>et al.</i> (2014)	<p>1 placa refletora com área irradiada de 0,437 m² A intensidade da luz solar: 300 – 800 W/m² Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH inicial ~ 5 – 7; Temperatura: ~ 22 – 31 °C Operação semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Degradação de uma solução salina aquosa de fenol, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCP).</p>	<ul style="list-style-type: none"> •As concentrações iniciais de Fe²⁺ e H₂O₂ apresentam efeito significativo na degradação dos poluentes em termos da remoção de COD, enquanto o pH não apresentou influência; •Nos experimentos, mesmo iniciados com pH inicial > 3, ocorreu remoção eficiente da COD ao longo do tempo de reação, promovendo uma remoção mais lenta no início e aumentando expressivo quando o pH atingiu o valor ótimo de 3; •85% de remoção de COD após 180 min e a remoção total da mistura salina em cerca de 30 min, nas condições experimentais mais adequadas. 	FFR

Tabela 3 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos solares.

Rivas <i>et al.</i> (2015)	<p>Volume total: 360 L Comprimento 3,85 m: Largura:0,64 m Profundidade: 5 – 15 cm Diferentes [Fe²⁺] A intensidade da luz solar: 10 – 31 W/m² [H₂O₂]: 50 mg/L pH ~ 2,8; Temperatura ambiente Operação contínua</p>	<ul style="list-style-type: none"> •O reator <i>raceway pond</i> mostrou ser uma tecnologia viável para remoção de micropoluentes; •Estimou-se que ele permite operar com elevada capacidade de tratamento (40-133 mg/h.m²), dependendo da estação do ano e da variação da irradiância; •Foi desenvolvido um modelo matemático que pode ser ajustado para prever a degradação do micropoluento, considerando a absorção de fótons e os efeitos da saturação da irradiância; •O modelo permite prever as condições de operação (concentração de ferro e profundidade do líquido) em função da irradiância. 	<i>Raceway ponds</i>
Belalcázar-Saldarriaga; Prato-Garcia; Vasquez-Medrano (2018)	<p>Volume total: 5000 cm³ Profundidade: 9 cm Diferentes [Fe²⁺], [H₂O₂] A intensidade da luz solar: 10 – 31 W/m² pH ~ 2,8; Temperatura ambiente Operação contínua</p>	<ul style="list-style-type: none"> •A irradiação mal afeta a descoloração, mas reduz consideravelmente a biodegradabilidade; •97% de descoloração e a geração de um efluente biodegradável, usando 15% do H₂O₂ necessário para mineralizar o corante; •A avaliação do ciclo de vida indica que os principais pontos críticos dos reatores <i>raceway pond</i> são o consumo de energia e de H₂O₂. 	<i>Raceway pond</i>
Davididou <i>et al.</i> (2019)	<p>Volume da planta solar: 39 L 12 tubos em série (Din:30,0 mm, Dext: 31,8 mm, L:1,41 m) Área iluminada: 0,75 – 3 m² Diferentes [H₂O₂] e [Fe²⁺] pH ~ 2,8 – 5,9; Operação semi-contínua (recirculação)</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Os resultados mostraram que o foto-Fenton convencional pode degradar a sacarina e seus intermediários, bem como eliminar a toxicidade crônica do efluente; •Compostos presentes na água residuária do moinho de azeite formaram complexos de ferro capazes de catalisar a decomposição de H₂O₂ e gerar o radical hidroxila; •As melhores taxas de degradação com uso da água residuária de moinho de azeite foram obtidas aumentando a sua diluição na mistura de reagentes. 	CPC
	<p>Degradação de sacarina pelo processo foto-Fenton convencional e com uso de águas residuárias de moinho de azeite como agente quelante de ferro.</p>		

Tabela 3 (cont.) – Alguns estudos sobre foto-Fenton homogêneo em diferentes reatores fotoquímicos solares.

<p>Cabrera-Reina <i>et al.</i> (2019)</p>	<p>Volume total: 7 L (reatores tubulares) Área iluminada: 0,42 m² (reatores tubulares) Volume total: 18 L (5 cm de profundidade) e 80 L (15 cm de profundidade) (<i>raceway pond</i>) Área iluminada: 0,36 m² (5 cm de profundidade) e 0,53 m² (15 cm de profundidade). [Fe²⁺]: 20 mg/L [H₂O₂]: 400 mg/L pH ~ 2,8; Temperatura ambiente Operação contínua e semi-contínua (recirculação)</p> <hr/> <p>Comparação do desempenho de diferentes reatores solares no tratamento de águas residuárias industriais via foto-Fenton solar.</p>	<p>•A comparação dos fotoreatores em termos de capacidade de tratamento (mg de COD removido/m²·min) mostrou que o reator <i>raceway pond</i> com 15 cm de profundidade de líquido apresentou os melhores resultados, com valores até duas ou três vezes superiores aos dos reatores tubulares; •Em termos de capacidade de tratamento e investimento no fotoreator (mg de COD removido/€ m²), os resultados apontaram diferenças em até duas ordens de magnitude entre o reatores <i>raceway pond</i> (com diferentes profundidades) em relação ao fotoreatores com coletores solares.</p>	<p>CPC, Coletor Plano e <i>Raceway pond</i></p>
<p>Arzate <i>et al.</i> (2020)</p>	<p>Volume total: 16 L Comprimento: Largura: Profundidade: 5 cm Diferentes [H₂O₂] e [Fe³⁺]:EDDS pH ~ 6,1 – 7,5 ; Temperatura ambiente Operação contínua</p> <hr/> <p>Remoção de contaminantes emergentes de efluente de tratamento secundário pelo processo foto-Fenton solar de fluxo contínuo em pH neutro.</p>	<p>•60% de degradação com concentrações dos reagentes de 0,1 mM Fe³⁺:EDDS numa proporção molar de 1:1 e 0,88 mM de H₂O₂; •Apresentou taxas de degradação semelhantes (~ 66-67%) durante três dias consecutivos; •Estimou-se que a capacidade de tratamento de 900 L/(m²· dia) pode ser alcançada operando em regime contínuo com tempo de retenção hidráulica de 20 min, 6 h por dia com 0,1 mM de Fe³⁺:EDDS e 0,88 mM de H₂O₂.</p>	<p><i>Raceway pond</i></p>

COD (Carbono Orgânico Dissolvido); DQO (Demanda Química de Oxigênio) Dex (diâmetro externo); Din (diâmetro interno); L (comprimento); EDDS (ácido etileno diamino di-succínico).

Os estudos mencionados nas Tabelas 2 e 3 demonstram que o processo foto-Fenton é uma alternativa eficiente para o tratamento de diferentes tipos de efluente e mostram também a diversidade de reatores fotoquímicos que podem ser empregados no processo. A maioria dos estudos analisados que utilizam o processo foto-Fenton/UV corresponde à escala de laboratório e encontraram-se poucos estudos empregando o processo foto-Fenton com radiação UV com a finalidade de modelagem e simulação para fins de aumento de escala de reatores fotoquímicos, conforme também observado em estudo realizado por Cabrera-Reina *et al.* (2020). Acredita-se que isso tenha relação aos altos custos envolvidos no processo, como gastos com lâmpadas e energia, desmotivando o uso comercial e inviabilizando a ampliação de escala desses reatores.

Em relação aos reatores fotoquímicos citados, os estudos reportaram majoritariamente o uso de reatores batelada e tubulares no processo foto-Fenton/UV e os reatores CPC no processo foto-Fenton solar com vários estudos sobre análise de aumento de escala e custos do processo, demonstrando o seu potencial para uso em escala real (KLAMERTH *et al.*, 2010; CABRERA-REINA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2016). Acredita-se que isso esteja relacionado ao baixo custo e simplicidade que envolvem esses reatores.

O uso do FFR está mais restrito ao uso no foto-Fenton solar e fotocatalise heterogênea solar em pequena escala, como alternativa para redução do consumo energético e de lâmpadas UV para manter uma grande área irradiada. O reator PTC, devido ao seu alto custo e limitações, é pouco utilizado para o processo foto-Fenton solar e suas aplicações atualmente encontram-se mais voltadas à geração de energia, sistemas de aquecimento e produção de produtos de química fina (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2010; SPASIANO *et al.*, 2015)

Notou-se também o emprego de reatores tipo colunas de bolhas como alternativa para a degradação de efluentes gasosos e compostos orgânicos voláteis pelo processo foto-Fenton. Além disso, verificaram-se vários estudos que usam a combinação foto-Fenton com tratamento biológico SBR e outras tecnologias, como a flotação, com intuito de maximizar a taxa de degradação, indicando ser uma tendência na área de tratamento de efluentes empregando os processos Fenton/foto-Fenton, conforme apontam também outros estudos (PLIEGO *et al.*, 2015; SALAZAR; GRISALES; GARCIA, 2019). Todos os estudos relacionados aos reatores de leito fluidizado no processo foto-Fenton estão

intimamente relacionados ao processo foto-Fenton heterogêneo (FARSHCHI; AGHDASINIA; KHATAEE, 2018; HUANG; HUANG, 2009).

Nos reatores fotoquímicos, o arranjo lâmpada/reator, escolha da fonte luminosa, inclinação em relação à fonte luminosa, resfriamento da lâmpada, reflexão da radiação UV nas paredes do reator, convergência da geometria da lâmpada com a do reator, área irradiada, campo radiante, comprimento de onda de excitação e a presença de superfícies refletoras (coletores nos reatores solares) são alguns dos fatores importantes para promover uma maior incidência de fótons no reator (MOTA, 2005; OPPENLÄNDER, 2003c). Isso demonstra o quanto é complexo o aumento de escala dos reatores fotoquímicos, comparado aos reatores químicos, devido à adição de aspectos ópticos da engenharia fotoquímica aos parâmetros dos reatores químicos (LI PUMA, 2005).

De acordo com Spasiano *et al.*, (2015), no aumento de escala dos reatores fotoquímicos para-se obter um aumento da área da superfície exposta à irradiação por unidade de volume do reator o projetista deve levar em consideração parâmetros axiais e radiais para obtenção de uma distribuição uniforme da luz solar dentro do reator. Nascimento *et al.* (2007) apontam que no desenvolvimento de reatores solares é importante analisar e considerar a eficiência do sistema em relação à distribuição do campo de luz, devido à possibilidade da fração removida do contaminante apresentar uma dependência linear com a quantidade de energia luminosa que incide no reator. No projeto de reatores fotoquímicos também devem ser considerados os desvios da idealidade que acontecem à medida que se aumenta a capacidade do reator, sendo necessário o uso de modelos físico-matemáticos que descrevem o comportamento da luz no reator, somados aos dos reatores químicos mencionados na seção 8.1 (ALFANO *et al.*, 2000; COLINA-MARQUEZ; CASTILLA-CABALLERO; MACHUCA-MARTINEZ, 2016).

O projeto de reatores tubulares envolve vários elementos, tais como número de tubos, diâmetro e comprimento do tubo, tempo médio de residência para reatores que operam em modo contínuo e semi-contínuo, mistura e escoamento. Este último é uma variável crítica devido à possibilidade do escoamento promover efeitos de difusão radial e axial gerando gradientes de temperatura e de concentração nestas direções, prejudicando o andamento da reação química; quando o escoamento no reator tubular não é ideal, o seu dimensionamento torna-se bastante trabalhoso, necessitando de estudos de modelagem e simulação com uso de modelos matemáticos que incorporem elementos de não idealidade com o intuito de se obter resultados mais confiáveis sobre o seu escoamento (NAUMAN,

2008c; SCHMAL, 2010). Os reatores tubulares têm a sua geometria e diâmetro do tubo limitados pela absorção da luz; diâmetros superiores a 10 cm aumentam o comprimento do caminho óptico reduzindo a eficiência da foto-oxidação pela diminuição da absorção dos fótons e requerem uma maior espessura da parede do tubo para resistir às pressões mais elevadas, aumentando assim os custos (CARRA *et al.*, 2014; MALATO *et al.*, 2009, 2004). Os tubos dos reatores fotoquímicos devem ser produzidos com materiais que promovam maior transmitância da radiação UV; os principais materiais utilizados são o vidro de borossilicato com baixo teor de ferro e fluoropolímeros (MALATO *et al.*, 2009).

O regime de escoamento nos reatores tubulares pode ser laminar, turbulento e pistonado, sendo definido através do número de Reynolds. Sabe-se que à medida que se eleva o número de Reynolds, o escoamento torna-se turbulento promovendo, assim, um maior contato entre as espécies químicas no reator; e a condição de escoamento pistonado é atingida quando o escoamento apresenta um perfil de velocidade radial uniforme em todo seu comprimento (SCHMAL, 2010). Além disso, o regime turbulento promove perda de carga considerável para sistemas tubulares longos, necessitando ser avaliada no projeto de reatores (MALATO *et al.*, 2004). Deve-se evitar o regime laminar, pois pode ocasionar volumes mortos (SCHMAL, 2010).

Malato *et al.* (2002) em seu estudo sobre projeto de reatores fotoquímicos solares em escala piloto descrevem os principais elementos e fatores a serem considerados em sua confecção, tais como absorção da radiação, fotólise direta, fluxo radiante, escolha de tubos de materiais resistentes às condições ambientais e quimicamente inertes com boa capacidade de absorção de radiação, escolha de uma superfície refletora, entre outros. Além disso, os autores apontam que um dos principais fatores limitantes dos sistemas não-concentradores de radiação, FFR, é o seu regime de fluxo, geralmente laminar, podendo resultar em gradientes de concentração e vaporização de reagentes. Para os autores, o uso de fotoreatores tubulares está atrelado à eficiência estrutural inerente dos tubos, que se apresentam disponíveis em uma gama variedade de tamanhos e materiais (MALATO *et al.*, 2002). Nesse estudo torna-se bastante nítida a complexidade que envolve o projeto de reatores fotoquímicos solares, apesar do seu arranjo simples.

Em estudo robusto de revisão desenvolvido por Alfano *et al.* (2000) são relatados alguns modelos matemáticos considerando fenômenos físicos ópticos para avaliar os efeitos da absorção de fótons no volume do reator, que devem ser considerados no projeto de reatores fotoquímicos com irradiação UV e solar, principalmente, na incorporação aos

modelos cinéticos de degradação. Para os reatores fotoquímicos UV, apontou-se que um das principais questões de projeto relacionada à fotoquímica é propiciar uma maior absorção de irradiação no volume reacional, enquanto que para os reatores solares é o uso de irradiação concentrada ou não-concentrada. Além disso são analisados diferentes aspectos de configuração e *design* dos principais reatores fotoquímicos empregados no tratamento de água.

Colina-Marquez *et al.* (2016), em estudo sobre modelagem de um FFR com regime de fluxo turbulento, verificaram que a vazão afeta significativamente o perfil de velocidade média de escoamento e a espessura do filme de líquido formado. Altas vazões promovem o regime turbulento, minimizando as limitações de transferência de massa (presente no regime de fluxo laminar), porém aumenta a espessura do filme de líquido que pode reduzir a absorção de fótons pelo catalisador devido ao maior caminho óptico.

Uma das variáveis críticas no projeto de reatores químicos e fotoquímicos está relacionada ao modo de operação desses reatores, que pode ser contínuo, semi-contínuo ou batelada, com forte implicações no espaço físico disponível para seu uso. A operação contínua requer menor espaço físico, porém para se obter altas taxas de degradação deve-se determinar e controlar rigorosamente o tempo de residência do efluente dentro do reator. O sistema semi-contínuo é relativamente vantajoso por promover a recirculação do contaminante, propiciando maior taxa de conversão em relação ao batelada devido ao aumento da taxa de transferência de massa em consequência do movimento do fluido com a recirculação (ALFANO *et al.*, 2000; OPPENLÄNDER, 2003a). Observou-se que a operação mais adotada nos reatores apresentados nesta seção foram a batelada e o semi-contínuo. Acredita-se que isso tenha relação com a dificuldade de se operar em regime contínuo, mesmo que em pequena escala.

Por fim, as vantagens e limitações dos reatores químicos e fotoquímicos analisados nessa seção encontram-se na Tabela 4 e os desafios a serem superados para aumento de escala estão resumidos na Tabela 5. É importante salientar que o melhor reator a ser empregado no processo oxidativo é aquele que promove maior degradação e mineralização, cujos percentuais irão depender de inúmeros fatores, como parâmetros operacionais e os níveis exigidos pelas legislações da localidade onde a planta está situada.

Tabela 4 - Vantagens e limitações dos reatores químicos e fotoquímicos.

Tipo de reator	Vantagens	Limitações	Referências
Batelada	<ul style="list-style-type: none"> •Facilidade de operação; •Baixo custo; •Útil na obtenção de parâmetros cinéticos; •Não requer mão de obra especializada. 	<ul style="list-style-type: none"> •Baixa conversão. 	(FOGLER, 2014; SCHMAL, 2010)
CSTR	<ul style="list-style-type: none"> •Maior taxa de degradação; •Pode operar com grande quantidade de efluente; •Maior facilidade no controle de parâmetros da reação; •Construção simples. 	<ul style="list-style-type: none"> •Requer equipamentos adequados de controle e mão de obra especializada; •Custo elevado; •Projetado para reações específicas. 	(FOGLER, 2014; SCHMAL, 2010)
Leito Fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> •Altas conversões; •Maior eficiência na transferência de calor e massa; •Redução da lama com alta concentração de ferro; •Menor consumo de reagentes; •Dispensa o uso de agitador mecânico. 	<ul style="list-style-type: none"> •Apresenta hidrodinâmica complexa; •Custo elevado; •Atingir e manter o estado de fluidização; •Possibilidade de incrustação nos canais de alimentação. 	(GARCIA-SEGURA <i>et al.</i> , 2016; LACSON <i>et al.</i> , 2018)
Coluna de Bolhas	<ul style="list-style-type: none"> •Maior eficiência e controle na transferência de calor e massa; •Dispensa o uso de agitador mecânico; •Possibilidade de tratar efluente gasoso; •Facilidade de manutenção e operação; •Construção simples. 	<ul style="list-style-type: none"> •Apresenta hidrodinâmica complexa; 	(LIMA <i>et al.</i> , 2018, 2020)

Tabela 4 (cont.) - Vantagens e limitações dos reatores químicos e fotoquímicos.

Tubular e Tubular anular	<ul style="list-style-type: none"> •Diversidade de tamanhos e materiais; •Suporta altas pressões; •Baixo custo de capital (tubular); •A simetria cilíndrica do reator anular permite que todas as partes do reator sejam iluminadas uniformemente, reduzindo a perda de fótons; •Dispensa o uso de refletores (anular). 	<ul style="list-style-type: none"> •Gradiente de concentração e temperatura em regime laminar; •Diâmetros maiores que 5 cm podem reduzir a absorção de fótons (maior caminho óptico); •Elevado comprimento do tubo pode promover aumento da perda de carga. 	(FOGLER, 2014; MALATO <i>et al.</i> , 2002, 2004; LI PUMA; YUE, 1998; SCHMAL, 2010)
FFR	<ul style="list-style-type: none"> •Maior área para irradiação; •Fácil construção; •Alto uso de irradiação solar; •Reduz as perdas ópticas; •Baixo custo de capital. 	<ul style="list-style-type: none"> •Requer maior área de terreno para sua instalação; •Vaporização de componentes voláteis (sistema aberto); •Voltado mais para operações de pequena escala; •Limitações de pressão para uso com fluxo turbulento; •Maiores espessura de filme líquido pode reduzir a absorção de fótons (maior caminho óptico). 	(ALFANO <i>et al.</i> , 2000; COLINA-MARQUEZ; CASTILLA-CABALLERO; MACHUCA-MARTINEZ, 2016; SPASIANO <i>et al.</i> , 2015)
PTC	<ul style="list-style-type: none"> •Requer um menor volume do reator comparado a um sistema não-concentrador considerando a mesma área de captação de luz; •Podem suportar altas pressões; •Pode operar com valores altos de vazão promovendo uma maior transferência de massa. 	<ul style="list-style-type: none"> •Uso apenas da radiação direta; •Não pode ser usado em dias nublados; •Manter a concentração de oxigênio molecular em níveis consideráveis em todo o reator; •Alto custo com os coletores e sistema de resfriamento; •Pode causar superaquecimento (> 150 °C) reduzindo a eficiência do processo; •Necessidade de um sistema de rastreamento solar; •Altos custos de capital e operacionais. 	(ALFANO <i>et al.</i> , 2000; MALATO <i>et al.</i> , 2002; SPASIANO <i>et al.</i> , 2015)
CPC	<ul style="list-style-type: none"> •Uso da radiação direta e difusa; •Pode ser usado em dias nublados; •Reduz perdas ópticas; •Fácil manutenção e de baixo custo; •Necessita de menor volume do que um reator PTC. 	<ul style="list-style-type: none"> •Requer o uso de materiais resistente às condições climáticas, quimicamente inerte e transmissor de UV quando a contenção de poluentes de águas residuárias voláteis é necessária. 	(ALFANO <i>et al.</i> , 2000; MALATO <i>et al.</i> , 2002; SPASIANO <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 4 (cont.) - Vantagens e limitações dos reatores químicos e fotoquímicos.

<i>Riceway pond</i>	<ul style="list-style-type: none">•Baixo custo de instalação;•Simplicidade técnica e operacional;•Suportam grandes variações de vazão sem afetar de forma perceptível a eficiência do processo;•Permitem caminhos ópticos mais amplos do que os reatores fotoquímicos tubulares;•Possibilidade de tratar maior volume de efluente por unidade de superfície;•Profundidade do líquido variável.	<ul style="list-style-type: none">•Problemas de escoamento;•Vaporização de componentes voláteis;•Consumo energético para movimentação do fluido;•Grande consumo de peróxido.	(BELALCÁZAR-SALDARRIAGA; PRATO-GARCIA; VASQUEZ-MEDRANO, 2018; PRATO-GARCIA; ROBAYO-AVENDAÑO, 2019; RIVAS <i>et al.</i> , 2015)
---------------------	---	---	--

Tabela 5 - Desafios para o aumento de escala dos reatores químicos e fotoquímicos.

Tipo de reator	Desafios para o aumento de escala
Batelada	<ul style="list-style-type: none">•Propiciar mistura perfeita;•Eliminar caminhos preferenciais;•Manter o tempo de mistura constante;•Eliminar gradientes de concentração e temperatura;•Propiciar maior incidência e distribuição de irradiação (reatores fotoquímicos);•Reduzir o custo energético com lâmpadas UV.
CSTR	<ul style="list-style-type: none">•Propiciar mistura perfeita;•Eliminar volumes mortos;•Eliminar gradientes de concentração e temperatura;•Manter a condição de estado estacionário, o tempo de mistura constante e a temperatura operacional desejada;•Propiciar maior incidência e distribuição de irradiação (reatores fotoquímicos);•Reduzir o custo operacional e energético.
Leito Fluidizado	<ul style="list-style-type: none">•Obter dados confiáveis sobre o comportamento hidrodinâmico;•Compreensão dos mecanismos de transferência de calor e massa;•Determinar o melhor tamanho de partícula e as características do regime de fluxo;•Reduzir o custo operacional e energético (UV).
Coluna de Bolhas	<ul style="list-style-type: none">•Obter dados confiáveis sobre o comportamento hidrodinâmico em grande escala;•Compreensão dos mecanismos de transferência de calor e massa;•Determinar as características do regime de fluxo;•Propiciar maior incidência de irradiação (reatores fotoquímicos);•Reduzir o custo operacional e energético.

Tabela 5 (cont.) – Desafios para o aumento de escala dos reatores químicos e fotoquímicos.

Tubulares (tubular, tubular anular, CPC e PTC)

- Compreensão dos mecanismos de transferência de calor e massa;
 - Determinar as características do regime de fluxo do escoamento e de radiação;
 - Design que promova maior incidência e distribuição de irradiação;
 - Reduzir perdas de carga na tubulação;
 - Minimizar os elevados custos associados às superfícies refletoras (coletores) e com lâmpadas UV.
-

FFR

- Design que promova maior degradação com uma menor área irradiada;
 - Minimizar problemas relacionados ao seu escoamento e a vaporização de componentes voláteis;
 - Compreender as características do fluxo de radiação incidente;
 - Desenvolver modelos que estimem com alto intervalo de confiança valores de absorção de fótons e o comportamento dinâmico do fluido de um filme em queda no regime turbulento.
-

Raceway pond

- Compreender as características do fluxo de radiação incidente e do fluxo de escoamento;
 - Minimizar problemas de escoamento e de vaporização de componentes voláteis.
-

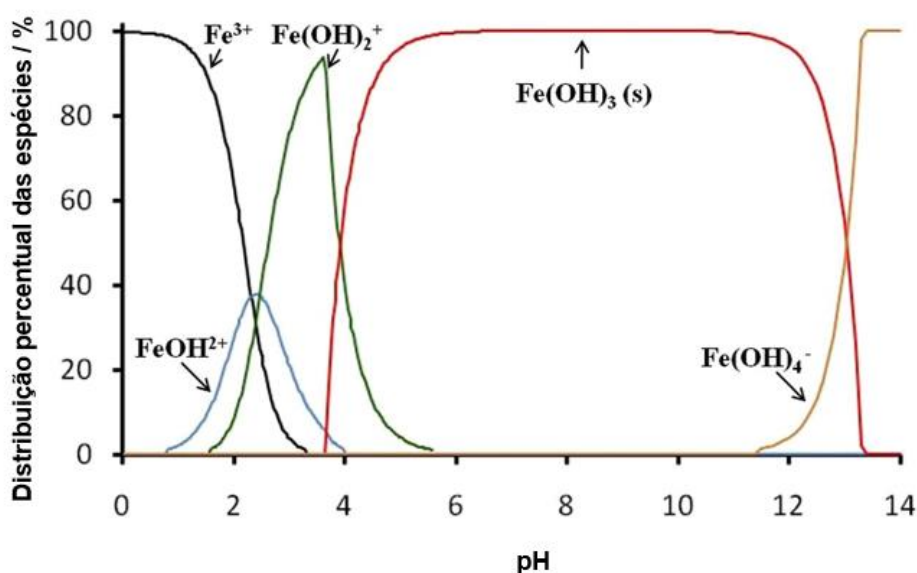
9 PARÂMETROS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Nesta seção serão discutidos alguns dos principais parâmetros que influenciam os processos Fenton e foto-Fenton. Entre eles estão o pH, temperatura, concentração dos reagentes de Fenton, fonte luminosa, irradiação e custos.

9.1 Controle do pH do meio reacional

É extensa a literatura que aponta a influência do pH no desempenho dos processos Fenton e foto-Fenton no que se refere à degradação dos contaminantes orgânicos. Os estudos indicam que as reações químicas devem acontecer em condições ácidas e o pH ótimo entre 2,8 – 3,0, pois é nessa faixa de pH que a presença de espécies complexantes de Fe^{3+} em solução aquosa é baixa, conforme exhibe a Figura 21, e tem-se a máxima formação do aquocomplexo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, complexo mais fotoativo do processo Foto-Fenton (AMETA *et al.*, 2018; MALATO *et al.*, 2009; MIKLOS *et al.*, 2018; NOGUEIRA *et al.*, 2007; BOKARE; CHOI, 2014)

Figura 21 – Complexos de Fe^{3+} em solução aquosa.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA *et al.* (2017).

Em pH inferior a 2,5, ocorre a formação do aquocomplexo de ferro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que apresenta cinética de reação lenta com o peróxido de hidrogênio, além de favorecer a geração do aquocomplexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{2+}$ com baixo poder oxidativo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; CLARIZIA *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2009). Além disso, pode ocorrer a eliminação do radical hidroxila por excesso de H^+ e o peróxido de hidrogênio pode se tornar instável e formar o H_3O^{2+} , impedindo a formação do radical hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019).

Em pH superior a 4, a taxa de degradação é reduzida devido à precipitação de hidróxido férrico, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, o qual inibe a regeneração de íons ferrosos e gera o lodo com alta concentração de ferro (CLARIZIA *et al.*, 2017; GOGATE; PANDIT, 2004). Valores de pH acima do valor ideal também podem promover a decomposição de H_2O_2 e reduzir a formação de H^+ , gerando menos radicais hidroxila (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019).

Alguns estudos têm reportado o uso de agentes quelantes, sendo o ferrioxalato o mais comum, para promover as reações de Fenton homogêneas em pH próximo ao neutro, evitando, assim, a desvantagem do uso de condições ácidas e a precipitação de ferro (PLIEGO *et al.*, 2015). Todavia, muitos estudos ainda precisam ser realizados para avaliar a sua real eficiência, pois alguns desses agentes quelantes podem continuar dissolvidos no efluente, gerando mais poluição (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; CLARIZIA *et al.*, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

9.2 Temperatura

O aumento da temperatura propicia a aceleração da velocidade da reação de oxidação nas reações exotérmicas, caso das reações de Fenton, em razão do aumento da energia de ativação; no entanto, não é recomendável ultrapassar a temperatura de 40 °C nas reações de Fenton devido à autodecomposição acelerada do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio acima desta temperatura, reduzindo, pois, a degradação de contaminantes. Ademais, altas temperaturas podem provocar a volatilização de componentes orgânicos (ATKINS, 2018; RUBIO-CLEMENTE; CHICA; PEÑUELA, 2015).

Muitos estudos têm usado a temperatura ambiente sem grandes alterações na taxa de degradação, conforme pode ser observado nas Tabelas 1 – 3. Por sua vez, em estudo realizado por Wang (2008) acerca da degradação de um corante azo foi observado que a faixa de temperatura entre 20 – 30 °C foi aquela em que se obteve a maior taxa de degradação. Alaton e Teksoy (2007) observaram maiores valores de taxa de degradação de um efluente de banho de ácido sintético, contendo antraquinona e corantes azo, na temperatura de 50 °C.

Farias *et al.* (2007) verificaram se que aumento da temperatura da reação aumenta a taxa de degradação do ácido fórmico nos processos Fenton e foto-Fenton na faixa entre 25 – 55 °C. Todavia, para altas temperaturas e elevada razão molar de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos percebeu-se pouco efeito na degradação do poluente orgânico. Em estudo realizado por Zapata *et al.* (2010b) sobre a avaliação da inter-relação das variáveis temperatura, concentração do contaminante e concentração de Fe²⁺ na degradação de pesticidas comerciais foi apontado que as estações solares de tratamento de efluentes devem ser projetadas para operar em temperaturas inferiores a 45 °C. O uso de temperaturas acima de 45 °C promove perdas significativas de ferro livre dissolvido pela sua precipitação nas altas temperaturas estudadas na forma de hidróxido férrico Fe(OH)₃, e como consequência tem-se a diminuição da concentração de catalisador, reduzindo drasticamente a taxa de degradação. Os autores justificaram que a precipitação de Fe(OH)₃ ocorre em pH ácido, em torno de 2,5 - 3,5 (dentro da faixa adotada nos experimentos), quando inexistem outras espécies complexantes no meio reacional e em razão da baixa constante de solubilidade do hidróxido de ferro férrico ($K_s \sim 10^{-37}$). Esses estudos indicam que os fatores temperatura e concentração dos reagentes de Fenton no processo de degradação podem apresentar uma relativa interdependência que deve ser analisada individualmente para cada contaminante.

9.3 Concentrações de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos

Vários estudos têm analisado a influência da concentração de Fe²⁺ e de H₂O₂, bem como a razão molar [H₂O₂]:[Fe²⁺] na taxa de degradação dos contaminantes orgânicos, conforme pode ser observado nas Tabelas 1 – 3. O aumento das concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ promove uma maior taxa de degradação do poluente; no entanto, em elevadas concentrações estas espécies podem reduzir a velocidade da reação de degradação em

decorrência do aumento da competição pelos radicais hidroxila (KARALE; MANU; SHRIHARI, 2014; RAMIREZ *et al.*, 2009). Além disso, o excesso de Fe^{2+} pode reagir com o oxigênio dissolvido reduzindo a eficiência do processo de degradação e mineralização (KORTANGSAKUL; HUNSOM, 2009).

Zhang *et al.* (2006) analisaram cinco razões molares entre 0,5 e 5 sobre a eficiência de remoção de DQO de um efluente com diferentes concentrações (1000, 2000 e 4000 mg/L) para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. A partir do estudo, foi constatado que o aumento da razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ provoca a diminuição da DQO do efluente. Todavia, verificou-se que para razões de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ acima de 3 não ocorreram reduções significativas dessa variável. Em estudo sobre a degradação de contaminantes em águas residuárias de uma indústria de papel desenvolvido por Abedinzadeh *et al.* (2018), a melhor razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ encontrada foi 2. Os autores observaram também que o aumento da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} teve efeito na degradação dos contaminantes até uma determinada concentração e que após determinado valor a taxa de degradação manteve-se praticamente constante.

Ben *et al.* (2009) variaram a razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ entre 1 – 2, obtendo os melhores resultados de remoção de antibióticos veterinários em águas residuárias na razão 1,5. Em razão superior a esta não ocorreu aumento significativo da degradação. Para o tratamento de efluente de uma indústria têxtil, os melhores resultados foram obtidos usando uma razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ igual a 5 (KORTANGSAKUL; HUNSOM, 2009). Diante disso, infere-se que o melhor valor a ser utilizado do parâmetro $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ depende fortemente do tipo de efluente a ser tratado, necessitando de estudos prévios de otimização de parâmetros para a sua determinação para um efluente específico, principalmente aqueles que apresentam misturas de vários componentes orgânicos.

9.4 Concentração do contaminante

A concentração do contaminante é um parâmetro que afeta a extensão da reação, ou seja, altas concentrações de contaminantes no efluente aumentam o tempo da reação de oxidação (PLIEGO *et al.*, 2015). Comumente, a concentração do contaminante é expressa em termos da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). A DQO é um indicador que mede a quantidade de oxigênio que uma espécie química oxidante necessita para oxidar a matéria orgânica e inorgânica presente na

amostra do efluente e o COT corresponde à soma de todos os carbonos ligantes com outras espécies orgânicas dissolvidas ou não (TEIXEIRA;JARDIM, 2004). De acordo com MALATO *et al.* (2002), os processos oxidativos avançados convencionais só conseguem tratar com elevada eficiência efluentes com DQO < 2,0 g/L; valores superiores requerem um maior uso de reagentes, aumentando o custo do processo e/ou a necessidade da aplicação de outras tecnologias de tratamento.

Alguns estudos têm empregado a análise estatística com utilização da metodologia de superfície de resposta (MSR) para otimizar a concentração dos poluentes e de outros parâmetros do processo com o propósito de determinar as melhores condições experimentais de degradação e, com isso, reduzir custos com reagentes. Hadavifar *et al.* (2009) analisaram a eficiência da remoção da DQO em relação à concentração inicial do contaminante, pH do meio reacional e concentração dos íons ferrosos no tratamento de tratamento da vinhaça gerada a partir de um processo de destilaria de álcool usando os processos Fenton e foto-Fenton. Os modelos estatísticos quadráticos obtidos mostraram um alto grau de correlação entre os parâmetros avaliados ($R^2 > 0,97$).

Trovó *et al.* (2013) utilizaram a MSR para otimizar a concentração de cafeína em vários efluentes e do H₂O₂ na porcentagem de mineralização pelo processo foto-Fenton solar. Os resultados obtidos sugerem que a mineralização é favorecida na presença de altas concentrações de cafeína e H₂O₂, nas condições estudadas.

Em estudo sobre a avaliação do processo foto-Fenton solar no tratamento de efluentes de petróleo, Aljuboury *et al.* (2016) usaram a MSR para analisar a eficiência da remoção da DQO e COT do efluente variando as concentrações de H₂O₂, Fe²⁺, pH e tempo de reação. Os modelos quadráticos teóricos obtidos para as duas respostas mostraram ser significativos, se adequando bem aos resultados experimentais. Roudi *et al.* (2020) fizeram uso da MSR para encontrar as melhores condições de remoção de COT no tratamento de lixiviado de aterro variando os seguintes parâmetros: tempo de retenção hidráulica, pH, concentração de Fe²⁺ e razão [H₂O₂]:[Fe²⁺]. O modelo apresentou R² = 95,3% e os dados experimentais ajustaram-se satisfatoriamente ao modelo teórico desenvolvido.

9.5 Fonte radiante e irradiação

As principais fontes radiantes utilizadas nos POAs assistido por radiação UV-vis, de acordo com Oppenländer (2003d), podem ser classificadas em dois grupos em relação à característica da fonte de radiação, a saber: fontes lineares (emitem radiação em comprimentos de onda discretos e bem definidos) e fontes contínuas (emitem radiação em diferentes comprimentos de onda) (CHU *et al.*, 2018). No primeiro grupo têm-se as lâmpadas de arco de vapor de mercúrio (baixa, e alta pressão) e os excímeros incoerentes; no segundo grupo têm-se as lâmpadas de arco de xenônio (modo onda pulsada e modo onda contínua). Além disso, o sol também é considerado uma fonte de radiação UV-vis, porém, além da radiação visível, apenas as radiações UV-A ($315 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) e UV-B ($290 \text{ nm} < \lambda < 315 \text{ nm}$) atingem a superfície terrestre, sendo a UV-A em maior percentual (RIBEIRO, 2009). A escolha da fonte luminosa deve levar em consideração os seguintes aspectos: 1) o espectro de emissão da lâmpada, bem como o espectro de absorção do reagente para que este consiga absorver a radiação emitida pela fonte luminosa; 2) promover uma maior conversão da energia elétrica em energia radiante; e 3) a melhor geometria da lâmpada que se ajusta ao reator (OPPENLÄNDER, 2003d).

As reações de Fenton fotocatalisadas podem ocorrer em diferentes comprimentos de onda [UV-A ($\lambda = 315 - 400 \text{ nm}$), UV-B ($\lambda = 285 - 315 \text{ nm}$), UV-C ($\lambda < 285 \text{ nm}$) e luz visível ($\lambda > 400 \text{ nm}$)]. Contudo, o comprimento de onda tem efeito sobre a eficiência de degradação, visto que quanto maior for o comprimento de onda do fóton, menor será a sua energia (OTURAN; AARON, 2014; PLIEGO *et al.*, 2015). Por convenção, a influência da radiação no processo foto-Fenton está relacionada a dois fenômenos: 1) a fotólise redutiva do aquocomplexo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$ que regenera os íons Fe^{2+} e gera radicais hidroxila, além de evitar o acúmulo de íons Fe^{3+} e 2) decomposição do peróxido pela radiação UV em dois radicais hidroxila (MALATO *et al.*, 2009; OTURAN; AARON, 2014). A decomposição de H_2O_2 pela radiação UV tem efeito mais proeminente em baixos comprimentos de ondas ($\lambda = \sim 254 \text{ nm}$), na região UV-C, devido ao baixo coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio (MIKLOS *et al.*, 2018).

De acordo com Malato *et al.* (2009), comprimentos de onda maiores favorecem a fotorredução de complexos férricos, condição em que os ligantes aquo e hidróxido são substituídos por agentes complexantes mais fortes. Além disso, os variados tipos de radiação podem promover diferentes mecanismos de degradação dos contaminantes (ROMERO *et al.*, 2016).

Alguns estudos têm analisado a influência da luz UV sobre o processo foto-Fenton pela variação da potência da lâmpada e pelo comprimento de onda (tipo de radiação). Kortangsakul e Hunsom (2009) avaliaram o efeito da luz UV-A ($\lambda = 365$ nm) variando a potência da radiação UV incidente entre 60 – 120 W na redução da DQO e DBO de águas residuárias de indústrias têxteis. Verificou-se que potência superior a 90 W não apresentaram efeito sobre a remoção da DQO e diminui a remoção da DBO. Segundo o autores, os altos níveis de UV-A favorece a reação dos íons Fe^{2+} , formados pela redução do íons Fe^{3+} , com o oxigênio dissolvido, gerando o complexo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e reduzindo a formação do radical hidroxila.

Handa *et al.* (2013) investigaram a influência da radiação UV – A (lâmpadas de 40 W, $\lambda = 352$ nm) na degradação do gás tolueno variando o número de lâmpadas. Os resultados mostraram que uso de apenas uma lâmpada UV foi capaz de degradar aproximadamente 90% do poluente e obtiveram-se cerca de 80% de mineralização, porém o aumento adicional da radiação UV, pela adição de mais lâmpadas, não apresentou grandes efeitos na remoção. Esse resultado está relacionado ao aumento da taxa do ciclo redox do ferro que promove maior formação do radical hidroxila, gerando assim uma maior degradação dos poluentes-alvo. Ademais, observou-se a formação de complexos de compostos orgânicos de ferro solúveis em água que reduziram a precipitação do ferro e foram degradados pela ação da radiação UV.

Modirshahla *et al.* (2007) analisaram a variação da intensidade da radiação UV-C ($\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm) de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão sobre a descoloração de um corante azo. Observou-se que o aumento da intensidade da radiação UV-C de 8,6 W/m^2 para 45,3 W/m^2 , considerando 2 minutos de reação, promoveu o aumento da descoloração de 57,3% para 96%. Os autores justificaram que o aumento da remoção ocorreu devido ao aumento na formação de radicais hidroxila pela intensificação da fotólise do H_2O_2 , que apresenta uma dependência direta com a intensidade da radiação incidente.

Romero *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de diferentes reatores com diferentes tipos de radiação: UV-A (lâmpada BLB, $\lambda = 350 - 400$ nm), UV-C (lâmpada de mercúrio de baixa pressão, $\lambda = 254$ nm), radiação solar artificial (lâmpada de xenônio, $\lambda = 300 - 500$ nm) e radiação solar natural, na degradação de metoprolol. Os melhores resultados foram obtidos com os reatores empregando radiação UV-A e UV-C em relação aos reatores com radiação solar, seja natural ou artificial. Isso está relacionado ao fato dos

dois primeiros reatores apresentam maior absorção de fótons devido à configuração lâmpada/reator e operarem em baixos comprimentos de onda, que são mais eficientes ao processo foto-Fenton. Em relação à eficiência da radiação UV-A e UV-C na degradação do contaminante, não houve diferenças expressivas dos resultados considerando as condições empregadas no estudo. Apesar do resultado indicar que a radiação UV-A pode apresentar eficiência similar à da radiação UV-C, o que pode variar dependendo das condições operacionais e do poluente, devendo-se considerar o fato de que a radiação UV-C pode gerar uma maior formação de radicais hidroxila pela decomposição do peróxido de hidrogênio.

9.6 Custos

Podem-se caracterizar os custos envolvidos na implementação de uma estação de tratamento de efluentes em 1) custos de investimento, referentes aos gastos com desenvolvimento do projeto, compra ou produção dos equipamentos e da instalação; 2) custos operacionais, relacionados com reagentes para a reação de oxidação e controle do pH, energia consumida pelo sistema de bombeamento e mão de obra; e 3) custos com a manutenção da planta, referentes a substituições, reparos e limpeza dos equipamentos (MALATO *et al.*, 2009). Vários estudos recentes têm realizado análises econômicas para estimar os custos reais do tratamento de efluente envolvendo os processos Fenton/foto-Fenton, principalmente em relação a plantas piloto solares, tendo em vista sua maior eficiência quando comparadas ao Fenton convencional e facilidade de construção.

Jordá *et al.* (2011) estimaram o valor de 3,4502 €/m³ para obter uma mineralização em cerca 80% de uma solução de paracetamol 1 mM em reator CPC, em planta piloto, utilizando 1200 mg/L de H₂O₂ e tempo de reação de 2 h, considerando uma área irradiada de 100 m². A estimativa foi realizada a partir de uma função matemática que representava os custos totais como uma função dos custos com H₂O₂ e com o tempo da reação, e do valor de custo estimado 0,8964 €/m³ (~ 26,2 %) mostrou-se estar associado ao consumo de reagente e 2,4826 €/m³ (~ 71,9 %) relacionado ao tempo de reação. Segundo os autores, o alto valor atrelado ao tempo de reação é devido ao maior consumo de energia pelo sistema de bombeamento. Os resultados indicam que estudos de otimização do tempo de reação devem ser realizados a fim de reduzir o custo do tratamento pelo processo foto-Fenton.

Sánchez Pérez *et al.* (2013) fizeram uma avaliação econômica do processo foto-Fenton solar usado como pré-tratamento associado a um processo biológico para o tratamento de efluentes industriais tóxicos com reatores CPC considerando a capacidade de tratamento da planta de 10 m³/dia. Para realizar a avaliação econômica foram calculados os custos de amortização (equipamento e instalação) e operacionais (mão de obra, manutenção e reagentes) a partir de expressões matemáticas representando as variáveis em análise, tais como área irradiada, custo com reagente, custo energético entre outras. Estimou-se que o custo para a instalação e construção de uma planta solar com reatores CPC para o processo foto-Fenton seria de 1.000 €/m², considerando a capacidade de tratamento avaliada.

Os resultados, também, indicaram que os custos operacionais do processo foto-Fenton são bastante sensíveis às condições operacionais e o processo foto-Fenton apresentou custos mais elevados do que os do tratamento biológico, principalmente, devido ao consumo de reagentes para ajuste do pH e para a reação de oxidação. Os custos com os reagentes envolvem mais de 60% dos custos totais e a contribuição do custo energético (bombeamento) variou entre 11 e 14%. Além disso, constatou-se que a redução da concentração do poluente, avaliada em termos de carbono orgânico dissolvido, tem impacto significativo nos custos, pois, quanto menor a carga do contaminante, menores são os custos com energia e menor é a superfície irradiada necessária dos coletores solares; porém os custos dos reagentes tornam-se expressivos devido ao custo associado ao controle do pH, que é considerado um custo fixo, para manter as condições ácidas da reação. Com isso, o tratamento pelo processo foto-Fenton com baixa concentração de poluentes e baixo volume de efluente pode ser considerado desvantajoso do ponto de vista econômico.

Amaral-Silva *et al.* (2017) compararam os custos operacionais envolvidos para o tratamento de efluente de uma indústria de produção de azeite pelo processo Fenton em escala de laboratório e industrial para o tratamento de 430 m³ de efluente. Estimou-se que o custo de tratamento de 1 m³ de efluente em reatores de tanque agitado é 2,32 €. Em relação à DQO, o custo foi estimado em 1,16 € a cada kg de DQO removido em escala real. Os resultados ainda indicaram que o gasto com H₂O₂ equivale a mais de 50% dos custos com os produtos químicos e o custo energético (bombeamento e mistura do líquido) representa cerca de 14% do custo total do tratamento.

Gar Alalm *et al.* (2017), em estudo sobre a degradação de fenol pelo processo foto-Fenton solar, estimaram o custo para o tratamento de 30 m³/dia de efluente em função da variação dos parâmetros concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio (custos operacionais) e irradiação solar. Os custos referentes ao investimento foram mantidos fixos (1,52 €/m³) e os custos relativos à mão de obra foram desconsiderados. Os resultados indicam que os custos operacionais são influenciados significativamente pela concentração do H₂O₂, Fe²⁺ e pelo tempo de irradiação necessário para a degradação do contaminante. Nas condições tidas como ideais, os custos totais para a degradação de 100% do fenol foram estimados em 2,54 €/m³.

Miklos *et al.* (2018) avaliaram a eficiência energética de diferentes POAs, entre eles o foto-Fenton, pela determinação do parâmetro E_{EO} (energia elétrica por ordem) por meio de dados da literatura. A E_{EO} é um parâmetro adotado pela IUPAC para caracterizar o desempenho de reatores fotoquímicos e é utilizado para determinar a eficiência dos sistemas UV/H₂O₂ no tratamento de poluentes orgânicos (IUPAC, 2016). A IUPAC define a E_{EO} como sendo “o número de quilowatts-hora (kWh) de energia elétrica necessário para reduzir a concentração de um poluente em uma ordem de magnitude (90%) em um metro cúbico de água contaminada”. Essa variável é bastante sensível à concentração e à estrutura molecular do poluente, quantidade de peróxido de hidrogênio e catalisador adicionado, composição do efluente e capacidade de tratamento do processo (IUPAC, 2016; MIKLOS *et al.*, 2018). Os POAs foram classificados em três grupos (1 kWk [muito eficiente] < E_{EO} < 100 kWh [pouco eficiente]) e o processo foto-Fenton ficou em nível intermediário, com um valor médio de 2,6 kWh/m³. Este resultado indica que o processo foto-Fenton demanda considerável quantidade de energia para a maioria das aplicações reais, necessitando de aperfeiçoamento e mais estudos para aplicação em larga escala de forma mais econômica.

Cabrera-Reina *et al.* (2019) relatam o custo de fotorreatores CPC entre 500 €/m² e 129 €/m² para 1.000 m² e 10.000 m² de área irradiada, respectivamente. Para os reatores *raceway pond*, estimou-se a partir da capacidade de tratamento econômico, uma expressão matemática que representa a capacidade de tratamento sobre os custos envolvidos na aquisição do equipamento, o custo em 20 €/m² e 60 €/m² para as plantas de 10.000 m² e 1.000 m² de área irradiada, respectivamente. Os dados indicam que reatores com maior área irradiada resultam em um menor custo – que, em grande parte, está relacionado ao custo de aquisição dos reatores –, porém a capacidade de tratamento

diminui devido a área ser uma variável inversamente proporcional à capacidade de tratamento. Além disso, os custos podem ser alterados pelo volume de efluente tratado, pelas concentrações iniciais dos contaminantes e pelo nível de mineralização desejado, pois afetam significativamente a capacidade de tratamento por serem diretamente proporcionais a esta variável.

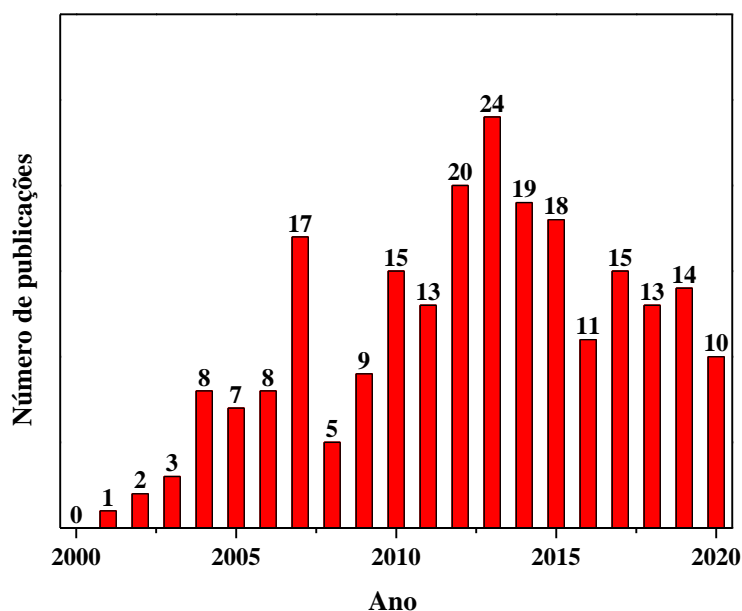
Cabrera-Reina *et al.* (2020) analisaram os custos para o aumento de escala de plantas solares de CPCs em diferentes localidades com o propósito de avaliar a influência das condições ambientais (temperatura, níveis de radiação UV e disponibilidade solar) nos custos totais (amortização + operacionais). Os resultados indicaram que os custos de amortização são mais influenciados pelas condições climáticas do que os custos operacionais. Em relação ao percentual que cada custo representa no custo total, estimou-se em ~ 60% para o custo de amortização e ~ 40% para os custos operacionais. Os custos com reagentes representam cerca de 75 % dos custos operacionais e os gastos com energia para o bombeamento do efluente equivalem a 7%. Constatou-se também que a demanda energética é influenciada pela superfície dos coletores e pelo tempo do tratamento, e que localidades com alterações bruscas de condições ambientais entre as estações climáticas elevam os custos do processo.

A partir dos estudos analisados percebe-se que o custo é um parâmetro que depende de vários fatores, tais como o tipo de reator, a concentração e tipo de efluente, condições ambientais, entre outros. O principal gargalo do processo são os elevados custos com os reagentes e os custos associados ao tempo de reação. Apesar do aumento de informações na literatura sobre as questões econômicas, muitos estudos ainda precisam ser realizados para o preenchimento de lacunas que existem na atualidade sobre os processos Fenton/foto-Fenton em escala real que inviabilizam a ampliação de escala, principalmente, de plantas solares e para o processo foto-Fenton/UV.

10 EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON EM ESCALA PILOTO E REAL

Utilizando as palavras-chave “Fenton”, “*photo-Fenton*” e “*pilot plant*” na base de dados *Web of Science* foram encontrados 232 artigos, conforme mostrado na Figura 22. Os principais países responsáveis pela sua produção foram Espanha, Portugal, Brasil, Itália e Suíça, conforme ilustra a Figura 23, indicando tratar-se de uma área de grande interesse de pesquisadores de diferentes países, principalmente a Espanha. A abundância de estudos relativos a plantas em escala piloto nesse país está relacionada à existência da Plataforma Solar de Almería, que pertence ao *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas* (CIEMAT), considerado o maior centro de pesquisa europeu de desenvolvimento de tecnologias solares, onde são realizados estudos desde a década de 1990 envolvendo reatores fotocatalíticos solares (MALATO *et al.*, 2002; SPASIANO *et al.*, 2015).

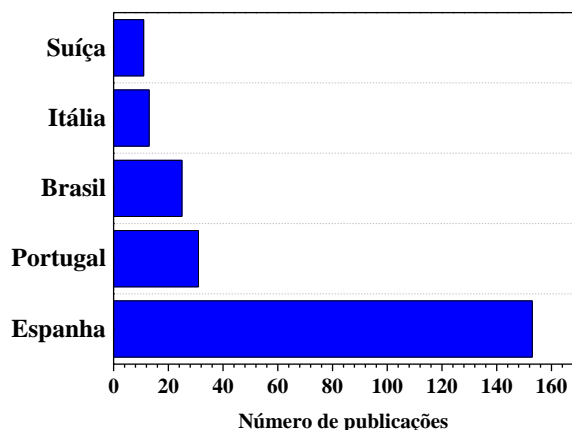
Figura 21 – Produção de artigos científicos sobre plantas em escala piloto para os processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro/2020.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*⁸.

⁸ Acessado em: 25 set. 2020.

Figura 22 – Os cinco maiores países com produção de artigos científicos sobre processos Fenton e foto-Fenton entre os anos de 2000 – setembro/2020.

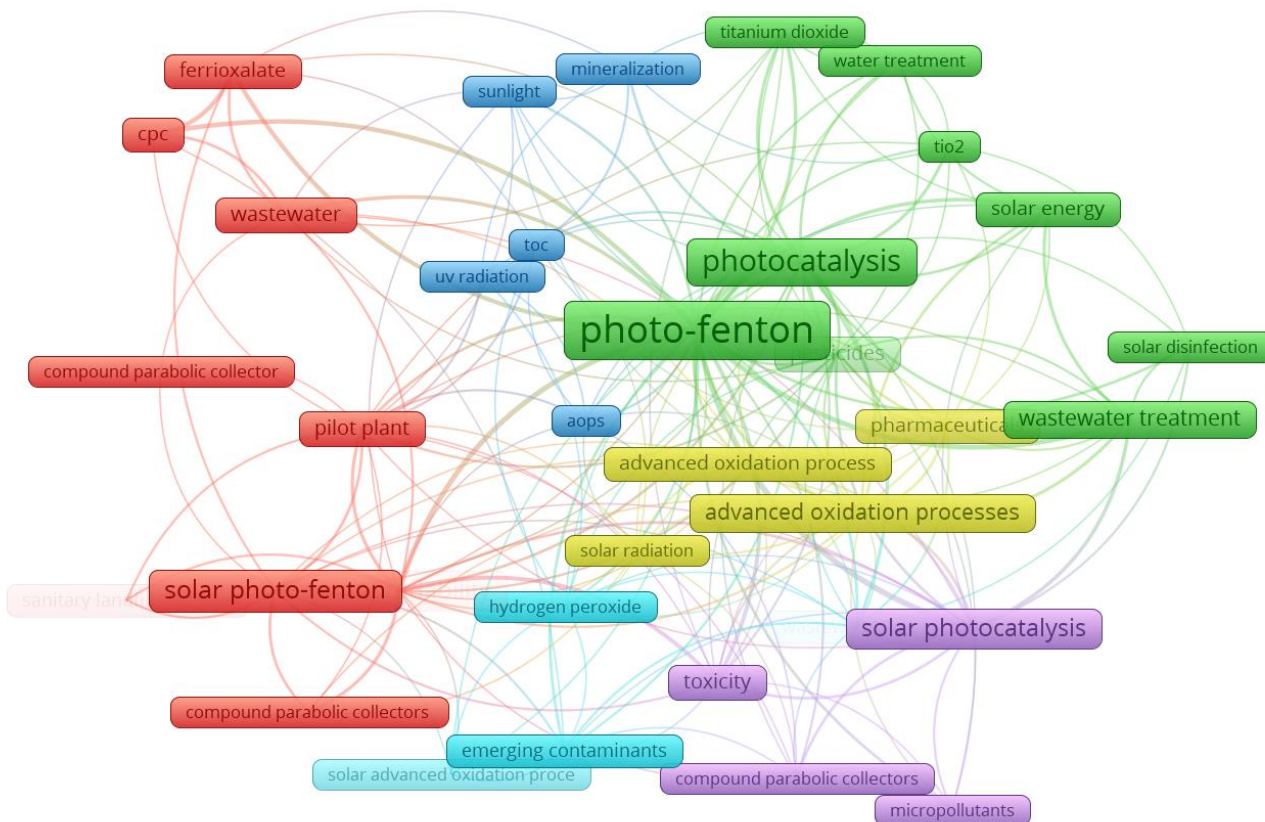


Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*⁹.

Com os registros encontrados na plataforma *Web of Science* obteve-se o mapa de co-ocorrência entre as palavras-chaves presente nos artigos através do software VOSviewer[®], ilustrado na Figura 24. A partir desse mapa, nota-se a maior ocorrência de citações referentes ao processo foto-Fenton em relação ao Fenton, no que tange o desenvolvimento de plantas-piloto, com foco no processo foto-Fenton solar utilizando reatores tubulares CPC. Além disso, todas as tecnologias e processos desenvolvidos estão intimamente relacionados ao tratamento de água residuárias para a remoção de toxicidade e mineralização de compostos orgânicos, com destaque para os contaminantes emergentes e micropoluentes.

⁹ Acessado em: 25 set. 2020.

Figura 23 – Mapa de co-ocorrência das palavras-chave dos artigos sobre plantas piloto para os processos Fenton e foto-Fenton na base de dados *Web of Science*.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados da plataforma *Web of Science*¹⁰.

Para exemplificar a realidade do desenvolvimento do uso de plantas piloto para o tratamento de efluentes utilizando os processos Fenton e foto-Fenton selecionaram-se alguns casos. Moreira *et al.* (2012), da Universidade do Porto, Portugal, realizaram experimentos com POAs homogêneos (UV, H₂O₂/UV, foto-Fenton, Fenton) e heterogêneos (TiO₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV) como etapa posterior ao tratamento biológico de um efluente, proveniente de lavagem de embalagens plásticas, que contém 19 pesticidas, carga de matéria orgânica moderada, alta biodegradabilidade e, grande parte, com concentrações de contaminantes acima de 10 mg/L. Os experimentos foram realizados em uma planta piloto de reatores CPC constituída por quatro tubos de borossilicato (diâmetro interno de 4,64 cm, comprimento de 1,50 m). A área total

¹⁰ Acessado em: 25 set. 2020.

irradiada da planta é estimada em 0,91 m² e possui dois tanques de recirculação com capacidade de 10 e 20 L. Os resultados mostram que o pré-tratamento biológico removeu quase por completo a carga orgânica, porém o efluente ainda continha compostos recalcitrantes que precisavam ser degradados. Para isso, foram empregados os diferentes POAs, sendo o processo foto-Fenton o que apresentou os melhores resultados em termos de degradação e mineralização de pesticidas.

Carra *et al.* (2015), em trabalho de cooperação entre Espanha e Brasil, analisaram a degradação dos pesticidas acetamiprida e tiabendazol além dos seus produtos de transformação pelos processo Fenton e foto-Fenton solar em uma planta piloto usando um reator *raceway pond* de fibra de vidro. O reator tinha a capacidade de armazenamento de 120 L (profundidade: 5 cm, comprimento: 3,85, largura: 0,64 m), operando em regime turbulento. Os resultados indicaram que as taxa de degradação usando esse reator apresentou semelhanças em ambos os processos analisados e que após o tratamento oxidativo somente três compostos, oriundos da oxidação da acetamiprida, ainda estavam presentes no efluente.

Em estudo realizado no Centro de Investigações de Energia Solar em Almería, por Cabrera-Reina *et al.* (2019), foram comparadas três plantas pilotos distintas para o tratamento de efluente industrial. Duas plantas empregaram reatores tubulares de vidro (diâmetro interno de 5 cm), um com coletor parabólico e o outro planar, e um reator *raceway pond* de cloreto de polivinila (PVC) com profundidade variável. Os resultados obtidos no estudo encontram-se na Tabela 3.

Contreras-Bustos *et al.* (2019), do *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica* (México), analisaram o processo Fenton em escala piloto para a degradação de efluente de indústria de petrolífera em reatores de tanque agitado com uma capacidade de 0,7 L/min. O estudo revelou que os efeitos das variáveis estudadas na degradação de contaminantes na água seguem a ordem: pH > razão [Fe²⁺]/[H₂O₂] > tempo > [H₂O₂]. Ademais, obteve-se redução de mais de 70% da DQO em 3 horas de reação. No entanto, não foram obtidos bons resultados de degradação da matéria orgânica presente no efluente, indicando a necessidade de tratamentos complementares.

Zárate-Guzmán *et al.* (2020), da Universidade Autónoma de Guadalajara (México), utilizaram os processos Fenton e foto-Fenton solar para tratar águas residuárias

reais de um efluente da criação de suínos em uma planta piloto móvel com capacidade de tratamento estimada em 1000 L/dia. O reator empregado foi um tanque agitado de fibra de vidro, em fluxo contínuo, com sua base em formato cônico para facilitar a retirada da lama produzida no final do processo, considerada uma das variáveis críticas do projeto. Os resultados mostraram que o processo foto-Fenton reduziu em 16,6% a formação da lama em comparação ao processo Fenton e a caracterização da água após o processo oxidativo mostrou reduções significativas de DQO, COT e DBO, abaixo dos limites recomendados pela legislação do país.

Em relação ao uso em escala real, a busca de informações mostrou uma relativa escassez de estudos mencionando o uso dos processos Fenton e foto-Fenton por empresas ou estações de tratamento de água e efluente. Na busca encontrou-se uma quantidade muito pequena de estudos mencionando o uso do processo Fenton e apenas um mencionando o processo foto-Fenton solar. Acredita-se que essa escassez de estudos esteja mais relacionada a questões de sigilo industrial do que necessariamente a não utilização de POAs. No caso do processo foto-Fenton, isso ocorre devido às dificuldades de ampliação de escala já mencionadas, como a geometria, materiais e aspectos hidromecânicos e fotoquímicos.

Foi possível verificar que algumas empresas já comercializam reatores químicos específicos para o uso destinado ao processo Fenton no tratamento de efluente, tais como a empresa *Qiankun Environmental Protection*¹¹, situada na província de Henan (China), que comercializa um modelo CSTR. A empresa *Ever Clear Environmental Engineering Corporation*¹², localizada em Taiwan, apresenta em seu portfólio um reator tipo coluna de bolhas com indicação para o processo Fenton.

Em artigo publicado no periódico *Scientific Reports* por Chen *et al.* (2019), são relatados testes de oxidação de Fenton em uma planta em grande escala, que já opera desde 2014, com capacidade de tratamento de 400.000 m³/dia, utilizando sistemas de dutos e reatores tubulares geralmente empregados em gasodutos/oleodutos e que operam com tempo de retenção hidráulica na escala de segundos. A planta realiza o tratamento terciário de um efluente oriundo do tratamento biológico de indústrias têxteis pelo processo Fenton “rápido” e é composta por 16 sistemas de dutos (cada um com volume

¹¹ Disponível em: < <http://m.sewagewaters.com/wastewater-treatment-plant/advanced-oxidation-process/fenton-reactor.html>>. Acessado em: 10 out. 2020.

¹² Disponível em: <https://ever-clear.com.tw/vn/capability/detail>. Acessado em: 10 out. 2020.

reacional de 6,9 m³ e capacidade de tratamento total de 25.000 m³/dia), operando em fluxo contínuo acoplado a um sistema de flotação de ar dissolvido. A planta teve seu custo estimado em US\$ 746.000. Nas melhores condições operacionais, em escala real, a DQO foi reduzida de 140 mg/L para 77 mg/L (~ 55%). O processo Fenton “rápido” apresentou desempenho eficiente na remoção de poluentes orgânicos polares e apolares. De acordo com os autores do estudo, as vantagens do uso da reação de Fenton “rápida” comparada à convencional dá-se em virtude da baixa exigência de espaço físico para alocação de reatores, fácil operação, baixo custo de construção e manutenção.

Amaral-Silva *et al.* (2017) realizaram experimentos de oxidação de Fenton em escala real, combinado ao processo de coagulação química, em uma estação de tratamento de águas residuárias da produção de azeite. O processo em escala real consistiu de quatro etapas: 1) coagulação química, 2) oxidação de Fenton, 3) neutralização e 4) descarga. O reator empregado foi um tanque agitado em operação contínua com a vazão média do efluente de 1,5 m³/h e o volume total tratado no estudo era de 430 m³. Após o tratamento o efluente foi encaminhado para um tratamento biológico. Os resultados mostraram eficiência média de 43% para o processo de coagulação e 62% para o processo Fenton. Análise de custo do processo industrial indicou um custo médio de 2,70 € por m³ de efluente tratado. Constatou-se que a quantidade de reagentes necessária para a reação de oxidação pode ser otimizada em função das características do efluente a fim de reduzir custos operacionais. Verificou-se que a presença de lama no reator como um potencial problema a ser levando em consideração.

Em artigo de revisão realizado por Garcia-Segura *et al.* (2016) sobre o uso de reatores de leito fluidizado no processo Fenton são ilustrados vários exemplos e imagens dos reatores que já vêm sendo usados em escala real desde 2002 pela indústria química e de papel e celulose em Taiwan para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes. Esses reatores, quando se encontram em sua plena capacidade, podem tratar de 50 a 4800 m³/dia de efluente. Para maiores capacidades de tratamento (12.500 a 86.000 m³/dia), utiliza-se a configuração em paralelo, sendo já adotada por algumas indústrias.

Skoronski *et al.* (2015) investigaram o desempenho de um reator em grande escala que integra uma estação de tratamento de efluente de uma indústria que trata resíduos provenientes do processo da produção de papel e celulose (o *Tall OilBruto*), localizada no estado de Santa Catarina (Brasil), na degradação de compostos fenólicos. O reator

empregado no estudo consiste em um tanque com volume de 30 m³, vazão de 4,0 m³/h e tempo de retenção hidráulico de 7,5 horas. De acordo com o estudo, o processo Fenton apresentou eficiência média de 98,4% na remoção de compostos fenólicos. Todavia, o seu desempenho ficou aquém dos limites ambientais exigidos pela legislação vigente (Resolução Conama 420/2011 e Lei Estadual (SC) 14.675/2009) para os parâmetros DQO e DBO. Em virtude disso, o efluente passa posteriormente por um processo de tratamento biológico em uma lagoa de aeração.

Bae *et al.* (2015), em estudo sobre a análise dos compostos orgânicos refratários presentes em águas residuárias de indústrias têxteis reais provenientes de 61 fábricas de tingimento, utilizaram um modelo híbrido de tratamento em escala real constituído pelo processo biológico com lodo ativado seguido pelo processo químico (reação de Fenton e coagulação química). A planta foi projetada com uma capacidade de tratamento de 100.000 m³/dia de efluente. O reator utilizado consiste em um tanque agitado com tempo de retenção hidráulica de 30 minutos. Os resultados mostraram que o tratamento biológico removeu 53% de DQO e 13% da coloração do efluente bruto e o processo Fenton, seguido por coagulação, removeu 66% da DQO, reduzindo a cor em 73%.

Em Almería, Zapata *et al.* (2010a) realizaram testes de viabilidade da associação do processo foto-Fenton solar com tratamento biológico aeróbio em grande escala utilizando reatores CPCs. O efluente industrial real analisado continha cinco pesticidas comerciais. A configuração dos reatores CPCs empregados consistiram em 4 fileiras paralelas de 14 módulos (20 tubos/módulo; 2,72 m²/módulo) com inclinação de 37°, conforme a latitude local. Os testes foram realizados em modo batelada com volumes entre 1500 e 2000 L. Os resultados mostraram que o processo foto-Fenton aumentou a biodegradabilidade do efluente e que a combinação de tratamentos eliminou os pesticidas e reduziu significativamente os parâmetros DQO e COT (mais de 80% de mineralização). Além disso, apontou-se que alguns parâmetros do processo precisam ser otimizados, como o tempo de reação e a concentração de peróxido de hidrogênio, para a redução dos custos totais do processo.

Barbusi (2009) descreve em artigo científico uma planta de tratamento químico localizada na Polônia para descoloração e purificação de efluente de tingimento com composição bastante heterogênea. A planta foi projetada para o tratamento de 50 m³/dia de efluente no ano de 2000 e é composta por dois reatores com agitação tipo tanque, em paralelo, com volume de 25 m³ cada, com base em formato cônico. A operação é em

batelada, com ciclos alternados de 8 horas e dividido em seis fases (preenchimento com efluente, adição de reagentes, reação de oxidação, neutralização, sedimentação da lama química e extração). Segundo o estudo, a planta operou durante 8 anos (dezembro/2000 até a publicação do estudo) com bons resultados de remoção da coloração, DQO e toxicidade, tendo sido o processo Fenton para esse tipo de água residuária industrial eficiente e seguro.

Conforme pôde ser visto, por meio dos estudos apresentados nesta seção, o processo Fenton já é uma realidade em larga escala. Contudo, nota-se que o processo Fenton para determinados tipos de efluentes com composição muito heterogênea, típica de efluentes reais, não é suficiente de forma isolada para atingir os parâmetros de descarte exigidos pelas legislações, necessitando então da combinação com outras tecnologias de tratamento, tais como o tratamento biológico, a coagulação química ou a adsorção. A razão para a combinação do tratamento Fenton/biológico dá-se pelo fato da oxidação parcial reduzir a toxicidade do efluente, tornando-os biodegradáveis (SÁNCHEZ PÉREZ *et al.*, 2013). Cabe ressaltar que muitos estudos ainda estão sendo realizados para verificar o melhor arranjo da oxidação de Fenton, pré-tratamento ou pós-tratamento, com o tratamento biológico, podendo variar de acordo com o tipo de poluente.

No que tange ao futuro dos processos Fenton e foto-Fenton, Pliego *et al.* (2015), em sua revisão acerca das tendências para os processos mencionados, evidenciam o desenvolvimento de novas tecnologias para reduzir os custos da oxidação de Fenton com uso de reagentes e com os processos de separação da lama obtida no final do processo do efluente tornando-os mais econômicos. No estudo, aponta-se para o uso do processo Fenton heterogêneo (uso de ferro imobilizado em matriz sólida), do eletro-Fenton (combinação da eletroquímica com o processo Fenton), sono-Fenton (associação do ultrassom com a reação de Fenton) e o Fenton híbrido (associação de duas ou mais dessas tecnologias emergentes). No entanto, muitos estudos ainda precisam ser realizados para a otimização dos seus parâmetros e melhoramento dessas tecnologias emergentes para que, de fato, possam ser empregados em larga escala no tratamento de efluentes.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos exemplos apresentados nesta revisão, pode-se concluir que os processos Fenton e foto-Fenton apresentam grandes potencialidades para o tratamento de variados tipos de efluentes, sendo o conhecimento acerca da tecnologia bastante consolidado em vários aspectos. Exemplo disso é o fato de que o processo Fenton já é uma realidade em larga escala. Além disso, nota-se que em razão da grande variedade de contaminantes que os efluentes reais apresentam os tratamentos híbridos com Fenton ou foto-Fenton são tecnologias alternativas promissoras e reais para a redução de custos do processo e para o aumento das taxas de degradação e mineralização, demonstrando ser uma tendência atual na área de tratamento de efluente por promover resultados sinérgicos de degradação e mineralização.

A partir dessa revisão, também foi possível constatar que os processos Fenton e foto-Fenton podem ser operados utilizando diferentes reatores com excelentes resultados de degradação e mineralização, muitos acima de 60%. Em relação aos reatores fotoquímicos, vários estudos apontam os parâmetros ópticos como fatores limitantes ao aumento de escala. No que tange às principais variáveis críticas dos processos, verificou-se que são a concentração de reagentes (peróxido de hidrogênio e íons Fe^+), pH, irradiação (foto-Fenton) e os custos associados ao consumo de reagentes. Ademais, a necessidade de se operar em condições de baixo pH e a formação de lama residual são apontadas como sendo algumas das principais desvantagens desses processos.

Outro ponto de destaque é o desenvolvimento de tecnologias emergentes para o processo Fenton, tais como os processos Fenton heterogêneo, Fenton-*like*, sono Fenton e eletro-Fenton, além de alguns reatores como o leito fluidizado e coluna de bolhas. Estas tecnologias surgiram como soluções às limitações dos processos Fenton/foto-Fenton, especialmente a fim de minimizar a lama residual gerada e maximizar a taxa de degradação com a maior formação de radicais hidroxila. Acredita-se que em um futuro próximo surjam mais trabalhos relacionados aos processos em estudo abordando a escala real, especialmente aos reatores solares, e que as lacunas do conhecimento acerca das novas tecnologias emergentes sejam preenchidas em grande parte, visto a abundância de estudos sobre os POAs na atualidade. Espera-se também o aumento nas próximas décadas de estudos associando os processos Fenton/foto-Fenton com outras tecnologias de

tratamento de efluentes, além das já citadas no trabalho (o tratamento biológico, a coagulação química e flotação). Por fim, em relação a contribuições futuras que podem enriquecer o presente trabalho, apontam-se a análise sistemática dos processos Fenton emergentes e um estudo mais aprofundado acerca da associação de diversos tratamentos de efluentes com os processos Fenton/foto-Fenton convencionais a fim de se conhecer melhor a evolução dessas tecnologias até o presente momento e suas perspectivas futuras.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABEDINZADEH, N. *et al.* Evaluation of color and COD removal by Fenton from biologically (SBR) pre-treated pulp and paper wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 82–91, maio 2018.

ALATON, I. A.; TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 31–39, jan. 2007.

ALFANO, O. *et al.* Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v. 58, n. 2–3, p. 199–230, maio 2000.

ALJUBOURY, D. AL DEEN A. *et al.* Evaluation of the solar photo-Fenton process to treat the petroleum wastewater by response surface methodology (RSM). **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 4, p. 333, 11 fev. 2016.

AMARAL-SILVA, N. *et al.* From a lab test to industrial application: scale-up of Fenton process for real olive mill wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1336–1344, jun. 2017.

AMETA, R. *et al.* Fenton and Photo-Fenton Processes. In: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 49–87.

ARAÚJO, K. S. *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, abr. 2016.

ARZATE, S. *et al.* Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 261, p. 110265, maio 2020.

ATKINS, P. **Físico-Química: Fundamentos**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

AUDINO, F. *et al.* A kinetic study for the Fenton and photo-Fenton paracetamol degradation in an annular photoreactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4312–4323, 18 fev. 2019.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, mar. 2014.

BAE, W. *et al.* Characterization of refractory matters in dyeing wastewater during a full-scale Fenton process following pure-oxygen activated sludge treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 421–428, abr. 2015.

BARBUSI, K. The full-scale treatment plant for decolourisation of dye wastewater. **Architecture Civil Engineering Environment**, v. 2, p. 89–94, 2009.

BEHROUZEH, M. *et al.* Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103597, fev. 2020.

BELALCÁZAR-SALDARRIAGA, A.; PRATO-GARCIA, D.; VASQUEZ-MEDRANO, R. Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 818–829, maio 2018.

BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, jun. 2019.

BEN, W. *et al.* Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 43, n. 17, p. 4392–4402, set. 2009.

BLANCO, J. *et al.* Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 469–475, mar. 2014.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, jun. 2014.

BOONRATTANAKIJ, N. *et al.* Implementation of fluidized-bed Fenton as pre-treatment to reduce chemical oxygen demand of wastewater from screw manufacture: Influence of reagents feeding mode. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 275–280,

ago. 2018.

BRASIL. Resolução N° 430 - Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA), 13 de maio de 2011.

CABRERA-REINA, A. *et al.* Comparison of different detoxification pilot plants for the treatment of industrial wastewater by solar photo-Fenton: Are raceway pond reactors a feasible option? **Science of The Total Environment**, v. 648, p. 601–608, jan. 2019.

CABRERA-REINA, A. C. *et al.* The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost. **Renewable Energy**, v. 145, p. 1890–1900, jan. 2020.

CARRA, I. *et al.* Phenomenological study and application of the combined influence of iron concentration and irradiance on the photo-Fenton process to remove micropollutants. **Science of The Total Environment**, v. 478, p. 123–132, abr. 2014.

CARRA, I. *et al.* Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. **Chemosphere**, v. 130, p. 73–81, jul. 2015.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Tipos de águas**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/informacoes-basicas/tpos-de-agua/>>. Acessado em: 10 set. 2020.

CHEN, Y. *et al.* A Rapid Fenton treatment of bio-treated dyeing and finishing wastewater at second-scale intervals: kinetics by stopped-flow technique and application in a full-scale plant. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 9689, 4 dez. 2019.

CHU, S. *et al.* **Spectroscopy**. In: Encyclopedia Britannica. 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/spectroscopy>>. Acesso em: 22 out. 2020.

CLARIZIA, L. *et al.* Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, n. 15, p. 358–371, jul. 2017.

COKER, A. K. Scale-Up in Reactor Design. In: **Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1034–1081.

COLINA-MARQUEZ, J.; CASTILLA-CABALLERO, D.; MACHUCA-MARTINEZ, F. Modeling of a falling-film photocatalytic reactor: Fluid dynamics for turbulent regime.

Applied Mathematical Modelling, v. 40, n. 7–8, p. 4812–4821, abr. 2016.

CONTRERAS-BUSTOS, R. *et al.* Treatment of wastewater from the petrochemical industry with chemical Fenton process. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 19, n. 2, p. 523–532, 1 ago. 2019.

CORCORAN, E. *et al.* **Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development.** [s.l.] United Nations Environment Programme, 2010. Disponível: < <https://www.grida.no/publications/218>>.

CREMASCO, M. A. Agitação e Mistura. In: **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos.** 2^a ed. São Paulo: Blucher, 2014.

DAVIDIDOU, K. *et al.* Photo-Fenton treatment of saccharin in a solar pilot compound parabolic collector: Use of olive mill wastewater as iron chelating agent, preliminary results. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 137–144, jun. 2019.

DIEZ, P. O. *et al.* Enhancing solar disinfection (SODIS) with the photo-Fenton or the Fe²⁺/peroxymonosulfate-activation process in large-scale plastic bottles leads to toxicologically safe drinking water. **Water Research**, v. 186, p. 116387, 2020.

DIONÍSIO, R. P. **Simulação tridimensional de uma coluna de bolhas – diferentes abordagens geométricas e modelagem.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED - **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, p. 3–26, 2001.

FALCONI, I. B. A. *et al.* Degradation of surfactant used in iron mining by oxidation technique: Fenton, photo-Fenton, and H₂O₂/UV—A comparative study. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 5, p. 1069–1083, 3 maio 2020.

FARIAS, J. *et al.* Solar Degradation of Formic Acid: Temperature Effects on the Photo-Fenton Reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 23, p. 7580–7586, 2007.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 644–653, maio 2018.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, A. et al. Parabolic-trough solar collectors and their applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1695–1721, set. 2010.

FERNÁNDEZ, I. *et al.* Dynamic model of an industrial raceway reactor for microalgae production. **Algal Research**, v. 17, p. 67–78, jul. 2016.

FIORENTINO, A. *et al.* Effect of solar photo-Fenton process in raceway pond reactors at neutral pH on antibiotic resistance determinants in secondary treated urban wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, p. 120737, out. 2019.

FOCAZIO, M. J. *et al.* A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. **Science of The Total Environment**, v. 402, n. 2–3, p. 201–216, 1 set. 2008.

FOGLER, H. S. **Cálculo de reatores: o essencial da engenharia das reações químicas**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FONGSATITKUL, P. *et al.* Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. **Biochemical Engineering Journal**, v. 21, n. 3, p. 213–220, nov. 2004.

FREIRE, L. F. A. *et al.* Study of solar photo-Fenton system applied to removal of phenol from water. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 780–786, 1 set. 2014.

GAR ALALM, M.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Investigation of optimum conditions and costs estimation for degradation of phenol by solar photo-Fenton process. **Applied Water Science**, v. 7, n. 1, p. 375–382, 2017.

GARCÍA-ESTRADA, R. *et al.* Micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-Fenton process at circumneutral PH using copper slag. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101562, dez. 2020.

GARCÍA-MONTAÑO, J. *et al.* Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1–2, p. 86–92, set. 2006.

GARCIA-SEGURA, S. *et al.* Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology—A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 211–225, out. 2016.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, mar. 2004.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 15 nov. 1934.

HADAVIFAR, M. *et al.* Fenton and photo-Fenton treatment of distillery effluent and optimization of treatment conditions with response surface methodology. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 454–464, 25 jun. 2009.

HAMA AZIZ, K. H. *et al.* Application of a planar falling film reactor for decomposition and mineralization of methylene blue in the aqueous media via ozonation, Fenton, photocatalysis and non-thermal plasma: A comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 319–329, jan. 2018.

HAMA AZIZ, K. H. Application of different advanced oxidation processes for the removal of chloroacetic acids using a planar falling film reactor. **Chemosphere**, v. 228, p. 377–383, ago. 2019.

HANDA, M. *et al.* Removal of VOCs in waste gas by the photo-Fenton reaction: effects of dosage of Fenton reagents on degradation of toluene gas in a bubble column. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 1, p. 88–97, jan. 2013.

HUANG, C.-P.; HUANG, Y.-H. Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H₂O₂ for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 2, p. 135–141, abr. 2009.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Standardization of Electrical Energy Per Order (EEO) Reporting for UV/H₂O₂ Reactors. **Chemistry International**, v. 38, n. 6, p. 24–25, 2016.

JORDÁ, L. S.-J. *et al.* Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency. **Journal of Hazardous**

Materials, v. 186, n. 2–3, p. 1924–1929, fev. 2011.

KARALE, R. S.; MANU, B.; SHRIHARI, S. Fenton and Photo-fenton Oxidation Processes for Degradation of 3-Aminopyridine from Water. **APCBEE Procedia**, v. 9, p. 25–29, 2014.

KLAMERTH, N. *et al.* Degradation of fifteen emerging contaminants at μgL^{-1} initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 545–554, jan. 2010.

KNOWLTON, T. M.; KARRI, S. B. R.; ISSANGYA, A. Scale-up of fluidized-bed hydrodynamics. **Powder Technology**, v. 150, n. 2, p. 72–77, fev. 2005.

KORTANGSAKUL, S.; HUNSOM, M. The optimization of the photo-oxidation parameters to remediate wastewater from the textile dyeing industry in a continuous stirred tank reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1637–1644, 16 nov. 2009.

LACSON, C. F. Z. *et al.* Fluidized-bed Fenton treatment of imidacloprid: Optimization and degradation pathway. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 6, p. 309–314, nov. 2018.

LEUNG, H. W. *et al.* Pharmaceuticals in Tap Water: Human Health Risk Assessment and Proposed Monitoring Framework in China. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, n. 7, p. 839–846, jul. 2013.

LI PUMA, G.; YUE, P. L. A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I—model development. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 16, p. 2993–3006, ago. 1998.

LI PUMA, G. Dimensionless Analysis of Photocatalytic Reactors Using Suspended Solid Photocatalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 7, p. 820–826, jul. 2005.

LIMA, V. N. *et al.* Gaseous and liquid effluents treatment in bubble column reactors by advanced oxidation processes: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 16–18, p. 949–996, 17 set. 2018.

LIMA, V. N. *et al.* Insights into real industrial wastewater treatment by Fenton's oxidation in gas bubbling reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 265, p.

110501, jul. 2020.

LIMA, V. N.; RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M. Sequential gas-liquid treatment for gaseous toluene degradation by Fenton's oxidation in bubble reactors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103796, jun. 2020.

LUNA, A. J. *et al.* Photo-Fenton degradation of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor. **Environmental Technology**, v. 35, n. 3, p. 364–371, 2014.

LUNA, M. D. G. DE *et al.* Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1444–1448, jan. 2013.

MACHADO, K. C. *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 138–146, dez. 2016.

MALATO, S. *et al.* Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, abr. 2002.

MALATO, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, set. 2009.

MALATO, S. R. *et al.* Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 513–524, nov. 2004.

MANGAT, S. S.; ELEFSINIOTIS, P. Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 861–867, fev. 1999.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, ago. 2018.

MIRANDA, G. P. **Modelagem e simulação de reatores de leito fluidizado para gaseificação da biomassa**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; GHANBARY, F. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and**

Pigments, v. 73, n. 3, p. 305–310, jan. 2007.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, jul. 2017.

MORAIS, N. W. S.; SANTOS, A. B. DOS. Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reúso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. **Revista DAE**, v. 67, n. 215, p. 40–55, jan. 2019.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 379–386, 2011.

MOREIRA, F. C. *et al.* Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 429–441, out. 2012.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

NASCIMENTO, C. A. O. *et al.* Industrial Wastewater Treatment by Photochemical Processes Based on Solar Energy. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, n. 1, p. 45–52, 1 fev. 2007.

NAUMAN, E. B. Stirred Tanks and Reactor Combinations. In: **Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup**. 2^a ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008a. p. 129–161.

NAUMAN, E. B. Multiple Reactions in Batch Reactors. In: **Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup**. 2^a ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008b. p. 41–87.

NAUMAN, E. B. Isothermal Piston Flow Reactors. In: **Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup**. 2^a ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008c. p. 89–127.

NDOUNLA, J. *et al.* Relevant impact of irradiance (vs. dose) and evolution of pH and mineral nitrogen compounds during natural water disinfection by photo-Fenton in a solar CPC reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 144–153, abr. 2014.

NOGUEIRA, K. R. B. *et al.* Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 671–682, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OPPENLÄNDER, T. AOPs and AOTs. In: **Photochemical Purification of Water and Air**. 1^a ed. Weinheim: Wiley, 2003a, p. 5–17.

OPPENLÄNDER, T. Process Engineering and Reactor Concepts. In: **Photochemical Purification of Water and Air**. 1^a ed. Weinheim: Wiley, 2003b. p. 239–277.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Processes of Water Treatment. In: **Photochemical Purification of Water and Air**. 1^a ed. Weinheim: Wiley, 2003c. p. 101–144.

OPPENLÄNDER, T. VUV and UV Radiant Sources and their Characteristics. In: **Photochemical Purification of Water and Air**. 1^a ed. Weinheim: Wiley, 2003d. p. 79–100.

ORT, C. *et al.* Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 16, p. 6024–6035, ago. 2010.

ORTIZ, I. A. S.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. Águas residuárias: fontes, constituição e tecnologias de tratamento. In: AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; MIRANTE, M. H. P.; BENINI, S. M. (Eds.). **Gestão e qualidade dos recursos hídricos: conceitos e experiências em bacias hidrográficas**. 1^a ed. Tupã: ANAP - Associação Amigos da Natureza da Alta Paulista, p. 40–57, 2016.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PERES, J. C. G. **Análise de um reator fotoquímico anular usando a fluidodinâmica computacional**. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Escola Politécnica, Universidade

de São Paulo, São Paulo, 2013.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, abr. 2015.

PLIEGO, G. *et al.* Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 24, p. 2611–2692, 2015.

PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. **Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil**. [s.l: s.n.]. 2013. 96 p.

PSA - Plataforma Solar de Almería. IFL. Disponível em: https://www.psa.es/en/facilities/parabolic_trough/ifl.php. Acesso em: 20 out. 2020.

POYATOS, J. M. *et al.* Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 7 jan. 2010.

PRATO-GARCIA, D.; ROBAYO-AVENDAÑO, A. Treatment of a synthetic colored effluent in raceway reactors: The role of operational conditions on the environmental performance of a photo-Fenton process. **Science of The Total Environment**, v. 697, n. 6, p. 134182, dez. 2019.

RAMIREZ, J. H. *et al.* Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 394–404, 15 maio 2009.

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RIVAS, F. J. *et al.* Simazine Fenton's oxidation in a continuous reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, n. 4, p. 249–258, abr. 2004.

RIVAS, G. *et al.* Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 210–217, nov. 2015.

RODRIGUES, C. S. D. et al. p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 774–785, jan. 2018.

RODRIGUEZ, M. *et al.* The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2–4, p. 291–300, nov. 2002.

ROMERO, V. *et al.* Degradation of Metoprolol by photo-Fenton: Comparison of different photoreactors performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 639–648, jan. 2016.

ROSAS, J. M. *et al.* Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 125–132, mar. 2013.

ROUDI, A. M. *et al.* Application of response surface method for Total organic carbon reduction in leachate treatment using Fenton process. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101009, ago. 2020.

RUBIO-CLEMENTE, A.; CHICA, E.; PEÑUELA, G. A. Petrochemical Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 3, p. 62, 24 mar. 2015.

SALAZAR, L. M.; GRISALES, C. M.; GARCIA, D. P. How does intensification influence the operational and environmental performance of photo-Fenton processes at acidic and circumneutral pH. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4367–4380, fev. 2019.

SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. *et al.* Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 195–203, jan. 2013.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: Aplicação à engenharia química**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Synergia: COPPE/UFRJ: FAPERJ, 2010.

SCISCENKO, I. *et al.* Monitoring photolysis and (solar photo)-Fenton of enrofloxacin by a methodology involving EEM-PARAFAC and bioassays: Role of pH and water matrix. **Science of The Total Environment**, v. 719, p. 137331, jun. 2020.

SHINOZAWA, Y. *et al.* Photo-Fenton Degradation of Carbofuran in Helical Tube Microreactor and Kinetic Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 9, p. 3811–3819, 4 mar. 2020.

SILVA, S. S. DA *et al.* Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 151–157, jan. 2012.

SILVA, T. F. C. V. *et al.* Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76–88, jan. 2016.

SKORONSKI, E. *et al.* Desempenho de um reator Fenton em escala industrial aplicado à remoção de fenóis em uma planta de valorização de resíduos da indústria de papel e celulose. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, n. 4, 2015.

SOUZA, M. M. DE; SANTOS, A. S. P. Água potável, água residuária e saneamento no Brasil e na Holanda no âmbito do Programa de Visitação Holandês - DVP: Dutch Visitors Programme. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 387–395, jun. 2016.

SPASIANO, D. *et al.* Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 90–123, jul. 2015.

TEIXEIRA, A. C. S. C. *et al.* Photo-fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. spe, p. 207–218, jun. 2005.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático.** Campinas, v.3, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acessado em: 10 set. 2020.

TOKUMURA, M.; SHIBUSAWA, M.; KAWASE, Y. Dynamic simulation of degradation of toluene in waste gas by the photo-Fenton reaction in a bubble column. **Chemical Engineering Science**, v. 100, p. 212–224, ago. 2013.

TROVÓ, A. G. *et al.* Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 170–175, jan. 2013.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Águas residuais: o recurso inexplorado. In: **Relatório mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos.** 2017. Disponível em:

<<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>. Acessado em: 10 set. 2020.

VILARDI, G. *et al.* Fenton oxidation of primary municipal wastewater treatment plant sludge: Process modelling and reactor scale-up. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 46–59, ago. 2020.

VLYSSIDES, A. G.; LOUKAKIS, H.; KARLIS, P. K. Small sewage treatment works using a fenton oxidation method. **Environmental Technology**, v. 24, n. 8, p. 931–935, 2003.

WANG, H.-Y. *et al.* Degradation of propylene glycol wastewater by Fenton's reagent in a semi-continuous reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 75–81, maio 2011.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 714–720, jan. 2008.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Wastewater Treatment**. Disponível em: <<https://www.wef.org/resources/topics/browse-topics-o-z/wastewater-treatment/#:~:text=Wastewater treatment refers to the,operation in the United States.>>. Acessado em: 10 set. 2020.

WEB OF SCIENCE. **Web of Science**. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com/>>.

XU, X.-R. *et al.* Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 2, p. 261–266, ago. 2009.

YANG, J. *et al.* Treatment of oilfield fracturing wastewater by a sequential combination of flocculation, Fenton oxidation and SBR process. **Environmental Technology**, v. 35, n. 22, p. 2878–2884, 17 nov. 2014.

ZAPATA, A. *et al.* Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 447–456, jun. 2010a.

ZAPATA, A. *et al.* Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature

and iron concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1–2, p. 292–298, 9 jun. 2010b.

ZÁRATE-GUZMÁN, A. I. *et al.* Scale-up Fenton process: study and optimization in piggery wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, p. jctb.6546, 2020.

ZHANG, H.; CHOI, H.; HUANG, C. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 618–623, 25 ago. 2006.