

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

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UMA BREVE REVISÃO

MARIA FERNANDA FERREIRA DE JESUS

São Carlos
2021

MARIA FERNANDA FERREIRA DE JESUS

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UMA BREVE REVISÃO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Ana Marta Ribeiro Machado

Coorientador: Dr. Carlos Henrique Magalhães Fernandes

São Carlos

2021

Ferreira de Jesus, Maria Fernanda

Processos oxidativos avançados: uma breve revisão /
Maria Fernanda Ferreira de Jesus -- 2021.
56f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Ana Marta Ribeiro Machado

Banca Examinadora: Isaac Sánches-Montes, Lucas
Pizzuti

Bibliografia

1. Tratamento de efluentes. 2. Processos oxidativos
avançados . 3. Radical hidroxila. I. Ferreira de Jesus,
Maria Fernanda. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 7/2021/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARIA FERNANDA FERREIRA DE JESUS

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: UMA BREVE REVISÃO

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 25 de junho de 2021

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Ana Marta Ribeiro Machado
Membro da Banca 1	Dr. Isaac Sánches-Montes
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Lucas Pizzuti



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva**, Professor(a), em 29/06/2021, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0431203** e o código CRC **498DCC05**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.012615/2021-50

SEI nº 0431203

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

DEDICATÓRIA

À meus pais, José Eduardo e Maria Aparecida, que tornaram esse sonho possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha família, José Eduardo, Maria Aparecida e Maria Eduarda, por não medirem esforços para que eu pudesse estudar e ter uma boa formação;

Agradeço à todos os professores da Escola Técnica Elias Nechar, que me guiaram durante o curso técnico e me inspiraram a continuar estudando Química;

Agradeço também a todos os professores da Universidade Federal da Grande Dourados, em especial o Prof.Dr. Lucas Pizzuti, que me orientou no Laboratório de Síntese e Caracterização Molecular, e o Prof.Dr. Ademir Pereira, que compartilhou ensinamentos valiosos durante o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência;

Não poderia deixar de agradecer meus amigos da UFGD, Caren Centurión, Sarah Fonseca, Mônica Palacio e Catirene Fernandes, que estiveram comigo nos momentos mais difíceis como também nos momentos mais felizes da graduação;

Agradeço muito a todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em especial o Prof.Dr. Orlando Fatibello Filho que permitiu que eu pudesse aprender mais ainda no Laboratório de Analítica, Bioanalítica, Biossensores, Eletroanalítica e Sensores e aos doutores Geiser Gabriel e Tiago Almeida que me auxiliaram no LABBES e não hesitaram em ajudar com as dúvidas ao longo da iniciação científica;

À toda equipe PET Química - UFSCar, pelos aprendizados e experiências que pude colher como aluna petiana;

E com toda certeza, a graduação teria sido muito mais pesada e difícil sem as amizades construídas ao longo desses anos. Meus sinceros agradecimentos à Juliana Rafael de Moraes, João Paulo Piancatelli, Felipe Quatroni e Leonardo Madureira.

Agradeço pelo estágio desenvolvido no Departamento de Gestão de Resíduos da UFSCar, por ter aprendido coisas novas e crescido como futura profissional em Química. Em especial, agradeço aos meus queridos orientadores Ana Marta Ribeiro Machado e Carlos Henrique Magalhães Fernandes, que foram pacientes e me ajudaram sempre que precisei. Agradeço também minha amiga Oneide Chire Quispe, por toda parceria durante o estágio na construção do reator solar para tratamento de resíduos, assim como todos os funcionários do DeGR que sempre foram atenciosos e prestativos em ajudar em todos os momentos;

Meus agradecimentos também se estendem à Universidade de São Paulo, pelas experiências e conhecimentos que pude adquirir junto ao Instituto de Química de São Carlos;

Meus sinceros agradecimentos à Universidade Federal da Grande Dourados e Universidade Federal de São Carlos por todas as bolsas de assistência estudantil concedidas ao longo da graduação, pois sem elas teria sido muito mais difícil minha permanência no ensino superior;

Por fim, agradeço a todos os colegas da UFGD e UFSCar que fizeram parte da minha jornada, me ajudaram em provas, trabalhos, finais de semestre, ou simplesmente com uma boa conversa, tomando café e dando muitas risadas. Gratidão à todas as pessoas que me ajudaram ao longo desses anos, pois sozinha não teria chegado até aqui.

RESUMO

A população mundial corresponde a aproximadamente 7,2 bilhões de pessoas, sendo que cerca de 7 milhões são acrescentadas a esse número a cada mês. O crescimento populacional acelerado impulsiona o desenvolvimento industrial e econômico, gerando novos produtos e serviços que possam atender às demandas. A grande preocupação dos ambientalistas é conseguir um desenvolvimento sustentável, pois o maior número de indústrias, com destaque para os setores têxtil, alimentício, farmacêutico e de agrotóxicos, acabam por aumentar consideravelmente os resíduos químicos que, se não receberem o tratamento adequado, podem contaminar o meio ambiente, trazendo graves consequências para sistemas aquáticos, e até mesmo para animais e seres humanos. Considerando a problemática ambiental, métodos de tratamento de resíduos são indispensáveis e necessitam ser empregados em indústrias químicas de diversos segmentos, excluindo ou minimizando seus impactos negativos pela geração de subprodutos tóxicos. Basicamente, pode-se dividir os métodos de tratamento de efluentes em métodos convencionais e processos oxidativos avançados. Este trabalho buscou reunir os principais métodos de tratamento de resíduos químicos, com base em suas características, vantagens, desvantagens e aplicabilidade.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes. Métodos convencionais. Processos oxidativos avançados. Radical hidroxila.

ABSTRACT

The world population corresponds to approximately 7.2 billion of people, with about 7 million being add to this number each month. Accelerated population growth drives industrial and economic development, generating new products and services that meet demands. The great concern of environmentalists is to achieve sustainable development, as the largest number of industries, especially the textile, food, pharmaceutical and pesticide sectors, end up considerably increasing the chemical residues that, if not properly treated, can contaminate the environment, with serious consequences for aquatic systems, and even for animals and humans. Considering the environmental issue, waste treatment methods are indispensable and need to be used in chemical industries of different segments, excluding or minimizing their negative impacts due to the generation of toxic by-products. Basically, effluent treatment methods can be divided into conventional methods and advanced oxidation processes. This work sought to bring together the main chemical waste treatment methods, based on their characteristics, advantages, disadvantages and applicability.

Keywords: Wastewater treatment. Conventional methods. Advanced oxidation processes. Hydroxyl radical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos tipos de processos oxidativos avançados.....	22
Figura 2. Estruturas moleculares de poluentes degradados por UV/H ₂ O ₂	31
Figura 3. Níveis de energia de diferentes materiais.....	36
Figura 4. Mecanismo de degradação do azo corante vermelho ácido 14.....	43
Figura 5. Formação e crescimento de bolhas criadas pela radiação US.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais padrão de redução.....	17
Tabela 2. Sistemas irradiados e não-irradiados de POA.....	20
Tabela 3. Aplicação da ozonização em efluentes domésticos e industriais.....	25
Tabela 4. Aplicação do processo Fenton em diferentes efluentes industriais.....	27
Tabela 5. Valores de potencial de oxidação e sobrepotencial RDO.....	41

SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
2. Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes.....	13
2.1. <i>Pré-Tratamento.....</i>	14
2.2. <i>Tratamento Físico-Químico.....</i>	14
2.3. <i>Tratamento Biológico.....</i>	14
2.4. <i>Tratamento Químico.....</i>	14
3. Processos Oxidativos.....	15
3.1. <i>Processos Oxidativos Avançados - POA.....</i>	17
3.2. <i>Classificação dos POA.....</i>	21
4. Revisão da Literatura.....	22
4.1. Métodos Químicos.....	23
4.1.1. <i>Ozonização.....</i>	23
4.1.2. <i>O₃/H₂O₂.....</i>	26
4.1.3. <i>Fenton.....</i>	26
4.2. Fotoquímicos.....	28
4.2.1. <i>O₃/UV.....</i>	29
4.2.2. <i>UV/H₂O₂.....</i>	30
4.2.3. <i>O₃/H₂O₂/UV.....</i>	32
4.2.4. <i>Foto-Fenton.....</i>	32
4.2.5. <i>Fotocatálise.....</i>	35
4.3. Eletroquímicos (e-POA).....	39
4.3.1. <i>Oxidação Anódica.....</i>	40
4.3.2. <i>Eletro-Fenton.....</i>	42
4.3.3. <i>Fotoeletro-Fenton.....</i>	45
4.4. Sonoquímicos.....	46
4.4.1. <i>Cavitação Acústica.....</i>	47
4.4.2. <i>Métodos Combinados de Ultrassom.....</i>	48
5. Considerações Finais.....	51
6. Referências Bibliográficas.....	52

1. INTRODUÇÃO

A questão do saneamento básico da humanidade remonta a milhares de anos, antes mesmo da contagem do tempo na era cristã. No período Paleolítico, quando ainda reinava a sociedade nômade, caçadora e coletora, a quantidade de resíduos gerados era extremamente baixa, sendo apenas restos de alimentos, fezes e urina. Com o passar dos anos, foram sendo desenvolvidas novas técnicas de plantio, colheita, assim como novas ferramentas de caça e outras atividades como a cerâmica e a tecelagem. Posteriormente, vieram a domesticação de alguns animais e o cultivo agrícola, sendo os primeiros sistemas de distribuição de água, irrigação e drenagem datando de 4.500 antes de Cristo, na antiga Mesopotâmia e no Egito¹.

A população começou a crescer exponencialmente e as atividades de comércio se intensificaram entre povos de comunidades distintas. No século XVIII, por sua vez, iniciou-se a Revolução Industrial e o comércio foi impulsionado por indústrias que foram se instalando na região da Inglaterra e outros países, causando grandes transformações na sociedade pelo acelerado desenvolvimento tecnológico e consolidação do capitalismo². A Revolução Industrial fez com que os métodos de produção artesanais fossem substituídos por máquinas, desenvolvendo novos produtos e, conseqüentemente, aumentando o consumo de água, energia e gerando maior quantidade de resíduos sólidos e líquidos³.

Tendo em vista o crescimento populacional, as novas formas de produção e a maior geração de resíduos, foi necessário construir sistemas para tratamento dos efluentes, evitando o descarte inadequado de compostos poluentes e a contaminação do meio ambiente. A primeira estação de tratamento de água foi construída em 1829, sendo que, em 1902 o cloro foi amplamente empregado como agente de desinfecção. Na década de 1970, por sua vez, a questão do Direito Ambiental foi consolidada e foram criados órgãos como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), principais órgãos brasileiros de controle ambiental e recursos hídricos do país^{1,2,3}.

Pode-se dizer que o desenvolvimento econômico e tecnológico está diretamente relacionado com a geração de diversos efluentes, e é imprescindível que estes resíduos recebam o tratamento adequado, para que sejam degradados em substâncias inócuas ou menos tóxicas ao meio ambiente e ao ser humano. Existem métodos de tratamento de efluentes convencionais que são muito empregados, porém muitas vezes não conseguem tratar compostos recalcitrantes, que são aqueles compostos de difícil degradação provenientes, na maior parte, da indústria têxtil, farmacêutica e de agrotóxicos. Nestes casos, pode-se empregar processos oxidativos avançados que conseguem tratar de forma mais rigorosa os efluentes. Neste trabalho, portanto, será feita uma revisão da literatura apresentando os principais métodos de tratamento de efluentes, em especial os processos oxidativos avançados.

2. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os métodos de tratamentos de efluentes foram desenvolvidos ao longo dos anos buscando remover os contaminantes dos efluentes gerados por atividades antrópicas.

Os efluentes domésticos, por sua vez, geralmente são tratados com remoção física de materiais em suspensão ou até mesmo materiais mais grosseiros, ou oxidação biológica, por se tratar de um método eficaz, de baixo custo e por não trazer risco ao manuseador; já os efluentes industriais se apresentam como compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, agrotóxicos com diferentes níveis de toxicidade, óleos, gorduras, metais pesados, compostos recalcitrantes, dentre outros, e por isso os métodos de tratamento necessitam ser mais rigorosos. É importante que cada efluente seja avaliado criteriosamente para que o método de tratamento escolhido seja eficaz, atingindo os padrões de qualidade exigidos pelas legislações e não causando problemas ambientais¹.

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes, por sua vez, são divididos em quatro etapas: pré-tratamento, tratamento primário ou físico-químico, tratamento secundário ou biológico e tratamento terciário ou químico, todos descritos nos tópicos seguintes.

2.1.PRÉ-TRATAMENTO

Todos os efluentes passam por uma etapa de pré-tratamento, que são métodos físicos como o gradeamento e a desarenação, com intuito de remover sólidos grosseiros e areia em suspensão. O pré-tratamento busca facilitar as demais etapas de tratamento e não prejudicar tubulações e bombas, protegendo todos os equipamentos de transporte do fluido⁴.

2.2.TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Podem ser procedimentos físicos, como filtração e decantação, como também podem ser procedimentos químicos para neutralizar cargas ou modificar o pH, como flotação e floculação. Tais procedimentos podem ser combinados, onde os contaminantes são tratados com agentes químicos e depois passam por processos físicos de filtração e decantação^{4,5}.

2.3.TRATAMENTO BIOLÓGICO

Utilizam microrganismos como bactérias, fungos ou algas que degradam os compostos químicos de forma biológica, em meio aeróbico (presença de oxigênio) ou anaeróbico (ausência de oxigênio). As vantagens do tratamento biológico, como já dito anteriormente, é o baixo custo e baixo risco operacional, além da versatilidade de biodegradar um grande número de poluentes orgânicos. No entanto, necessitam de uma grande área para sua implementação e geram lodo como subproduto. Sendo assim, faz-se necessário uma etapa de decantação após o tratamento biológico, para remoção do lodo formado. Pode-se, ainda, realizar uma etapa de filtração para garantir a remoção de quaisquer partículas das etapas anteriores^{6,7}.

2.4.TRATAMENTO QUÍMICO

São métodos químicos empregados para melhorar o tratamento do efluente após os tratamentos anteriores. Todos os materiais que não foram retirados durante as etapas iniciais e durante as digestões biológicas são removidos ou diminuídos no tratamento químico⁸.

Nesta etapa, são empregados comumente a filtração, cloração, ozonização, adsorção química em carvão ativado, redução de espumas, eletrodialise, osmose inversa, troca iônica e processos biológicos para remover nitrogênio e fósforo. Destacam-se a ozonização (O_3) e também o uso de íons hipocloritos (OCl^-), por serem reagentes comuns, de fácil manuseio e bastante eficientes na remoção de compostos orgânicos. No entanto, deve-se atentar ao fato dos íons hipocloritos poderem gerar compostos orgânicos clorados altamente tóxicos^{1,8}.

3.PROCESSOS OXIDATIVOS

Os métodos oxidativos são úteis no tratamento de efluentes e se caracterizam por decompor os resíduos químicos, não somente transferindo-os de fase como nos métodos convencionais. São exemplos a incineração, a oxidação biológica e outras oxidações por ozônio, cloro e os processos oxidativos avançados^{1,9}.

Atualmente, a incineração e a oxidação biológica são os mais empregados, sendo a incineração o método oxidativo mais antigo baseando-se na mineralização dos compostos orgânicos submetendo-os à altas temperaturas. Apresenta como desvantagens o custo mais elevado e a dificuldade de operação, pois geralmente são necessárias temperaturas maiores que 850 °C. Também possui como desvantagem o fato de incinerar todo o material, não apenas o contaminado, e não ser indicada para soluções aquosas, visto que demanda um gasto energético muito grande. Vale ressaltar outro aspecto negativo deste método, que é a formação de compostos tóxicos, pois transforma bifenilas policloradas (PCBs) em dioxinas. Alguns estudos afirmam que este método é eficiente e uma solução para eliminar resíduos sólidos. No entanto, outros estudos apontam a incineração como uma fonte de contaminantes para o meio ambiente, e avaliam também a possibilidade de formação de outros compostos tóxicos, como as dioxinas policloradas, furanos, benzenos, fenóis, derivados de mercúrio, chumbo, cádmio, hidrocarbonetos halogênicos, gases do efeito estufa e causadores de chuvas ácidas e particulados em suspensão. Existem Organizações Não-Governamentais (ONGs) que lutam para tal método não ser mais empregado, pois resolvem a problemática dos resíduos sólidos, mas criam outro problema ao emitir gases tóxicos na atmosfera⁷.

Nos efluentes líquidos, por sua vez, a oxidação biológica ganha destaque, por apresentar baixo custo e oxidar um grande número de poluentes orgânicos. Como

exposto no item 2.3. trata-se da utilização de microrganismos, principalmente bactérias, que convertem os poluentes em dióxido de carbono (CO₂) e água, na presença de oxigênio, ou convertem para metano (CH₄) e CO₂ na ausência de oxigênio. Apresenta algumas limitações, pois o método é sensível às condições ambientais e às características do efluente como, por exemplo, um efluente que possui metais tóxicos ou que não seja biodegradável. Além disso, também geram uma quantidade relativamente grande de lodo, o tempo para oxidar totalmente a matéria orgânica é longo e o método é eficiente somente em uma faixa específica de temperatura e pH⁷.

É importante ressaltar que os processos oxidativos, embora sejam úteis no tratamento de diversos efluentes, podem acabar gerando compostos tóxicos mais perigosos que os compostos iniciais, como por exemplo a oxidação com dióxido de cloro (ClO₂), que converte contaminantes hidrocarbonetos em trialometanos (THMs). A utilização da oxidação por ozônio (O₃) busca substituir o cloro, pois possui um poder oxidante mais elevado em comparação ao cloro e seus subprodutos são somente oxigênio (O₂), hidroxilas (OH⁻) e água, apresentando como desvantagem um custo operacional mais elevado⁷.

Por fim, existem os processos oxidativos avançados (POA), que se apresentam como uma alternativa eficiente aos métodos comuns de tratamento de efluentes, na degradação e mineralização de compostos recalcitrantes. São processos geradores de radicais, geralmente os radicais hidroxila (HO•), mas também outros⁹ radicais como o cloro (Cl•) e o ânion radical sulfato (SO₄•⁻).

A grande vantagem dos POA é o fato do radical HO• apresentar alto poder oxidante e baixa seletividade^{9,10}.

A tabela 1, apresentada a seguir, mostra os valores do potencial padrão de redução (E°) de diversas espécies, em relação ao eletrodo de hidrogênio. Pode-se observar que o potencial do radical HO• é 2,80 V, segundo a equação abaixo:



Pode-se observar ainda que o radical HO• possui um dos potenciais padrão de redução mais fortes, ficando abaixo apenas do flúor com 3,05 V^{9,10}.

Tabela 1: Potenciais padrão de redução¹⁰

Oxidante	E° / Volts
Flúor (F ₂)	3,05
Radical Hidroxila (HO•)	2,80
Ânion Radical Sulfato (SO ₄ • ⁻)	2,60
Ozônio (O ₃)	2,08
Íon Peroxodissulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,01
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,76
Ácido Hipocloroso (HOCl)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Hipoclorito (OCl ⁻)	0,89

O potencial de redução do radical HO•, por sua vez, causa o favorecimento termodinâmico e cinético para reações de degradação, podendo reagir de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido em comparação com outros oxidantes, sendo um processo relativamente rápido na remoção dos poluentes. Além disso, possui um tempo de meia vida bastante curto, da ordem de 10⁻⁹ segundos^{1,9,10}.

3.1.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POA

Em 1886, Dr. Meritens realizou um trabalho utilizando O₃ como agente desinfetante e, em 1973, o termo Tecnologias de Oxidação Avançada foi empregado em um simpósio internacional para tratamento de água e efluentes⁷.

No entanto, entre os anos de 1976 e 1985 ainda existiam poucos trabalhos sobre o tema na literatura científica. Somente entre 1985 e o início da década de 1990 cresceu a preocupação da comunidade científica com o meio ambiente, deixando tais métodos em evidência como uma solução eficiente na degradação de compostos orgânicos. Posteriormente, entre o meio e o final da década de 1990, houve muitos debates sobre os POA, principalmente em relação às suas limitações e desvantagens⁷.

Em 1998, foi lançado o *Handbook of Advanced Oxidation Processes*, evidenciando tais métodos como uma aplicação viável e com diversas vantagens no tratamento de efluentes, em especial para compostos recalcitrantes que não são totalmente degradados e mineralizados por métodos convencionais de tratamento de efluentes. Tais métodos foram se disseminando cada vez mais e, em 2003, no Canadá, foi realizado um evento a nível mundial reunindo cientistas, estudantes e profissionais de diversas áreas para compartilhar conhecimentos tanto teóricos quanto práticos⁷.

Em 1984, na América Latina, foi criado o Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED) que busca discutir sobre estas tecnologias, em especial sobre a fotocatalise heterogênea. No Brasil, por sua vez, ocorre o Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), um evento bienal que reúne diversos grupos de pesquisa espalhados pelo país⁷.

Os POA baseados no radical HO•, por sua vez, podem ocorrer por 3 diferentes mecanismos¹⁰:

i) Abstração de Prótons

Ocorre quando o radical HO• ataca uma ligação R-H do substrato orgânico, formando um novo radical R• (eq.2), que reage com oxigênio molecular formando o radical peroxila (ROO•), conforme a equação 3:



O radical ROO• pode iniciar uma sequência oxidativa que leva à mineralização do composto orgânico tratado, de acordo com a equação 4:



ii) Adição Eletrofílica

Na presença de compostos orgânicos com alta densidade eletrônica, o radical HO• ataca as ligações insaturadas dos compostos aromáticos ou alifáticos, gerando radicais orgânicos e iniciando reações em cadeia de oxidação, conforme mostram as equações 5, 6 e 7:



iii) Transferência Eletrônica

Este tipo de mecanismo ocorre, por exemplo, na presença de hidrocarbonetos clorados, onde os mecanismos **i** e **ii** são desfavorecidos. O radical HO• retira elétrons do composto orgânico, gerando um novo radical RX•, conforme a equação:



Os POA, como dito anteriormente, são tecnologias que operam através da geração de radicais, em especial o radical HO•. Estas espécies, por sua vez, podem ser geradas *in-situ* de diferentes formas, envolvendo oxidantes fortes como O₃ e H₂O₂, utilizando semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), e por reações que ocorrem na presença de radiação ultravioleta (UV)^{1,7}.

Tais radicais atacam as cadeias carbônicas quebrando-as e, na maior parte dos casos, mineralizando-as completamente em CO₂, água e íons inorgânicos. Em alguns casos, os compostos que não são mineralizados totalmente são transformados em compostos menos tóxicos e mais facilmente degradáveis pelos processos convencionais. Existem diversas *vantagens* relacionadas aos POA¹¹, tais como:

- são capazes de destruir os compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida;
- podem ser combinados com processos convencionais, como o tratamento biológico, diminuindo seu custo de implementação e manutenção;
- não geram subprodutos e, por isso, não necessitam de pós-tratamento;
- melhoram as qualidades organolépticas da água tratada, como cor, odor e sabor;
- não trazem riscos à saúde humana, em comparação com desinfetantes e oxidantes como o cloro;
- podem ser utilizados no tratamento de compostos com concentrações baixas, como em partes por bilhão (ppb);

Por outro lado, existem algumas *desvantagens*^{7,12} em relação aos POA:

- dependendo do caso, podem ser gerados subprodutos tão tóxicos quanto seus compostos iniciais;
- podem apresentar custos elevados, principalmente os métodos combinados com luz UV artificial e métodos eletroquímicos, que necessitam de altas demandas energéticas;
- são métodos relativamente novos, portanto, necessitam de mais pesquisas e mão de obra qualificada para sua aplicação.

Vale destacar que, apesar de apresentarem alguns aspectos negativos, as vantagens de tais métodos de tratamento são muito maiores, sendo sempre necessário avaliar qual o tipo de efluente a ser tratado e qual método é mais indicado. Existem processos heterogêneos (que utilizam catalisadores sólidos e apresentam duas fases distintas) ou homogêneos (que não utilizam catalisadores e apresentam uma única fase), podendo ocorrer na presença de luz UV (métodos irradiados) ou na ausência de luz UV (métodos não-irradiados)^{1,7}, mostrados na tabela a seguir:

Tabela 2: Sistemas irradiados e não-irradiados de POA¹

Sistemas Irradiados		Sistemas Não-Irradiados	
Homogêneos	Heterogêneos	Homogêneos	Heterogêneos
O ₃ /UV	TiO ₂ /O ₃ /UV	O ₃	Oxidação Anódica
H ₂ O ₂ /UV		H ₂ O ₂	
Feixe de Elétrons	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Eletro-Fenton
Ultrassom		Fenton	
Foto-Fenton			

Os processos homogêneos, por sua vez, podem acontecer de duas formas distintas: **(i)** por fotólise direta, onde a luz UV é a responsável pela fotodegradação do poluente e **(ii)** pela geração do radical HO•. Diferentemente dos processos homogêneos, os heterogêneos utilizam catalisadores semicondutores, que aumentam a velocidade das reações de degradação. Alguns catalisadores bastante utilizados são o TiO₂ e o ZnO, além de outros como o óxido de ferro (III) (Fe₂O₃), dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃), sulfeto de zinco (ZnS), sulfeto de cádmio (CdS) e pentóxido de vanádio (V₂O₅). Dentre estes, o TiO₂ é o que ganha destaque por apresentar propriedades elétricas, magnéticas, eletroquímicas e ser o fotocatalisador mais ativo⁷.

3.2.CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POA têm recebido cada vez mais destaque como métodos alternativos de tratamento de diversos efluentes, visto que, podem transformar parcial ou totalmente os compostos poluentes em compostos como CO₂, água, íons inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação pelos métodos convencionais, como o tratamento biológico. Vale reforçar que, em alguns casos, os POA podem transformar os compostos poluentes em substâncias mais tóxicas e menos biodegradáveis que os compostos iniciais, produzindo poluentes orgânicos persistentes (POPs). No entanto, é possível combinar alguns POA e melhorar a eficiência do tratamento através de efeitos sinérgicos, ou seja, há uma melhora na eficiência maior que a simples soma das técnicas combinadas. A figura 1 a seguir apresenta uma divisão dos POA, baseada em métodos químicos, fotoquímicos, eletroquímicos (e-POA) e sonoquímicos¹³.

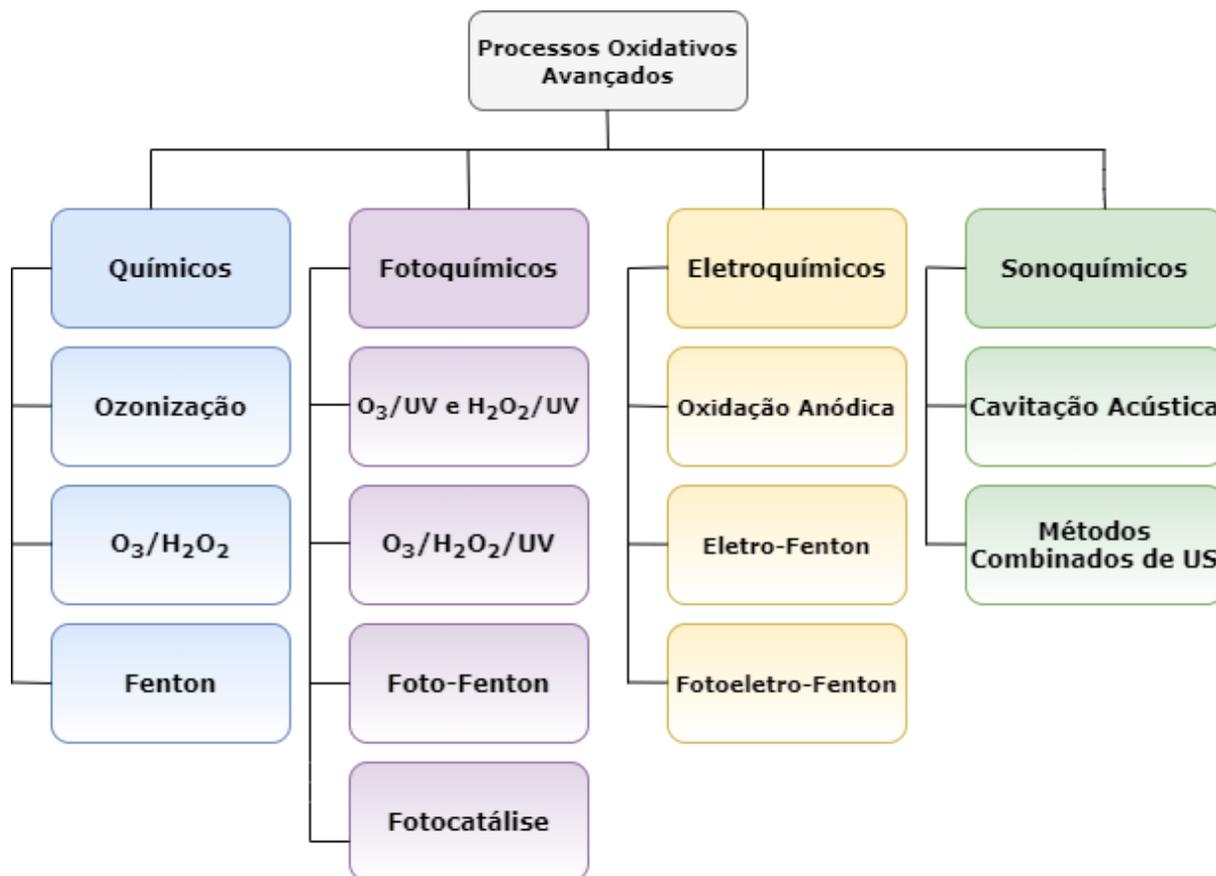


Figura 1: Classificação dos tipos de processos oxidativos avançados, adaptado de Miklos et al, Araújo e colaboradores^{13,14}

Basicamente, os métodos químicos são métodos que utilizam reagentes com alto poder oxidante, como O₃ e H₂O₂. Os fotoquímicos, por sua vez, utilizam a radiação UV que acaba por potencializar a degradação e a mineralização dos compostos. Os processos eletroquímicos ocorrem pela aplicação de corrente elétrica no sistema e, por fim, tem-se os processos sonoquímicos que fazem uso da radiação ultrassônica (US).

4.REVISÃO DA LITERATURA

Todos os métodos apresentados pela figura 1 serão discutidos detalhadamente a seguir, de acordo com suas características, vantagens, desvantagens e aplicações.

4.1.MÉTODOS QUÍMICOS

Dentre os processos químicos destacam-se a ozonização e o processo Fenton. A ozonização, por sua vez, tem ampla utilização e pode-se combinar o O₃ com outros oxidantes, como o H₂O₂, com radiação UV e até mesmo fazer uma combinação O₃/H₂O₂/UV. Já o processo Fenton, por sua vez, caracteriza-se pela combinação de H₂O₂ com íons ferro (II), que atuam como catalisadores no sistema.

4.1.1.Ozonização

Em 1906, na Europa, o O₃ foi utilizado no tratamento de água para abastecimento público, por apresentar propriedades germicidas. Ainda hoje, é empregado como uma etapa final para completar a potabilização da água¹⁵.

É a forma triatômica do oxigênio molecular e em condições normais de pressão e temperatura é instável e decompõe-se rapidamente em oxigênio molecular (O₂). Caracteriza-se por ser um gás incolor, de odor pungente e com alto poder oxidante ($E^{\circ} = 2,08 \text{ V}$)¹⁵.

Por apresentar um alto poder oxidante, e reagir de forma mais rápida que o O₂, a ozonização é empregada como um POA. O O₃, por sua vez, é capaz de reagir com diversos compostos orgânicos, e em pH básico gerar radicais HO•, cujo poder oxidante é ainda mais elevado^{15,16}:



A degradação de compostos pode ocorrer por 2 diferentes mecanismos:

(i) *mecanismo direto ou ozonólise*: predominante em meio ácido, a reação ocorre entre o O₃ e moléculas orgânicas por adição eletrofílica, envolvendo átomos com alta densidade de carga negativa ou presença de ligações duplas e triplas, conforme os exemplos¹⁶:



(i) *mecanismo indireto*: predominante em meio básico, neste caso o O_3 reage através da formação de espécies radicalares, sendo o radical $\text{HO}\cdot$ a principal espécie e mais eficiente, visto que, os radicais $\text{HO}\cdot$ possuem um potencial de oxidação maior ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) e não reagem seletivamente, em comparação com o O_3 que tende a reagir mais seletivamente. As reações que ocorrem são apresentadas pelas seguintes equações¹⁶:



Nos tratamentos de água e efluentes que empregam a ozonização, faz-se necessário um gerador de O_3 , pois devido à sua instabilidade é gerado *in-situ* para uso imediato. As principais formas de produção são: descarga elétrica, eletrólise do ácido perclórico (HClO_4) e radiação química, sendo que, a descarga elétrica é a técnica mais difundida e empregada em larga escala, por apresentar a maior taxa de conversão do oxigênio em O_3 ^{15,17}.

Na descarga elétrica, também conhecido por efeito Corona, ocorre a passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos, que são submetidos a uma elevada diferença de potencial, de aproximadamente 10 kV. O oxigênio recebe a descarga elétrica e dissocia-se em oxigênio atômico, que liga-se à outra molécula de oxigênio molecular, como apresentado pelas equações^{17,18}:



A ozonização apresenta como *vantagens* alto poder oxidante, aumento da quantidade de oxigênio dissolvido no meio reacional e melhora da eficiência quando

combinada com outros agentes, como H_2O_2 , radiação UV e catalisadores. Por outro lado, apresenta como *desvantagens* o custo elevado pelo consumo de energia, a instabilidade do O_3 que exige maiores cuidados no manuseio e a sua baixa seletividade^{15,19}. Embora tenha algumas desvantagens, a ozonização possui diversas aplicações no tratamento de efluentes domésticos e industriais, conforme tabela 3.

Tabela 3: Aplicação da ozonização em efluentes domésticos e industriais¹⁵

Aplicação	Água Potável	Esgoto Doméstico	Efluente Industrial	Efluentes Agroalimentares e Medicinais	Efluentes Lixiviados	Efluente de Branqueamento de Papel
Oxidação de Compostos Orgânicos	X		X		X	
Oxidação de Compostos Inorgânicos	X				X	
Desinfecção	X	X		X	X	X
Remoção de Cor			X			
Eliminação de Sabor e Odor da Água	X					
Controle de Biofilmes e Desenvolvimento de Algas	X		X			

Vale ressaltar que o O_3 consegue degradar muitos hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos e, diferentemente de outros oxidantes como o permanganato de potássio ($KMnO_4$) e o cloro (Cl_2) não leva à formação de subprodutos ou intermediários tóxicos, muitas vezes mais prejudiciais do que os compostos iniciais, como íons de metais pesados e compostos organoclorados¹⁹.

A efetividade da ozonização depende da transferência de massa do O_3 da fase gás para a fase líquida. Para aumentar a massa de O_3 transferida ao líquido para tratamento, pode-se aumentar a dispersão das bolhas de gás e seu tempo de residência. Outra alternativa é reduzir as dimensões das bolhas, tornando-as microbolhas com área interfacial maior para a transferência de massa^{17,18}.

4.1.2.O₃/H₂O₂

O O₃ pode ser combinado com H₂O₂ e essa combinação é denominada perozônio. A equação simplificada que descreve a reação química pode ser observada abaixo¹⁵:



O H₂O₂ é um agente oxidante bastante utilizado, capaz de degradar sulfetos sulfitos, nitritos, cianetos, e outros compostos orgânicos e inorgânicos. A combinação de diferentes oxidantes potencializa a eficiência das reações de degradação, graças a efeitos de sinergia, isto é, a combinação dos métodos é mais vantajosa que utilizar cada método separadamente¹⁹.

É um processo relativamente caro, mas é rápido e pode tratar contaminantes em concentrações mais baixas (em ppb), em valores de pH entre 7 e 8. A relação molar ideal O₃/H₂O₂ é em torno de 2:1.

Para potencializar mais ainda a formação dos radicais HO•, o método O₃/H₂O₂ é ainda combinado com radiação UV, que será apresentado posteriormente, no tópico 4.2.3.

4.1.3.Fenton

Em 1894, Henry John Horstman Fenton descobriu que a reação entre íons Fe²⁺ e H₂O₂ promovia a oxidação do ácido tartárico²⁰. A reação de Fenton pode ser descrita da seguinte forma:



Alguns anos depois, observou-se que a espécie oxidante do sistema seriam os radicais HO• capazes de oxidar vários compostos orgânicos de forma espontânea e na ausência de luz. O ferro, por sua vez, atua como catalisador, e sua atividade catalítica é máxima em pH 3,0. Em valores mais altos de pH ocorre a precipitação de oxihidróxidos de ferro e, conseqüentemente, a degradação e mineralização dos compostos orgânicos é diminuída pela formação dos precipitados. O processo

Fenton é um dos POA mais utilizados, com diversas aplicações no tratamento de efluentes^{10,20}. A tabela 4 apresenta algumas aplicações a seguir:

Tabela 4: Aplicação do processo Fenton em diferentes efluentes industriais²⁰

Efluente	Composto Alvo
Indústria Têxtil	corantes JE reverzol 3RS 150 e RO everzol 3BS 150, pigmentos azo, álcool polivinílico, dentre outros
Indústria Petroquímica	compostos fenólicos, gasolina e diesel
Indústria de Processamento de Batatas	formaldeído, ureia, lignina, extratos de madeira
Pesticidas	imidacloprida, DDT, entre outros
Indústria de Fermento	carga orgânica devido à <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Processamento de Cortiça	fenóis e compostos aromáticos
Indústria Bélica	2,4,6-trinitrotolueno e hexaidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina
Indústria Química	ácido p-nitrotolueno-o-sulfônico

Como visto anteriormente, o processo Fenton é muito importante e empregado, sendo restrito sua realização em condições ácidas¹⁴.

Na ausência de um substrato, os radicais HO• podem reagir com íons Fe²⁺ e gerar íons Fe³⁺ (eq.23), que são capazes de decompor H₂O₂ formando íons Fe²⁺ e radicais hidropoxilas (eq. 24 e 25)^{9,20}:



Dando sequência às reações, os íons ferrosos formados reagem com os radicais hidropoxilas (HO₂•), ocorrendo novamente a formação de íons férricos:



E os íons férricos são reduzidos novamente à íons ferrosos ao reagir com os radicais $\text{HO}_2\cdot$ presentes no meio:



É muito importante otimizar a concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 no processo Fenton, pois o H_2O_2 pode atuar como um sequestrador de radicais $\text{HO}\cdot$ e gerar radicais $\text{HO}_2\cdot$ conforme observa-se na equação abaixo^{10,20}:



Como os radicais $\text{HO}_2\cdot$ possuem um potencial de redução menor ($E^\circ=1,42 \text{ V}$) em comparação com os radicais $\text{HO}\cdot$, essa reação é indesejável e acaba por diminuir a eficiência do processo. Além das diversas aplicações no tratamento de efluentes industriais apresentados pela tabela 4, destaca-se a aplicação do processo Fenton na oxidação de poluentes orgânicos no tratamento de água e solos. A popularização deste método é devido à fácil aplicação, pois pode ser realizado em temperatura e pressão ambientes e não necessita de nenhum reagente tóxico ou de difícil manuseio²⁰.

4.2.FOTOQUÍMICOS

São métodos que utilizam a radiação UV com o intuito de reduzir o tempo e aumentar a eficiência de degradação dos compostos¹². Toda radiação eletromagnética compreende um fluxo de fótons, e a quantidade de energia do fóton é dada pela equação:

$$E = hc / \lambda \quad (29)$$

Pela equação 29, temos que a energia (dada em joule ou elétron-volt) é inversamente proporcional ao comprimento de onda λ , sendo h a constante de Planck e c a velocidade da luz¹².

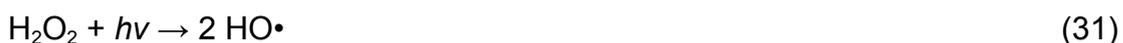
A fotólise, por sua vez, ocorre quando a molécula absorve a luz UV e a energia do fóton excede a energia da ligação a ser clivada. No espectro eletromagnético, a radiação UV é dividida em raios UVA (região do espectro compreendida entre 400 a 320 nm), UVB (região entre 320 a 280 nm) e UVC (região entre 280 e 100 nm). Sua utilização em POA é bastante frequente, pois é uma radiação capaz de degradar compostos orgânicos em processos fotoquímicos e fotocatalíticos, aumentando consideravelmente a eficiência da degradação em conjunto com espécies altamente oxidantes^{7,10,12}.

Atualmente, são comercializadas lâmpadas com vapor de mercúrio que podem ser **(i) de baixa pressão**: com emissão de comprimento de onda entre 185 - 254 nm e vida útil entre 5000 e 8000 horas, aproximadamente. Neste tipo de lâmpada, ocorre a vaporização parcial do mercúrio e encontram-se potências em 30, 65 e 105 W; **(ii) de média pressão**: com emissão de comprimento de onda entre 180 - 400 nm, com vaporização total do mercúrio e potência de 5 kW¹².

Os custos envolvidos em POA combinados com radiação UV dependerão da energia gasta em reatores que operam com lâmpadas. Em muitos casos, podem ser utilizados reatores solares, dispensando-se o uso das lâmpadas, tornando o processo mais econômico e sustentável e obtendo-se bons resultados na degradação de compostos.

4.2.1.O₃/UV

É possível induzir a fotólise do O₃ por radiação UV. Inicialmente, ocorre a formação de H₂O₂ que, em seguida, também sofre fotólise e gera radicais HO•, conforme as equações¹⁶:



Em alguns casos, como no tratamento de efluentes hospitalares, somente a fotólise não é capaz de mineralizar os compostos. Desta maneira, geralmente é usada em conjunto com agentes oxidantes, como o O₃, que fornece um maior rendimento de radicais HO•. É importante que não existam sólidos em suspensão no

efluente a ser tratado, pois isso diminuiria a transmissão da radiação UV pelo meio, diminuindo a eficiência de geração dos radicais¹⁷.

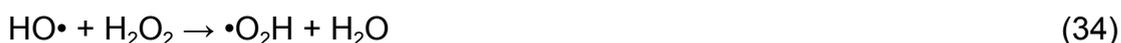
4.2.2.UV/H₂O₂

O H₂O₂ foi comercializado inicialmente em meados de 1800 e sua produção aumentou consideravelmente nos últimos anos, devido à suas diversas aplicações industriais por se tratar de um forte agente oxidante ($E^{\circ} = 1,77 \text{ V}$), apresentar boa solubilidade em água e ser termicamente estável em temperatura ambiente. Consegue oxidar diversos compostos orgânicos, porém muitas vezes os intermediários produzidos são mais resistentes à oxidação, sendo por isso um método combinado com radiação UV para aumentar sua eficiência^{7,9}.

Geralmente, o H₂O₂ é adicionado ao meio reacional em concentrações variadas, ou pode ser gerado eletroquimicamente pelo oxigênio dissolvido em soluções ácidas via eletrólise. O mecanismo de fotólise do H₂O₂ é mostrado abaixo, onde para cada molécula de H₂O₂ formam-se dois radicais HO• conforme a equação^{7,12}:



É importante determinar a quantidade ideal de H₂O₂, pois, outras reações podem ocorrer na presença de excesso de H₂O₂ e altas concentrações de radicais HO•, diminuindo a eficiência da degradação. Pode ocorrer a recombinação de radicais HO• formando H₂O₂, assim como outras reações^{7,12}:



No processo UV/H₂O₂ podem ser utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão, geralmente com emissão máxima em 254 nm. O H₂O₂, por sua vez, possui absorção máxima em 220 nm, sendo mais indicadas lâmpadas

de xenônio que emitem radiação entre 210 - 240 nm, porém são lâmpadas mais caras e, por isso, são utilizadas com maior frequência as lâmpadas de mercúrio¹².

Encontram-se na literatura diversos estudos da aplicação do método UV/H₂O₂ para tratamento de efluentes aquosos contaminados por agrotóxicos diversos, como pesticidas, fungicidas e herbicidas. As principais classes de compostos químicos usados como princípios ativos em agrotóxicos são: carbamatos, derivados do ácido fenilacético, triazinas e sulfonilureias, organofosforados, organoclorados, piretrinas e piretroides, ditiocarbamatos, sais de cobre e compostos de mercúrio. Dentre os pesticidas mais utilizados em escala mundial destacam-se o clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridinil-fosfotioato) e o picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinocarboxílico), sendo que, o método UV/H₂O₂ consegue obter bons resultados no tratamento de efluentes contendo estes compostos. Outros compostos tóxicos como herbicidas e efluentes da indústria farmacêutica podem ser tratados por UV/H₂O₂, como por exemplo, o herbicida atrazina e o antiepilético carbamazepina^{21,22}. As estruturas moleculares são apresentadas pela figura 2:

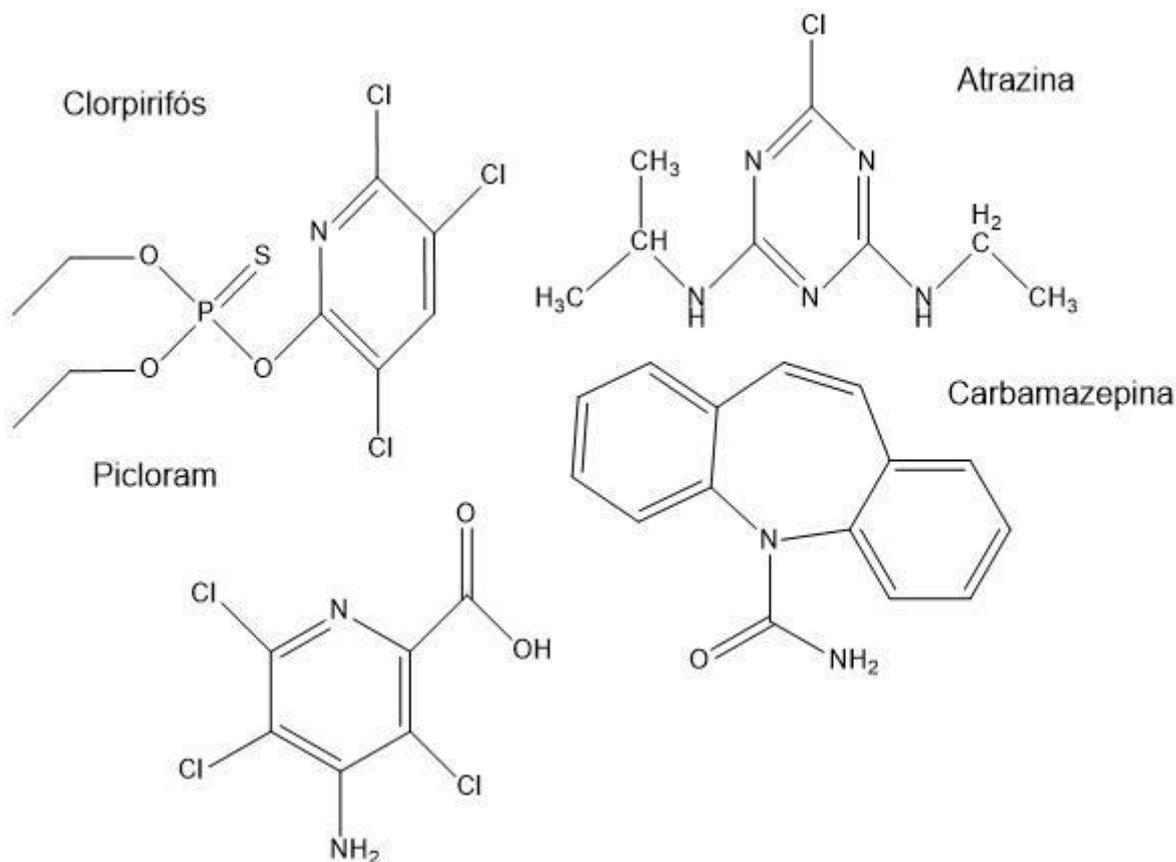


Figura 2: Estruturas moleculares de poluentes degradados por UV/H₂O₂

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.3.O₃/H₂O₂/UV

Existem estudos que mostram que a radiação UV intensifica e acelera as reações de degradação, quando comparadas às demais reações que ocorrem na ausência de luz. Em processos que utilizam radiação UV, por sua vez, faz-se necessário um meio reacional límpido, sem turbidez e partículas em suspensão, para que seja maximizada a absorção da radiação pelos compostos. Além disso, alguns fatores devem ser considerados, tais como o tipo de lâmpada e o material vítreo para armazenar a solução, sendo o quartzo bastante indicado por ser um material que apresenta maior transmitância, isto é, menor interferência no espectro da radiação. No entanto, é pouco utilizado, devido seu alto custo¹⁸.

Os processos envolvendo o O₃ e o H₂O₂ quando combinados com a radiação UV observa-se um aumento considerável da produção de radicais HO• e, conseqüentemente, uma maior eficiência de degradação dos compostos. A escolha do método, por sua vez, deve ser baseada na concentração e volume de efluente, assim como no tipo de contaminante e quais os custos envolvidos^{14,18}.

4.2.4.FOTO-FENTON

Na década de 1950 surgiram os primeiros estudos sobre o uso da radiação UV combinada ao processo Fenton. A radiação, por sua vez, seria responsável por iniciar a transferência eletrônica, gerando radicais HO• e a conseqüente oxidação de diversos compostos orgânicos. Em soluções aquosas, por sua vez, a maioria das espécies de ferro existem na forma de aquo-complexos, em meio ácido e na ausência de outros ligantes. Em maiores valores de pH, ocorre a hidrólise dos aquo-complexos de ferro e a conseqüente formação de espécies hidroxiladas, como mostra a equação²⁰:



O processo Foto-Fenton ocorre em 2 etapas: **(i)** redução de íons férricos a íons ferrosos (eq.39) e **(ii)** reação de Fenton, com Fe^{2+} e H_2O_2 em meio ácido²⁰, descrito anteriormente na equação 22.



A redução dos íons Fe^{3+} ocorre por transferência de carga ligante-metal (do inglês Ligand to Metal Charge Transfer ou LMCT), sendo promovido um elétron de um orbital do ligante para um orbital do metal, com consequente oxidação do ligante e geração de radicais $\text{HO}\cdot$. Em seguida, quando os íons Fe^{2+} são expostos à presença de H_2O_2 reagem dando prosseguimento à reação de Fenton. A radiação UV acelera a formação de radicais $\text{HO}\cdot$ e promove a fotoativação de substâncias orgânicas, melhorando o ataque dos radicais^{20,23}.

Alguns estudos mostram que aumentar a intensidade da radiação UV acelera a formação de radicais $\text{HO}\cdot$, melhorando o processo Foto-Fenton. Observa-se como vantagem deste método a utilização da luz solar, visto que, a espécie Fe(OH)^{2+} possui um máximo de absorvância em 300 nm, aproximando-se até 400 nm, sendo um método conhecido como Foto-Fenton Solar. Muitas reações fotoquímicas podem ocorrer pelo processo Foto-Fenton, dependendo da faixa do espectro de emissão e da absorvância das espécies tratadas. O H_2O_2 também sofre fotólise, gerando radicais $\text{HO}\cdot$, segundo a equação 40. Neste caso, como o H_2O_2 possui uma baixa absorvância ($18,7 \text{ M}^{-1}$ em 254 nm) e também ocorre absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos, a reação representada pela equação 40 não interfere significativamente no processo Foto-Fenton^{20,23}.



Assim como no Fenton, o processo Foto-Fenton é catalisado por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que são hidrolisados e geram hidróxidos insolúveis. Portanto, é necessário atenção aos valores de pH em ambos os métodos, sendo a faixa ideal de pH entre 2,5 - 3,0. Em valores acima de 3,0 ocorre a precipitação de íons férricos diminuindo sua interação com o H_2O_2 e, conseqüentemente, a formação de radicais $\text{HO}\cdot$; para valores abaixo de 2,5 os íons Fe^{3+} permanecem solúveis, porém altas concentrações

de íons H^+ podem ser indesejáveis, pois podem reagir com radicais $HO\bullet$ de acordo com a equação^{9,20}:



Algumas aplicações do processo Foto-Fenton são apresentadas a seguir:

- **na indústria de laticínios:** estima-se que para cada litro de leite produzido, são gerados 2,5 L de efluente. Anualmente, a produção do Brasil é superior a 15 bilhões de L, gerando mais de 40 bilhões de L de efluente, sendo que, em países cuja demanda de laticínios é maior, como na Índia, estes números são mais elevados. Processos biológicos são muito utilizados para tratar efluentes com alta carga orgânica, porém são necessários microrganismos diversos no meio, além do controle de pH e temperatura, tempo de reação maiores e grandes áreas para implementação do método. Sendo assim, o processo Foto-Fenton destaca-se como uma alternativa viável de tratamento diminuindo consideravelmente compostos orgânicos que seriam lançados no meio ambiente²⁴.
- **na indústria de tintas:** os efluentes gerados pela indústria de tintas são muito complexos, contendo muitas vezes mistura de vários compostos, como sais, corantes, pigmentos, metais e outros compostos variados, dificultando bastante o tratamento por métodos convencionais. A coloração presente nestes efluentes podem suprimir processos fotossintéticos em ambientes aquáticos, sendo que muitos são tóxicos e não-biodegradáveis. A fotodegradação utilizando o processo Foto-Fenton pode ser uma alternativa viável para tratamento deste tipo de efluente²⁵.
- **na indústria madeireira:** os efluentes gerados pela indústria de madeira não podem ser descartados diretamente em corpos d'água ou reutilizados, pois apresentam em sua composição fungicidas do tipo TBP 90 e preservantes como o Lindano 200, cujos componentes principais são o tribromofenol e o pentaclorofenol, respectivamente. Estes compostos são oriundos do cozimento de toras e do banho de conservação da madeira serrada, empregados para prevenir o ataque de fungos e preservar a madeira. Como são tóxicos e não-biodegradáveis e os métodos convencionais de tratamento

acabam sendo pouco eficientes e/ou com custos elevados, os POA também se apresentam como alternativas viáveis para este tipo de efluente, em especial o processo Foto-Fenton, cuja eficiência de degradação mostrou ser bastante elevada, atingindo taxas de mineralização de 90% para diversos compostos orgânicos²⁶.

Os sistemas Fenton e Foto-Fenton se apresentam como ótimos métodos dentre os POA, pois são de fácil aplicação, rápidos e eficazes na degradação de diversos efluentes industriais. O processo Foto-Fenton destaca-se pelo fato de regenerar íons Fe^{2+} que atuam como catalisador no sistema, aliado ao seu baixo custo, devido à utilização da energia solar como fonte de luz. A grande limitação deste método é a pequena faixa de pH que deve ser conduzido o tratamento dos efluentes, sendo necessário neutralização após tratamento devido aos baixos valores de pH. Algumas estratégias estão sendo avaliadas para superar tais limitações frente ao pH, como a utilização de substâncias que formam complexos como citrato, EDTA, oxalato dentre outros compostos. Dessa forma, é possível trabalhar com faixas de pH próximas à neutralidade e dispensar procedimentos com pH ácido²⁰.

4.2.5.FOTOCATÁLISE

Segundo a tabela 2, apresentada anteriormente no tópico 3.1, existem POA homogêneos e heterogêneos. A diferença entre ambos é a presença ou não de catalisadores, o que modifica a velocidade das reações para se atingir o equilíbrio químico. Geralmente, são utilizados catalisadores semicondutores, com destaque para o TiO_2 o ZnO , e a figura 3 mostra o processo de excitação eletrônica que ocorre em diferentes materiais⁷.

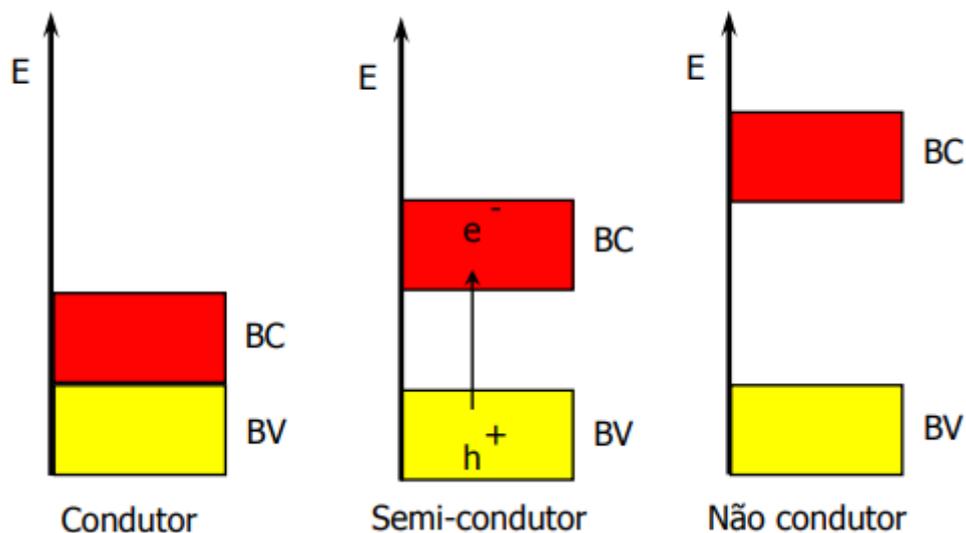


Figura 3: Níveis de energia de diferentes materiais⁷

A banda de valência (BV) é a banda de menor energia, onde os elétrons não possuem movimento livre, e a banda de condução (BC) é a banda de maior energia, onde os elétrons possuem movimento livre e condutividade elétrica similar aos metais. É muito comum utilizar catalisadores que são semicondutores combinados com a radiação UV, caracterizando um processo fotoquímico^{7,27}.

Nos catalisadores semicondutores, por sua vez, existe uma descontinuidade de energia entre as bandas de valência e condução, no entanto, quando são expostos à luz UV os elétrons são excitados e promovidos da BV para BC, gerando um par elétron-lacuna (e^- , h^+) e criando sítios redutores e oxidantes na superfície do catalisador. Dessa forma, as moléculas adsorvidas na superfície do catalisador podem ser oxidadas até sua completa mineralização, o que torna a fotocatalise heterogênea um método bastante utilizado para tratamento de efluentes^{7,27}.

O TiO_2 possui ampla utilização nos processos de fotocatalise heterogênea, devido à fatores favoráveis como:

- insolubilidade em meio aquoso;
- estabilidade química em ampla faixa de pH;
- pode ser ativado por luz solar, reduzindo os custos do processo;
- é atóxico e pode ser imobilizado em sólidos²⁷.

Desde 1972, quando os estudiosos Fujishima e Honda investigaram a quebra fotolítica da água em hidrogênio e oxigênio utilizando uma célula fotoeletroquímica com ânodo de TiO_2 , a fotocatalise tornou-se uma área crescente de estudos e investigações. O TiO_2 caracteriza-se por ser um óxido inerte e de baixo custo, encontrado na natureza em suas formas alotrópicas anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookite (ortorrômbico). Algumas empresas comercializam uma mistura de 80% anatase e 20% rutilo, porém é possível sintetizá-lo em laboratório por diferentes métodos. Apresenta diversas aplicações como em sensores químicos, na produção de energia em células solares e de hidrogênio, e no tratamento do solo, ar e ambientes aquáticos contaminados por diversos tipos de poluentes. São muitos os compostos que podem ser fotomineralizados pelo TiO_2 , e alguns exemplos são: alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloaromáticos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes^{7,28}.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor por luz UV, podendo ser solar ou artificial. No TiO_2 os elétrons podem ser excitados com baixas energias (aproximadamente 3,2 eV), correspondendo à energia UVA (valores menores que 380 nm), o que explica sua fotoativação pela luz solar. Quando a energia irradiada é maior que a energia de bandgap (diferença energética entre as bandas de valência e condução), ocorre a formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+), os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ através das moléculas de água adsorvidas (M.O_{ads}) na superfície do semicondutor. Em um segundo momento, ocorre o ataque dos radicais $\text{HO}\cdot$ nas moléculas orgânicas adsorvidas no TiO_2 , conforme mostrado abaixo²⁹:



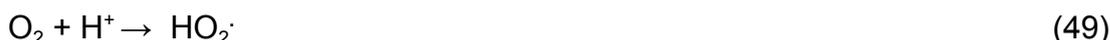
A eficiência das reações dependem da remoção dos elétrons na superfície do semicondutor pelo oxigênio, evitando a recombinação do par elétron-lacuna. Quando ocorre recombinação, há liberação de calor e a desativação do processo²⁹:



É importante ressaltar que todos os mecanismos propostos ainda são estudados, existindo outros mecanismos propostos por pesquisadores da área. É possível que a degradação da matéria orgânica ocorra via radical HO• gerado na lacuna através da oxidação da água (eq.44), assim como é possível que a reação da matéria orgânica aconteça diretamente na lacuna²⁹, como na equação 47:



Outros mecanismos propostos sugerem a degradação da matéria orgânica por outras espécies radicalares derivadas de oxigênio na banda de condução, como pode-se observar²⁹:



A escolha do semicondutor é baseada nos parâmetros custo e eficiência, sendo que o TiO₂ é o mais empregado, seguido pelo ZnO que apresenta menor área superficial e um certo grau de solubilização em valores de pH mais ácidos, sendo ligeiramente menos vantajoso quando comparado com o TiO₂. A presença de cátions (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺) e ânions (CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻, NO₃⁻) podem influenciar a taxa de degradação. Os íons carbonatos e cloretos, por exemplo, atuam como sequestradores do radical HO•, sendo que outros fatores como pH, temperatura e força iônica também influenciam no processo fotocatalítico, modificando a adsorção da matéria orgânica no semicondutor¹⁹.

A fotocatalise heterogênea tem se mostrado um método sustentável, pela grande variedade de compostos orgânicos tóxicos passíveis de degradação, no entanto, ainda existem algumas limitações como, por exemplo, o desafio de construir reatores solares em grande escala, reduzindo os custos com lâmpadas UV. Além disso, o uso de fotocatalisadores em suspensão exige, ao final do processo, a separação do óxido e dos produtos da reação, o que provoca perdas na penetração da luz. Por conta disso, muitos estudos são dirigidos para imobilizar o semicondutor em suportes diversos (vidro, sílica ou metais), mas vale ressaltar que a imobilização reduz a área de contato do fotocatalisador, reduzindo a eficiência do processo^{19,30}.

4.3.ELETROQUÍMICOS (e-POA)

Os processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) são métodos baseados na transferência de elétrons e são excelentes alternativas no tratamento de poluentes orgânicos persistentes¹³, apresentando diversas *vantagens*, tais como:

- alta eficiência de degradação: permitem o controle da quantidade de corrente elétrica aplicada ao sistema e, conseqüentemente, o controle da velocidade da transferência de elétrons;
- versatilidade: podem operar em condições brandas de temperatura e pressão, com volumes que variam entre mililitros ou centenas de litros. Além disso, o principal reagente empregado é o elétron, o que dispensa o manuseio de reagentes que podem ser mais caros, voláteis ou tóxicos³¹.

Os e-POA apresentam alguns *aspectos desfavoráveis* como o alto consumo energético, com maior custo quando comparado a outros processos. Além disso, em alguns casos necessitam de grande tempo de retenção e podem formar subprodutos¹³.

Nos e-POA a degradação de compostos orgânicos podem ser: **(i)** via oxidação direta (oxidação anódica), onde ocorre a formação dos radicais HO• diretamente no ânodo e **(ii)** através da oxidação indireta, baseado na reação entre o composto orgânico e um forte oxidante gerado durante a eletrólise^{13,31}. Mais detalhes serão abordados a seguir.

4.3.1.OXIDAÇÃO ANÓDICA

Na oxidação direta ou anódica (OA), os compostos são adsorvidos na superfície do eletrodo e degradados por reações que envolvem transferência de elétrons. É uma técnica empregada na degradação de diversos compostos orgânicos, principalmente fármacos e corantes têxteis sintéticos³¹.

A OA é influenciada por diferentes fatores como natureza do material anódico empregado, composição do eletrólito suporte, geralmente adicionado com o efluente, e densidade de corrente elétrica aplicada. Os materiais empregados no ânodo definem a seletividade e a eficiência da degradação, sendo que, alguns favorecem a oxidação parcial dos poluentes e outros favorecem a mineralização³².

Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) são amplamente utilizados. Estes materiais são preparados pela deposição de óxidos metálicos em substratos metálicos. Entre os substratos mais empregados destaca-se o titânio, que apresenta boas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas, e entre os óxidos empregados destacam-se o dióxido de estanho (SnO₂) e o dióxido de chumbo (PbO₂). No entanto, eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) possuem mais destaque em razão das diversas vantagens que apresentam, tais como: alta estabilidade, maior poder de oxidação e vida útil, são resistentes à corrosão mesmo em valores de pH ácidos, apresentam alto sobrepotencial para reações de desprendimento de oxigênio e aceitável condutividade. Geralmente, os eletrodos de DDB são suportados em silício e até mesmo em nióbio, com boas taxas de degradação para fármacos, corantes têxteis, herbicidas e outros compostos; porém seu custo ainda é elevado, o que inviabiliza sua aplicação em larga escala³¹.

Os materiais de eletrodo também são classificados como *ativos* ou *inativos*, e para ambos o processo de OA ocorre inicialmente com a oxidação da água:



A interação dos radicais HO• adsorvidos na superfície do ânodo depende do material anódico (M), podendo ocorrer *interações fracas* ou *fortes*. Para interações fracas, a tendência a reações de desprendimento de O₂ é baixa e mais alta é a reatividade química em direção à oxidação dos compostos, caracterizando *ânodos inativos*. Por outro lado, as *interações fortes* do eletrodo-radical HO• ocorrem mais

facilmente as reações não-desejáveis de desprendimento de O_2 , diminuindo a reatividade para a oxidação dos compostos, caracterizando *ânodos ativos*. A tabela abaixo apresenta diferentes eletrodos em valores de pH ácido, com seus respectivos potenciais de oxidação e sobrepotencial para reações de desprendimento de oxigênio (RDO)^{33,34}.

Tabela 5: Valores de potencial de oxidação e sobrepotencial RDO³⁴, dados em volts

Eletrodo	Potencial de Oxidação	Sobrepotencial RDO
RuO ₂ - TiO ₂	1,4 - 1,5	0,18
IrO ₂ - Ta ₂ O ₅	1,5 - 1,8	0,24
Ti / Pt	1,7 - 1,9	0,3
Ti / PbO ₂	1,8 - 2,0	0,5
Ti / SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9 - 2,2	0,7
p - Si / DDB	2,2 - 2,6	1,3

Pela tabela 5 observa-se que eletrodos de PbO₂, dióxido de estanho e antimônio (SnO₂ - Sb₂O₅) e DDB são mais adequados para reações de oxidação de contaminantes orgânicos, visto que, possuem altos valores de sobrepotencial para reações de desprendimento de O_2 , favorecendo assim, a mineralização dos compostos em CO₂, água e íons inorgânicos³¹.

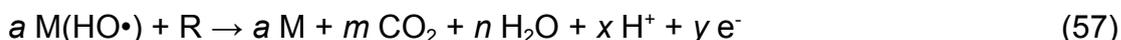
Para ânodos ativos existe forte interação entre o material do eletrodo (M) e radicais HO•, levando à formação de óxidos MO pela ligação com o oxigênio proveniente da água e o substrato, conforme a equação 54:



O par redox MO/M da equação 55 atua como mediador das reações de oxidação dos compostos, competindo com a reação de desprendimento de oxigênio³¹ da equação 56:



Para ânodos inativos, a interação entre os radicais HO• e o material anódico é bastante fraca, favorecendo a reação representada na equação 57:



As reações competitivas que ocorrem em ânodos inativos são: oxidação direta à O₂ (eq. 58) e consumo indireto dos radicais HO• pela sua recombinação em H₂O₂ (eq.59):



Os ânodos inativos atuam somente como um substrato inerte, que consomem os elétrons envolvidos nos processos redox. De forma geral, os materiais de eletrodo devem apresentar as seguintes características: apresentarem boa condutividade elétrica e estabilidade química, eletroquímica e mecânica, serem de fácil aplicação e de custo reduzido³¹.

4.3.2.ELETRO-FENTON

O processo Eletro-Fenton (EF) vem sendo alvo de estudos por diversos pesquisadores. Brillas et al (2009) investigaram a degradação de corantes, como por exemplo, o vermelho ácido 14, que é um corante azo caracterizado pela presença da ligação dupla N=N ligada aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante^{9,35}. O mecanismo proposto na degradação do vermelho ácido 14 é apresentado na figura 4, a seguir.

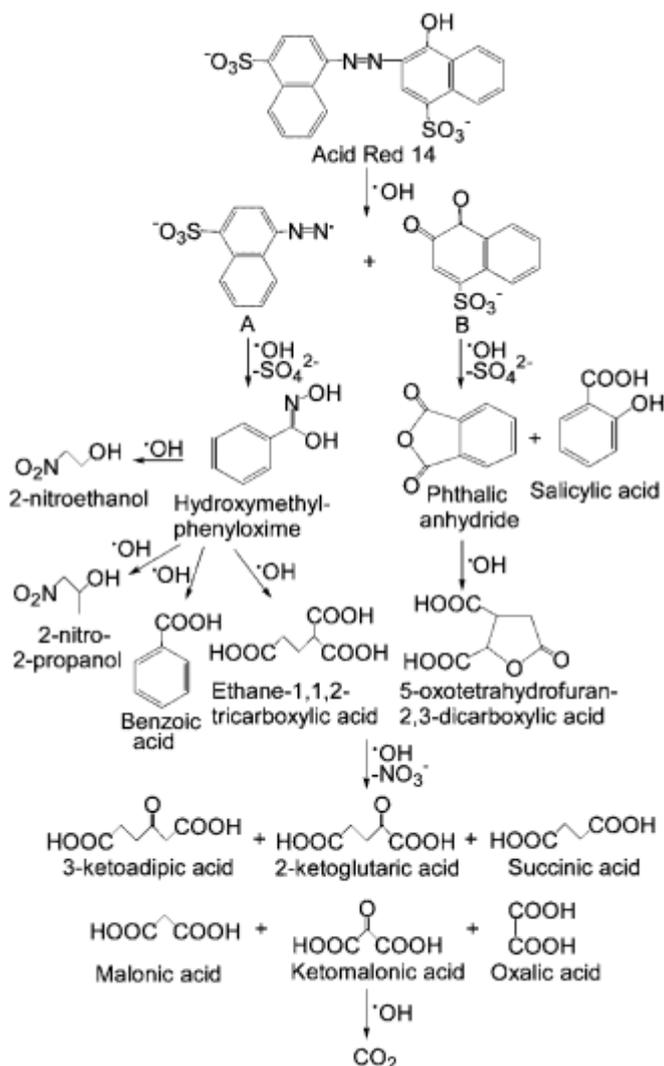


Figura 4: Mecanismo de degradação do azo corante vermelho ácido 14, de acordo com Brillas et al.³⁵

Os corantes azo são substâncias sintéticas empregadas na indústria têxtil e na produção de medicamentos e alimentos, entre outras finalidades⁹. Atualmente, efluentes industriais contendo diversos corantes são uma problemática ambiental e os POA têm se demonstrado como uma boa alternativa na degradação e mineralização de tais compostos, como evidenciado por Brillas e outros pesquisadores.

O Eletro-Fenton consiste, basicamente, na eletrogeração de H_2O_2 em solução ácida que, posteriormente, reage com íons Fe^{2+} que atua como catalisador durante o processo Fenton. A formação de H_2O_2 ocorre pela redução de oxigênio gasoso no cátodo³¹, conforme a equação:



No entanto, a formação de H_2O_2 depende de alguns fatores, como configuração da célula eletroquímica, tipo de cátodo empregado e condições operacionais. Além disso, podem ocorrer reações paralelas, levando à diminuição de H_2O_2 no sistema e a consequente diminuição da eficiência do processo:



A redução de oxigênio ocorre eficientemente em cátodos carbonáceos como feltro de carbono ou grafite, fibra de carbono ativada, nanotubo de carbono-PTFE (politetrafluoretileno), DDB e de difusão de ar. A reação entre o H_2O_2 e íons ferro (II) leva à formação dos radicais $\text{HO}\cdot$, que são altamente oxidantes e não-seletivos (processo Fenton)³¹:



Dentre as principais *vantagens* do processo EF, destacam-se:

- geração *in-situ* e contínua de H_2O_2 , descartando seu transporte e armazenagem;
- apresenta maior velocidade de degradação quando comparado ao processo Fenton convencional, pois ocorre a regeneração dos íons Fe^{2+} continuamente através da redução de íons Fe^{3+} no cátodo³³.

Além das vantagens citadas, quando emprega-se células eletroquímicas com compartimento único pode-se degradar os compostos simultaneamente via oxidação direta (pelos radicais $\text{HO}\cdot$ gerados na superfície do ânodo) e via oxidação indireta (pelos radicais $\text{HO}\cdot$ formados na solução pela reação de Fenton). No entanto, o

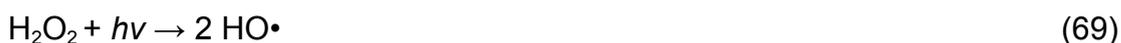
emprego de células de compartimento único podem levar à diminuição da velocidade da reação de Fenton, pois podem ocorrer reações paralelas, tais como a oxidação do H_2O_2 à O_2 (eq.64 e 65) e a oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} no seio da solução e no ânodo (eq. 66 e 67)³³:



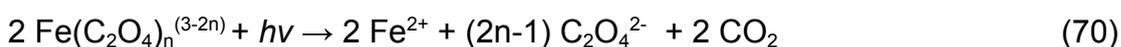
A principal limitação do processo EF é a formação de alguns intermediários, geralmente ácidos carboxílicos de baixo peso molecular como ácido oxálico, oxâmico ou fórmico. Na presença destes ácidos, formam-se complexos com íons ferro (III) recalcitrantes, diminuindo a regeneração de íons ferro (II) e retardando a reação de Fenton³³.

4.3.3.FOTOELETRO-FENTON

Todas as condições reacionais do processo Eletro-Fenton podem ser combinadas com radiação UV, originando o processo denominado Fotoeletro-Fenton (FEF), bastante empregado na degradação de diversos poluentes orgânicos. A maior eficiência do FEF em comparação com o EF se dá **(i)** pela capacidade de formar radicais $\text{HO}\cdot$ e regenerar simultaneamente íons ferro **(ii)** pela reação Foto-Fenton, como mostrado na eq. 68 e **(iii)** pela fotólise do H_2O_2 , que acelera a formação dos radicais³¹, conforme eq. 69:



Além disso, a exposição da solução tratada por FEF promove a fotodescarboxilação de complexos de Fe^{3+} formados com íons carboxilatos e oxalatos, como mostra a equação global abaixo³¹:



Uma desvantagem do processo FEF é o alto consumo energético das lâmpadas UV utilizadas, no entanto, este problema pode ser resolvido pela substituição da luz UV artificial pela radiação solar, num processo denominado Fotoeletro-Fenton Solar. A energia solar, especialmente em regiões mais quentes como o Brasil, é uma excelente aliada em processos de degradação que utilizam radiação UV, pois é uma fonte de energia inesgotável e ambientalmente correta, diminuindo consideravelmente os custos operacionais³³.

4.4.SONOQUÍMICOS

A sonoquímica é um processo baseado na utilização da radiação ultrassônica (US), no qual ondas US incidem na solução criando um ambiente oxidativo, com formação dos radicais HO•^{13,36}:



Trata-se de um fenômeno baseado na cavitação acústica, onde são formadas bolhas na solução, que crescem até atingir um tamanho instável e entram em colapso.

A figura 5 mostra o crescimento contínuo das bolhas formadas antes de ocorrer a implosão:



Figura 5: Formação e crescimento de bolhas criadas pela radiação US³⁷

A implosão das bolhas ocorre pela incidência da radiação US, gerando pressões e temperaturas elevadas. Na interface líquido da solução - gás da bolhas,

consegue-se atingir temperaturas próximas de 2000 K, sendo que, dentro das bolhas pode-se atingir temperaturas e pressões maiores, próximas de 5000 K e 500 atm, respectivamente¹³.

O ultrassom refere-se a ondas acústicas com frequências maiores que 20 kHz e está assim dividido: **(i)** US de alta frequência e baixa intensidade, com frequência entre 1 - 10 MHz e potência na faixa de mW, sendo muito utilizado na área da saúde para exames de diagnóstico; **(ii)** US de baixa frequência e alta intensidade, com frequência entre 20 kHz - 1 MHz, podendo ser operado com milhares de W. É conhecido como ultrassom de potência e é utilizado para diversos fins, especialmente em reações químicas³⁷.

A sonicação de um meio líquido é capaz de gerar efeitos físicos e químicos no sistema, no entanto, os efeitos químicos não ocorrem pela interação das ondas acústicas com as moléculas, mas sim pela criação de cavidades no líquido, num processo denominado cavitação acústica³⁷.

4.4.1.CAVITAÇÃO ACÚSTICA

A cavitação pode ser definida como um processo que consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas em um meio líquido. As ondas US são propagadas em sucessivos ciclos de compressão e expansão. A compressão exerce uma pressão positiva no líquido, forçando as moléculas se aproximarem. Por outro lado, ciclos de expansão exercem uma pressão menor, forçando as moléculas a se afastarem^{38,39}.

A formação das cavidades, ou bolhas, ocorrem no ciclo de expansão, desde que a pressão exercida seja maior que as forças coesivas entre as moléculas. A presença de gás dissolvido no meio reacional favorece a formação das bolhas, que crescem e se colapsam durante os ciclos de compressão, liberando grande quantidade de energia e gerando temperaturas e pressões muito elevadas^{39,40}.

A cavitação acústica também se caracteriza como um POA e é uma alternativa promissora na desinfecção da água, pois temperaturas e pressões elevadas podem causar a morte de microrganismos na periferia das implosões, e conforme a equação 71, a formação de radicais HO• e H• consegue oxidar diversos compostos orgânicos⁹. Alguns fatores podem influenciar o processo de cavitação, tais como:

(i) *frequência*: aumentando-se a frequência, diminui-se o tempo de compressão e expansão das ondas, assim como a nucleação, crescimento e colapso das cavidades;

(ii) *solvente*: quanto maior viscosidade o líquido apresentar, maior sua tensão superficial e, por conta disso, maior deverá ser a intensidade das ondas US aplicadas ao sistema. Caso seja mantida constante a intensidade das ondas, quanto menor a tensão superficial do líquido, maior será a eficiência da cavitação. Outro aspecto importante do solvente é a sua pressão de vapor (P_v), visto que, quanto maior a P_v menor serão os máximos de pressão e temperatura atingidos, reduzindo a eficiência do processo. Isso ocorre pelo amortecimento das bolhas durante o colapso pela difusão de gás dissolvido dentro das mesmas;

(iii) *temperatura*: valores menores de temperaturas do sistema diminui a quantidade de energia necessária para ocorrer a cavitação, aumentando a P_v do líquido. Com isso, os máximos de temperatura e pressão atingidos após o colapso das cavidades serão menores, assim como a eficiência da cavitação;

(iv) *presença de gás dissolvido no líquido*: a solubilidade do gás no líquido, assim como a difusividade do gás para as bolhas e a fração molar do gás dissolvido no solvente são aspectos importantes, pois quanto maior forem tais fatores, menor será a eficiência da cavitação, ocorrendo amortecimento das bolhas durante o colapso das mesmas, de forma similar à P_v do solvente;

(v) *pressão externa*: se houver aumento da pressão hidrostática externa, isso exigirá maior potência e intensidade para induzir a cavitação no líquido. Caso potência e intensidade sejam constantes no sistema, quanto maior a pressão hidrostática externa, menor a eficiência da cavitação acústica⁴⁰.

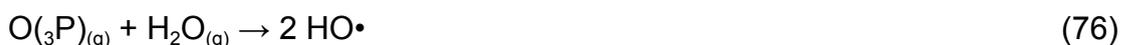
4.4.2.MÉTODOS COMBINADOS DE ULTRASSOM

Alguns estudos foram realizados aplicando a técnica de US e cavitação acústica na degradação de diversos tipos de polímeros, tais como: poliestireno

dissolvido em tolueno; polipropileno; soluções toluênicas de borracha natural da seringueira; pullulan, polietilenoglicol e polivinilpirrolidona, todos polímeros solúveis em água⁴⁰.

Além disso, pode-se combinar a radiação US com outros agentes oxidantes, tais como ozônio (O₃/US), peróxido de hidrogênio (H₂O₂/US) e processo Fenton (Sono-Fenton). Apesar do US ser capaz de gerar radicais por si só, os processos combinados aumentam consideravelmente a taxa de geração de radicais HO•, promovendo a aceleração da degradação dos contaminantes¹³. Algumas reações com uso do US são apresentadas a seguir.

(i) O₃/US: as ondas US conseguem decompor o O₃, gerando espécies não-radicalares O(³P) que, posteriormente, reagem com moléculas de água presentes no meio reaciona⁴¹, formando radicais HO•.



(ii) H₂O₂/US: neste caso, os efeitos do US promovem a dissociação das moléculas de água e, se for o caso, de O₂ parcialmente dissolvido. As equações mostram as possíveis rotas de geração de radicais sem adição de H₂O₂ (eq.77) e com adição de H₂O₂ (eq.79), evidenciando uma maior produção de radicais HO• quando adiciona-se o H₂O₂ no sistema⁴²:



As demais equações (80-90) mostram uma sequência de reações que ocorrem formando H₂O₂, radicais HO• e HO₂•, assim como espécies de oxigênio e hidrogênio radicalar:





(ii) **US/Fenton:** a radiação US, ao interagir com espécies $\text{Fe}^+\text{OOH}^{2+}$ formadas pela reação entre íons ferro (II) e H_2O_2 , consegue regenerar os íons ferrosos que, posteriormente, podem reagir novamente com H_2O_2 e gerar radicais $\text{HO}\cdot$, segundo o processo Fenton⁴³:



O uso combinado do ultrassom com outros agentes oxidantes vem se mostrando como uma alternativa eficaz no tratamento de compostos recalcitrantes. Estudos concluíram que o US acompanhado de H_2O_2 melhorou a degradação de diversos corantes, atingindo níveis de descoloração superiores a 90%. A eficiência da cavitação com oxidação química está relacionada à baixa necessidade de recursos energéticos e químicos, visto que, pode-se optar pelo uso do ultrassom de modo pulsado ao invés do ultrassom de modo contínuo, economizando energia, otimizando os efeitos de bolha e promovendo degradações mais facilitadas dos poluentes⁴².

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, buscou-se apresentar e discutir os principais métodos de tratamento de efluentes, gerados em grandes quantidades por diversas indústrias químicas.

Os métodos convencionais, como filtração, decantação e oxidação biológica, são muito empregados na descontaminação de água e em inúmeros outros tratamentos; em muitos casos não se consegue uma mineralização de todos os compostos, mas estes métodos ainda possuem importância, inclusive podendo ser combinados com tecnologias avançadas que propiciam um tratamento mais rigoroso para compostos tóxicos e não-biodegradáveis.

Embora sejam relativamente novos, existem diversos processos oxidativos avançados que podem ser empregados na degradação de poluentes; processos baseados na reação de Fenton estão entre os mais populares, e ainda existem outros derivados como o Foto-Fenton, o Eletro-Fenton e o Fotoeletro-Fenton, que se diferenciam entre si pela presença ou não de luz UV, como também pela aplicação de corrente elétrica no sistema. Além disso, outros métodos baseados em reagentes oxidantes, como O_3 e H_2O_2 , e os métodos utilizados em conjunto com a radiação US, são ótimas alternativas no tratamento de compostos recalcitrantes, principalmente efluentes contendo corantes, pesticidas, herbicidas e oriundos da indústria farmacêutica, como pode-se observar durante o desenvolvimento deste trabalho. Ainda são necessárias muitas pesquisas sobre POA, por exemplo, em relação à radiação UV e o uso de lâmpadas, que geram um alto consumo energético e precisam ser descartadas corretamente; na confecção de novos eletrodos utilizados em células eletroquímicas, com materiais que tenham boa estabilidade química e condutividade elétrica e na utilização de reatores solares em maiores escalas, em substituição à luz UV artificial.

Por fim, pode-se dizer que a relevância dos métodos convencionais e processos oxidativos avançados se dá pelo fato de conseguirem degradar e mineralizar muitos compostos orgânicos que, se não fossem corretamente tratados, acabariam por contaminar o meio ambiente, prejudicando sistemas aquáticos e diversas formas de vida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, G. CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, Jundiaí, p. 63-84, out. 2016.
2. NEVES, D. SOUSA, R. **Revolução Industrial**. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/historiag/revolucao-industrial.htm>. Acesso: 6 maio 2021.
3. **Revolução Industrial**. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Revolu%C3%A7%C3%A3o_Industrial. Acesso em: 6 maio 2021.
4. MARQUES, F. **Conheça as etapas do processo de tratamento de efluentes**. Disponível em: <https://acquablog.acquasolution.com/etapas-do-processo-de-tratamento-de-efluentes/>. Acesso em: 7 maio de 2021.
5. GONÇALVES, R.F. SILVA, G.M. **Níveis de tratamento de esgoto**. Disponível em: [http://inf.ufes.br/~neyval/Gestao_ambiental/Tecnologias_Ambientais2005/Agua_e_Esgoto/Sistemadeesgotos4\(niveis_de_tratamento\).pdf](http://inf.ufes.br/~neyval/Gestao_ambiental/Tecnologias_Ambientais2005/Agua_e_Esgoto/Sistemadeesgotos4(niveis_de_tratamento).pdf). Acesso em: 7 maio de 2021.
6. SILVA, D.O. CARVALHO, A.R.P. **Tratamento de efluentes: etapas de um tratamento de efluentes**. Disponível em: <http://kurita.com.br/index.php/artigos-tecnicos/tratamento-de-efluentes/>. Acesso: 7 maio de 2021.
7. TEIXEIRA, C.P.A.B. JARDIM, W.F. **Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos**. Caderno Temático - Volume 03. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, 2004. 83 p.
8. TOSETTO, M.S. **Tratamento terciário de esgoto sanitário para fins de reúso urbano**. 2005. 250 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

9. NASCIMENTO, R.F. et al. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. 1º edição. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. 282 p.
10. FERNANDES, C.H.M. **Estudos de distintos processos oxidativos avançados eletroquímicos (e-POA) e teste de um reator solar em escala semi-piloto**. 2021. 148 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.
11. ARAÚJO, K.S. MALPASS, G.R.P. et al. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais**. Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais e de Saneamento, V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Belo Horizonte, 2014.
12. POLEZI, M. **Aplicação do processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ete para fins de reuso**. 2003. 113 p. Dissertação (Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
13. ARAÚJO, K.S. ANTONELLI, R. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, Taubaté, vol.11, n.2, abr./jun. 2016.
14. 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.
15. CÔRTEZ, M.A.H. **Desempenho do peroxônio na degradação do efluente gerado na produção do biodiesel**. 2016. 124 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2016.
16. FIOREZE, M. et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v.18, n.1, p.79-91, abr.2018.
17. SOUZA, F.S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. 2016. 151 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

18. NOLASCO, F.R. **Desenvolvimento e estudo de um sistema para tratamento de fenol e poluentes orgânicos emergentes (POE) por processos oxidativos avançados (POA) utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.** 2014. 130 p. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.
19. CAVALCANTI, A.S. **Estudo da aplicação do Foto-Fenton Solar como tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP.** 2013. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
20. NOGUEIRA, R. TROVÓ, A. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
21. LIMA, V.L. **Cinética do processo de degradação do herbicida atrazina pelo processo avançado de oxidação H₂O₂-UVC.** 2010. 145 p. Dissertação (Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
22. MARTINS, A.C.O. **Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ na oxidação da carbamazepina: avaliação por ensaios respirométricos e ecotoxicológicos.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
23. EVANGELISTA, Z.S. **Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno e tolueno, em solução aquosa por processo oxidativo avançado do tipo Fenton.** 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
24. VILLA, R.D. et al. Potencial de aplicação do processo Foto-Fenton/Solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v.30, n.8, p.1799-1803, 2007.
25. SILVA, M.R.A. et al. Estudo da aplicação do processo Foto-Fenton na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v.29, n.2, p. 19-26, 2004.
26. BORBA, F.H. et al. Tratamento do efluente madeireiro por processo Foto-Fenton. **Estudos tecnológicos**, vol.4, n.1, p.12-20, jan/abr.2018.

27. SAMANAMUD, G.R.L. **Estudo da aplicação de ZnO fotoirradiado com luz solar no tratamento de efluentes de laticínios**. 2011. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.
28. OLIVEIRA, H.G. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares**. 2008. 115 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
29. BRITO, N.N. SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, vol.1, n.3, p.36-47, 2012.
30. TORAL, J.A.O. **Otimização de parâmetros no tratamento de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2013. 52 p. Monografia (Tecnologia em Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.
31. ALMEIDA, L.C. **Otimização do processo de mineralização de compostos orgânicos utilizando sistemas Eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton por irradiação UV artificial e solar**. 2011. 144 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
32. RODRIGUES, A.S.F. **Oxidação anódica de ácidos aminonaftaleno-sulfônicos com ânodos de BDD e de Ti/Pt/PbO₂**. 2014. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2014.
33. SOLANO, A.M.S. **Estudo comparativo dos processos eletroquímicos oxidativos avançados no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos de difícil degradação**. 2015. 184 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
34. VALE JÚNIOR, E. **Estudo de materiais alternativos para a remoção de compostos orgânicos de efluentes por oxidação anódica**. 2016. 60 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

35. BRILLAS, E. SIRÉS, I. OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, vol.109, n.12, p.6570-6631.
36. SATHISHKUMAR, P. et al. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – a powerful tool for destruction of environmental contaminants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol.55, p.426-454, 2016.
37. POLLET, B.G. ASHOKKUMAR, M. **Introduction to ultrasound, sonochemistry and sonoelectrochemistry**. Springer Link. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-030-25862-7>. Acesso em: 02 junho 2021.
38. MARTINES, M.A.U. DAVOLOS, M.R. JÚNIOR, M.J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, vol.23, n.2, p.251-256, 2000.
39. ANTES, F.G. **Desemulsificação de petróleos assistida por ultrassom e posterior caracterização das fases água e óleo**. 2011. 47 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
40. CHITARRA, G.S. **Aplicação do método da sonoquímica na avaliação da degradabilidade de polímeros**. 2013. 34 p. Monografia (Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
41. MAHAMUNI, N.N. ADEWUYI. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, vol.17, n.6, p.990-1003, ago.2010.
42. COSTA, J.G.B. **Uso combinado de ultrassom e peróxido de hidrogênio para degradação do corante CI-3R em um efluente têxtil sintético**. 2017. 48 p. Monografia (Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
43. CHAKINALA, A.G. et al. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. **Chemical Engineering Journal**, vol.152, p.498-502, 2009.