



Tiago Miguel Pessoa Cabrita

Licenciado em Engenharia Química e Biológica, Ramo de
Engenharia do Ambiente

Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Mestrado
Integrado de Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária

Orientadora: Professora Doutora Maria da Conceição Carrilho
Raimundo dos Santos

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Arguente: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Vogal: Prof. Doutora Maria da Conceição Carrilho Raimundo dos Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2013

LOMBADA



Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais: estado da arte e novas fronteiras
Tiago Miguel Pessoa Cabrita

2013



Tiago Miguel Pessoa Cabrita

Licenciado em Engenharia Química e Biológica, Ramo de
Engenharia do Ambiente

Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Mestrado
Integrado em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária

Orientadora: Professora Doutora Maria da Conceição Carrilho
Raimundo dos Santos

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Arguente: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa
Vogal: Prof. Doutora Maria da Conceição Carrilho Raimundo dos Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2013

“Copyright” Tiago Miguel Pessoa Cabrita, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Agradeço a todos os que me apoiaram durante a elaboração desta dissertação e também ao longo deste curso.

Agradeço à Professora Doutora Conceição Raimundo pela forma como orientou o meu trabalho e pela disponibilidade que sempre demonstrou ao longo destes meses.

Queria agradecer também à minha família que me apoiou sempre, esteve sempre disponível para mim, proporcionou a concretização dos meus sonhos e me deu a oportunidade de fazer este curso cujo culminar é esta dissertação.

Por fim queria agradecer aos meus amigos, desde os do ISEL que me deram força para voltar a ter sucesso, aos da FCT que me receberam tão bem e me fizeram sentir em casa e, por último, aos amigos que estiveram comigo a maior parte da minha vida e que nunca desistiram de mim. Sem todos vocês nunca estaria onde estou agora.

A todos e a alguns que possa ter falhado, um muito obrigado.

Resumo

Esta dissertação apresenta uma revisão bibliográfica sobre técnicas recentes e muito procuradas como parte da solução para problemas relacionados com o tratamento de águas residuais industriais. Pretendeu-se comparar as diversas técnicas, as situações em que a sua utilização é justificada e se devem ser aplicadas isoladamente ou em conjunto com outras.

Esta informação permitiu atingir outro objetivo, tentar prever o futuro do tratamento de águas residuais industriais e as técnicas que poderão ter maior aplicabilidade.

Face às restrições legais impostas à descarga e a necessidade de tornar os processos industriais mais eficientes recirculando a água as técnicas avançadas de tratamento que têm por base a produção de radicais hidroxilo, em especial a Oxidação de Fenton (a técnica avançada original), a Fotocatálise com TiO_2 e a Oxidação eletroquímica, por não produzirem poluição secundária, serem muito eficientes, não precisarem de reagentes e funcionarem à temperatura ambiente têm sido os mais utilizados. No entanto, os custos elevados e por vezes eficiências inferiores às desejadas levaram a que se procurasse a sinergia entre técnicas avançadas. Todavia, a combinação de técnicas avançadas é, muitas vezes, inoportável em termos de custos, optando-se pela sua combinação com tratamentos convencionais, como tratamentos biológicos, funcionando as técnicas avançadas como pré-tratamento.

Atualmente, o futuro desta área parece residir na sinergia entre técnicas avançadas e com tratamentos convencionais, funcionando as primeiras como pré-tratamento das águas residuais. Prevê-se também a necessidade de se realizarem mais estudos e maior investimento para o desenvolvimento de técnicas já conhecidas, com especial enfoque em técnicas recentes ainda pouco utilizadas.

Com as restrições impostas às descargas e os preços da água e dos reagentes a aumentarem, este campo de investigação tem fortes perspectivas de crescimento, quer em termos de investigação quer em termos comerciais.

Palavras-chave: Efluentes industriais; Técnicas avançadas de tratamento; Oxidação de Fenton; radicais hidroxilo.

Abstract

This dissertation presents a bibliographic revision of study of the state of the art of recent and much sought-after techniques as a part of the solution for problems related to the industrial wastewater treatment. It was intended to compare the various techniques, the situations where its utilization is justified and if they should be applied isolated or together. This information allowed reaching another objective, to anticipate the future of the industrial wastewater treatment and foresee what techniques that might have a wider applicability.

In face of legal restrictions to discharge and the necessity to make the processes more efficient by recirculating the water the advanced treatment techniques which are based on the production of hydroxyl radicals, specially Fenton's oxidation (the original advanced technique), TiO₂ photocatalysis and Electrochemical oxidation for not producing secondary pollution, being very efficient, not needing reagents and function at room temperature have been the most commonly used. However the high costs and the sometimes less than desired efficiencies led to a search for synergy between advanced techniques. Even then, many times the combination of advanced techniques is unaffordable in terms of costs, so the answer was combining it with conventional treatments like biological treatments with the advanced techniques working as the pretreatment.

Nowadays the future in this area seems to reside in the combination between advanced techniques and conventional treatment and functioning the first ones many times as pretreatment of wastewater. It is predicted the necessity of conducting more studies and bigger investment in the development of already known techniques with special focus in recent techniques with little use.

With the restrictions imposed on discharges, the prices of water and the reagents rising, this field of investigation has good reasons to grow, both in terms of the investigation and in commercial terms.

Keywords: Industrial effluents; Advanced treatment techniques; Fenton's Oxidation; Hydroxyl radicals.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Principais Indústrias poluidoras e seus problemas.....	1
1.2. Tratamentos convencionais	5
2. Objetivos do Trabalho	9
3. Técnicas Avançadas de Tratamento de Águas Residuais.....	11
3.1. Processos de Oxidação	11
3.1.1. Oxidação em fase líquida (OL).....	11
a) Funcionamento.....	12
b) Vantagens e desvantagens.....	13
c) Aplicações	15
3.1.2. Eletro Oxidação em fase líquida (EOL).....	16
3.1.3. Oxidação catalítica em fase líquida (OCL).....	17
3.1.4. Processos Avançados de Oxidação (PAO)	19
3.1.4.1. Oxidação de Fenton (OF).....	20
a) Funcionamento.....	21
b) Vantagens e desvantagens.....	23
c) Aplicações	24
3.1.4.2. Foto-Fenton	25
3.1.4.3. Eletro-Fenton (EF).....	27
3.1.4.4. OF heterogênea (Uso de Catalisadores)	32
3.1.5. Processos foto assistidos	34
3.1.5.1. Fotólise com UV/O ₃ e UV/H ₂ O ₂	35
a) Funcionamento.....	35
b) Vantagens e desvantagens.....	38
c) Aplicações	38
3.1.5.2. Fotocatálise com dióxido de titânio (TiO ₂).....	39
a) Funcionamento.....	41
b) Vantagens e Desvantagens	44
c) Aplicações	46
3.1.6. Oxidação eletroquímica (OE)	47
a) Funcionamento.....	47
b) Vantagens e desvantagens.....	51
c) Aplicações	52
3.2. Processos Físicos	53
3.2.1. Ultrassons (US)	53
a) Funcionamento.....	53
b) Vantagens e Desvantagens	55
c) Aplicações	56
3.2.2. Feixes de Eletrões (FE).....	57
a) Funcionamento.....	57

b) Vantagens e Desvantagens	59
c) Aplicações	60
3.3. Combinação de diversas técnicas	60
4. Discussão	63
5. Conclusão.....	85
6. Bibliografia	87

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de um equipamento de OL (Adaptado de Chen <i>et al.</i> , 1999).	13
Figura 2: Diagrama de fluxo do OL (adaptado de Luck, 1999).	13
Figura 3: Esquema de um EOL experimental. 1 – Entrada da amostra e recolha de amostras; 2 – Entrada de água de refrigeração; 3 – Manómetro; 4 – Sistema de agitação; 5 – Saída do gás; 6 – Jaqueta de aquecimento elétrico; 7 – Sensor de temperatura; 8 – Ânodo; 9 – Cátodo; 10 – Gerador; 11 – Controlador do reator; 12 – Oxigénio; 13 – Azoto (Dai <i>et al.</i> , 2008)	16
Figura 4: Esquema de uma estrutura simples de um processo de OCL (adaptado de Levec & Pintar, 2007).	18
Figura 5: Sistema de classificação das OF (adaptado de Soon & Hameed, 2011).	21
Figura 6: Representação da reação entre anéis aromáticos e radicais hidroxilo (Neyens & Baeyens, 2003).	22
Figura 7: Estrutura de um reator laboratorial de Foto-Fenton (adaptado de Bauer <i>et al.</i> , 1999).	26
Figura 8: Representação esquemática de reatores de EF à escala laboratorial. Em (a) e (d) o elétrodo de referência é um elétrodo de calomelano saturado (SCE) (adaptado de Brillas, Sire, & Oturan, 2009).	28
Figura 9: Esquema de um sistema UV/O ₃ à escala laboratorial (adaptado de Chin & Bérubé, 2005).	37
Figura 10: Representação do espectro de absorção do TiO ₂ e do espectro solar (adaptado de Malato <i>et al.</i> , 2009).	40
Figura 11: Estrutura conceptual de um sistema de fotocatalise em que é usado um reator de membranas para recuperar o catalisador (adaptado de Lim <i>et al.</i> , 2011).	41
Figura 12: Esquema do mecanismo do electrão-“buraco” numa partícula de TiO ₂ e na presença de um poluente (P) (adaptado de Chong <i>et al.</i> , 2010).	42
Figura 13: Mecanismos de oxidação de poluentes orgânicos num ânodo activo (dentro da linha tracejada) e num ânodo não ativo (adaptado de Wang & Xu, 2012).	50
Figura 14: Esquema de uma célula eletroquímica (adaptado de Panizza & Cerisola, 2004).	51
Figura 15: Diagrama de um reator eletroquímico (adaptado de Fukunaga, Guimarães, & Bertazzoli, 2008).	51
Figura 16: Representação gráfica das etapas da vida de uma bolha durante vários ciclos acústicos. A bolha oscila em fase com a onda sonora aplicada, contraindo entre a compressão e a expansão, durante as rarefações (adaptado de Leong, Ashokkumar, & Kentish, 2011).	53
Figura 17: Resumo do processo de cavitação nas três zonas de reação (adaptado de Adewuyi, 2001).	54
Figura 18: Estrutura de um sistema ultrassónico (adaptado de Zhang, Li, Thring, Hu, & Song, 2012).	55
Figura 19: Esquema do tratamento de água com FE (adaptado de Petrovic <i>et al.</i> , 2007).	59
Figura 20: Organigrama das diversas técnicas apresentadas ao longo do trabalho.	63

Índice de Tabelas

Tabela 1: Caraterização físico-química do efluente (reproduzido de Peres (2001) por (Gomes <i>et al.</i> , 2007)).	19
Tabela 2: Potencial oxidativo de alguns agentes oxidantes (Metcalf & Eddy, 2003).	20
Tabela 3: Resumo das diferentes técnicas estudadas referentes aos processos de oxidação e suas aplicações.	64
Tabela 4: Resumo das diferentes técnicas estudadas referentes aos processos físicos e suas aplicações.	77
Tabela 5: Resumo das diferentes técnicas estudadas referentes aos processos combinados e suas aplicações.	79

Lista de Abreviaturas

AHA – Ácidos haloacéticos
ACE – Eficiência média da corrente
AOX – Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis
CA – Carvão ativado
CBO₅ – Carência bioquímica de oxigênio a 5 dias
CBO₅/CQO – Rácio de biodegradabilidade
CO – Monóxido de carbono
CO₂ – Dióxido de carbono
COD – Carbono orgânico dissolvido
COT – Carbono orgânico total
CQO – Carência Química de Oxigênio
EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
EF – Eletro-Fenton
EOL – Eletro Oxidação em fase líquida
EPH – Padrão de hidrogênio
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
FE – Feixe de elétrons
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
HAP/PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
NO_x – Óxidos de azoto
OD – Oxigênio dissolvido
OE – Oxidação eletroquímica
OF – Oxidação de Fenton
OL/WAO – Oxidação em fase líquida
OCL/CWAO – Oxidação catalítica em fase líquida
PAO – Processos avançados de oxidação
THM – Trihalometanos
TiO₂ – Dióxido de titânio
US – Ultrassons

1. Introdução

A água é um recurso extremamente valioso, cada vez mais necessário por todo o mundo e cada vez mais pressionado por diversas fontes de poluição. As mais importantes e causadoras de mais danos são aquelas ligadas a diversos tipos de indústrias.

De acordo com Kunukcu (2005), a quantidade de águas residuais que contém compostos perigosos ou tóxicos tem vindo a aumentar devido aos desenvolvimentos tecnológicos e industriais das últimas décadas. Visto que estes compostos têm efeitos nocivos na vida humana e marinha e há uma maior consciência ambiental por parte das populações, têm sido impostas restrições cada vez mais severas na concentração destes compostos orgânicos nas águas residuais para descarga segura. Mas os compostos não têm de ser tóxicos ou perigosos para serem um problema para o ambiente, se existirem em concentrações elevadas, poderão ter também uma grande influência neste.

1.1. Principais Indústrias poluidoras e seus problemas

- Indústria alimentar

As indústrias alimentares produzem, normalmente, enormes quantidades de águas residuais porque a água é usada na preparação de matérias-primas, para gerar vapor, limpar materiais de embalagem e para lavar equipamento e instalações. Os poluentes são compostos orgânicos como açúcares, hidratos de carbono e produtos fermentados, tecidos moles de frutos, como as azeitonas na produção de azeite, e outras matérias-primas como é o caso de diferentes diluições de leite (ou de produtos lácteos transformados) na indústria de lacticínios. Também poderá haver outros compostos, como ácidos e bases, que apesar de não estarem ligados diretamente à produção fazem partes dos efluentes destas indústrias. Muitos destes poluentes causam problemas nas fábricas, sobretudo as gorduras e óleos que quando presentes na água residual do processamento de alimentos têm a tendência de acumular e obstruir as linhas de drenagem e caixas de gordura. Estas águas residuais, tal como as de outras indústrias, também causarão problemas nas estações de tratamento interferindo nos processos biológicos se os compostos orgânicos estiverem presentes em quantidades elevadas. A existência de compostos orgânicos refratários (carência química de oxigénio (CQO) muito elevada) e tóxicos irá também afetar a eficiência dos processos biológicos ou físico-químicos tradicionais de tratamento, traduzindo-se na remoção incompleta destes compostos. Por último, a descarga deste tipo de efluentes no ambiente também terá consequências, como por exemplo a formação de películas superficiais nas massas de água naturais e depósitos nas margens e linha costeira, levando à degradação ambiental, especialmente no caso de gorduras e óleos. A descarga de águas residuais com elevadas concentrações de matéria orgânica pode levar a que o nível de oxigénio dissolvido (OD) prejudicial para manter uma normal vida aquática (Kaçar, Alpay, & Ceylan, 2003; Barrera-Díaz, Roa-Morales, Ávila-Córdoba, Pavón-Silva, & Bilyeu, 2006; Gomes, Figueiredo, & Faria, 2007; Chatzisyneon, Diamadopoulos, & Mantzavinos, 2009; Carvalho, Prazeres, & Rivas, 2013).

- Indústrias químicas e petroquímicas

As águas residuais produzidas por estas indústrias, nomeadamente as de refinarias, contêm uma grande variedade de componentes como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de petróleo e organoclorados provenientes dos líquidos de refrigeração usados no processo industrial. A fração alifática engloba a maioria dos compostos petrolíferos. A fração aromática é composta principalmente por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), sendo mais tóxica e persistente no ambiente que a fração alifática. Adicionalmente, também são encontrados vários aditivos de combustível, utilizados para aumentar o número de octanas da gasolina e que atuam como agentes oxigenantes, tais como o éter metil-t-butílico, adicionado para reduzir as concentrações de monóxido de carbono (CO) no escape dos veículos. Este composto tem recebido recentemente maior atenção devido à sua mobilidade e persistência no ambiente e possível carcinogenicidade. Visto que há um grande interesse em melhorar o uso da água e na introdução de tecnologias de reciclagem da mesma nos próprios processos de produção, através do aperfeiçoamento do tratamento de fim de linha, a introdução de novas técnicas, pelo menos para o pré-tratamento da água residual, podem ser vistas com bons olhos. Com efeito, apesar de o tratamento biológico estar a ser aplicado satisfatoriamente, isto não significa que um pré tratamento não permita melhorar a eficiência final (Stepnowski, Siedlecka, Behrend, & Jastorff, 2002).

- Indústrias têxteis

Este tipo de indústrias existem por todo o mundo sendo das mais poluidoras. As suas águas residuais são caracterizadas por uma forte coloração derivada da utilização de corantes industriais que são recalcitrantes e pela presença de surfactantes e agentes de colagem. Além disso as águas também são caracterizadas por elevada salinidade, temperatura e variação de pH. A forte coloração bloqueia a transmissão de luz na água e os compostos recalcitrantes estão ligados a baixa biodegradabilidade. Estas características contribuem para a depleção de oxigénio dissolvido nos meios naturais, afetando os ciclos da vida aquática e dificultando a aplicação de tratamentos biológicos (Chen, Lei, & Yue, 1999; Leshem, Ergas, & Reckhow, 2006; Rizzo, 2011).

O maior problema de poluição nas águas residuais ligadas às indústrias têxteis deriva dos corantes sintéticos. A maior classe de corantes sintéticos é a dos azo-corantes que são bio refractários, mesmo com microrganismos selecionados e em condições favoráveis. Além disso, são química e fotoliticamente estáveis e são produzidos para serem resistentes à água, a detergentes e a fatores climatéricos. Assim, este tipo de poluente necessita de tratamentos cada vez mais eficazes, não só para cumprir as regras de descarga cada vez mais restritivas, mas também por razões de ordem estética antes de a água residual ser descarregada no ambiente. E tal como em muitas outras indústrias que consomem muita água, também nas indústrias têxteis a reciclagem de águas residuais é cada vez mais necessária pois pode levar a poupanças significativas em água, produtos químicos e energia e reduzir a quantidade de resíduos altamente recalcitrantes descarregados no ambiente. (Leshem *et al.*, 2006; Lei & Dai,

2007; Zhou & He, 2007; Vahdat, Bahrami, Arami, & Motahari, 2010; Guimarães, Maniero, & Araújo, 2012).

- Indústrias Farmacêuticas

A preocupação com poluentes derivados da produção e consumo de produtos farmacêuticos é cada vez maior devido à enorme variedade dos seus constituintes, à sua persistência no ambiente e aos problemas com o seu tratamento. Os efluentes da produção de fármacos têm diversos constituintes, tais como solventes ou outros aditivos, pequenas quantidades de reagentes, produtos intermediários e os princípios ativos em si. Esta combinação resulta num CQO muito elevado tornando o tratamento biológico pouco efetivo. Outro problema é a tendência atual de sintetizar drogas que são resistentes aos processos biológicos para permitir um tempo de residência mais longo nos organismos. Tal significa que estas drogas ou os seus metabolitos serão muito mais resistentes a tratamentos químicos e biológicos. Isto significa que provavelmente os tratamentos mais tradicionais serão pouco eficazes na remoção destes poluentes. As dificuldades de tratamento destes poluentes têm como consequência a disseminação destes em águas superficiais e subterrâneas, água potável, no mar e em efluentes de Estações de tratamento de águas residuais (ETAR) podendo causar graves problemas ambientais e até de saúde pública (Molinari, Pirillo, Loddo, & Palmisano, 2006; Nikolaou, Meric, & Fatta, 2007; Kang *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2013).

- Indústrias de curtumes

Este tipo de indústrias utiliza um grande número de produtos químicos, tais como agentes de curtimenta, naturais e sintéticos, surfactantes, sais, etc.. Além disso, produz grandes quantidades de efluentes que terão de ser tratados antes de serem descarregados no ambiente. Estes efluentes têm normalmente cargas orgânicas muito elevadas e poluentes, como por exemplo, sulfito, crómio, taninos (que são simplesmente polifenóis), óleos, resinas, detergentes e biocidas. Esta combinação de compostos orgânicos e inorgânicos torna bastante difícil cumprir os limites legais para a descarga de efluentes através de tratamentos convencionais (Panizza & Cerisola, 2004; Lofrano, Meriç, Belgiorno, & Napoli, 2007; Rizzo, 2011).

Além disso, diversos dos poluentes contribuem para uma CQO elevada e têm uma biodegradabilidade bastante baixa. Como exemplo referem-se os taninos, que fazem parte dos compostos fenólicos. Este tipo de compostos orgânicos caracteriza-se por serem biorefratários e por representarem um perigo para o ambiente devido ao seu nível de toxicidade, baixa biodegradabilidade e acumulação potencial nos tecidos de plantas e animais. Assim, a necessidade de tratamentos eficazes para efluentes com este tipo de componentes é cada vez maior, além de haver legislações cada vez mais restritivas sobre esta matéria e haver a componente estética que tem sempre peso nestas situações (Dai, Lei, & Zhang, 2008; Elaoud, Panizza, Cerisola, & Mhiri, 2012).

Por isso, e também por causa da possibilidade de reciclar as águas residuais, tem sido dada uma maior atenção aos Processos avançados de oxidação (PAO) devido à sua capacidade de produzir radicais livres hidroxilo com elevado potencial de oxidação. Estes radicais permitem uma remoção mais efetiva de compostos fenólicos e de outros poluentes associados às águas residuais das indústrias de curtumes. O problema reside em encontrar o PAO que melhor se adapte às características destes efluentes (Panizza & Cerisola, 2004; Lofrano *et al.*, 2007; Dai *et al.*, 2008; Rizzo, 2011; Elaoud *et al.*, 2012).

- Indústria do papel

A indústria de papel é internacionalmente reconhecida como uma das mais poluidoras, devido à grande quantidade de efluentes gerados nos seus processos. Para se ter uma ideia da dimensão da emissão de poluição deste tipo de indústrias, estas em média necessitam de 75 a 225 m³ de água por tonelada de pasta de papel, gerando posteriormente cerca de 2000 m³ de efluentes originários do processo de branqueamento por dia. Estas águas residuais são caracterizadas por serem muito refractárias, ou seja, apresentarem uma elevada CQO e, em contraste, uma carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) bastante baixa, resultando num rácio de CBO₅/CQO entre 0,02 e 0,07 que traduz uma baixa biodegradabilidade. Devendo-se em boa parte à presença de lenhina, um polímero aromático, hidrófobo, tridimensional irregular e que dá uma cor castanha à água. Além da lenhina estas águas também contêm uma quantidade razoável de sólidos em suspensão, cloro, sulfatos e agentes complexantes como o ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA) (Eskelinen, Särkkä, Kurniawan, & Sillanpää, 2010; Rizzo, 2011).

A etapa de branqueamento de pasta de celulose contribui para a maior produção de poluentes. Com efeito, a utilização de dióxido de cloro, conduz à formação de diversos compostos clorados, como cloratos (inorgânicos) e organoclorados como as dioxinas e furanos. Além destes formam-se outros compostos orgânicos tóxicos, como derivados de lignina e compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX). A presença destes compostos influencia não só a CQO dos efluentes como a sua toxicidade. Estas características levam a que se estes efluentes forem descarregados sem tratamento, ou com tratamento insuficiente, podem causar problemas no ambiente. Por essa razão e, porque mais uma vez, se vê vantagens na reutilização das águas, têm sido estudadas alternativas aos tratamentos convencionais, como por exemplo através da aplicação de PAO (Eskelinen *et al.*, 2010; Rizzo, 2011; Qu, Gao, Han, Chen, & Liao, 2012).

- Indústrias metalúrgicas e de mineração

Para este tipo de indústrias (mineração, galvanoplastia, fundição de chumbo e metais de acabamento, etc.) os poluentes mais predominantes nos seus efluentes são os metais pesados. Estes poluentes são caracterizados por serem persistentes e dificilmente degradáveis o que pode causar problemas para o ambiente e para os seres humanos. Ao longo das últimas décadas várias técnicas têm sido desenvolvidas para remover metais pesados dos efluentes,

entre elas, precipitação química, troca iônica e separação por membranas. No entanto mais recentemente o uso de agentes complexantes em diversos processos industriais e na limpeza de solos contaminados com metais pesados resultou numa cada vez maior quantidade de metais pesados quelatados. Um dos agentes complexantes mais utilizados é o EDTA, sendo que este por si só não é muito problemático para os seres humanos. No entanto, ao ligar-se aos metais pesados, torna estes bastante mais estáveis, dificultando a sua extração das águas residuais pela maior parte dos tratamentos comuns. Entre estes tratamentos está, por exemplo, a precipitação química que é menos eficiente devido à existência de complexos organometálicos. Assim, para desenvolver novas técnicas e novas formas de tratamento das águas contaminadas com metais pesados, tem que se ter em atenção que além de se abordar o problema dos metais pesados, também tem de se abordar o problema dos agentes complexantes (Madden, Datye, Stange, Prairie, & Majumdar, 1997; Abdel-Halim, Shehata, & El-Shahat, 2003; Fu, Xie, Tang, Wang, & Jiang, 2012; Shih, Lin, & Huang, 2013).

1.2. Tratamentos convencionais

Os tratamentos convencionais podem já não ser totalmente capazes de resolver os problemas de poluição descritos anteriormente, mas continuam a ser os mais usados e são ainda bastante eficientes. Para além disso, podem funcionar em conjunto com novas técnicas de tratamento para obter eficiências ainda maiores, quer em termos de remoção de poluentes quer em termos económicos. Como tratamentos convencionais consideram-se os seguintes:

- Decantação

Tem como objetivo separar os sólidos sedimentáveis e material flutuante diminuindo assim os sólidos suspensos na água e a CBO_5 associada a estes sólidos. Esta operação tem por base um processo de separação sólido-líquido que recorre à gravidade (Metcalf & Eddy, 2003).

Os decantadores podem ter várias formas, tanto circular como retangular. Em termos de remoção de lamas, esta costuma ser feita mecanicamente. A escolha da configuração que mais se adapta a uma determinada situação dependerá do tamanho da instalação, das condições do local, e da experiência do engenheiro projetista (Metcalf & Eddy, 2003). E tendo em conta a qualidade da água residual, até pode ser o único tratamento.

Em termos de eficiência, em boas condições, este processo deve ser capaz de remover 50 a 70 % dos sólidos em suspensão e 25 a 40 % da CBO_5 (Metcalf & Eddy, 2003).

- Filtração

A filtração, normalmente relacionada com o tratamento de águas para consumo humano, envolve a retirada de sólidos em suspensão de um líquido fazendo passar este por um leito filtrante (normalmente constituído por um meio filtrante compressível ou granular) à pressão atmosférica ou sob pressão elevada. A escolha do leito dependerá dos objetivos da filtração podendo-se variar a granulometria, a composição do leito (por exemplo, areia, antracite, etc.) e o número de camadas (Metcalf & Eddy, 2003).

No entanto, seja qual for o leito, a acumulação de partículas no leito acontecerá sempre levando eventualmente, quando as condições de passagem da água já não permitirem o normal funcionamento do sistema, a uma lavagem deste com água. Esta lavagem será feita no sentido contrário à direção normal da filtração que tanto pode ser de cima para baixo como de baixo para cima. Para que esta lavagem possa acontecer sem impedir o normal funcionamento do tratamento terá sempre de haver pelo menos 2 filtros, podendo haver muitos mais dependendo dos objetivos do tratamento e do desenho da linha de tratamento (Metcalf & Eddy, 2003).

Além da já referida aplicação no tratamento de águas, este tipo de filtração é cada vez mais usado no tratamento de águas residuais, para remoção de CBO particulado, de forma a reduzir a descarga mássica de sólidos e, talvez até mais importante, para permitir uma desinfecção mais eficiente do efluente tratado. Além disso este tipo de filtração pode servir de pré-tratamento para outros tipos de filtração, como a filtração por membranas (Metcalf & Eddy, 2003).

- Coagulação/Floculação

A coagulação tem como propósito a destabilização de partículas para posterior formação de partículas maiores ou flocos. As partículas a destabilizar são conhecidas como coloidais e são tão pequenas (entre 0,01 e 1 μm) que muito dificilmente irão coalescer ou ficar depositadas no fundo do tanque. Por isso há a necessidade de recorrer a processos químicos como a coagulação. Esta técnica funciona adicionando um coagulante que irá destabilizar a superfície carregada negativamente da partícula facilitando a formação de flocos. Exemplos destes compostos são sulfato de alumínio, sulfato férrico, polímeros orgânicos naturais e sintéticos e sais metálicos pré-hidrolisados. É necessária alguma forma de mistura rápida para facilitar o contato entre o coagulante e as partículas e iniciar a formação de flocos (Metcalf & Eddy, 2003).

A formação de agregados ou flocos nem sempre ocorre de forma suficientemente rápida, por isso recorre-se à floculação. Para facilitar esta operação utilizam-se frequentemente polieletrólitos, com o objetivo de melhorar o funcionamento dos filtros que se costumam encontrar a jusante para retirar os flocos formados. A adição de químicos é coadjuvada por uma agitação lenta da água para promover a colisão entre partículas sem destruir flocos já formados. A remoção dos flocos do efluente pode ser efetuada por filtração ou por sedimentação por gravidade (Metcalf & Eddy, 2003).

Em termos de aplicações, estes processos químicos são mais utilizados no tratamento de águas, no entanto, também poderão ser utilizados no tratamento de águas residuais, para condicionar efluentes com resíduos industriais, melhorar o desempenho dos decantadores secundários, aumentar a remoção de sólidos em suspensão e CBO em decantadores primários e como pré tratamento da filtração do efluente secundário (Metcalf & Eddy, 2003).

- Tratamento biológico

O tratamento biológico tem como objetivos principais oxidar matéria orgânica dissolvida ou particulada por forma a obter produtos finais aceitáveis, incorporar sólidos coloidais num floculo biológico ou biofilme e transformar ou remover nutrientes, como fósforo e azoto, aproveitando a capacidade dos microrganismos de oxidarem a matéria orgânica (Metcalf & Eddy, 2003).

Há três tipos principais de sistemas de tratamento biológico, os de biomassa suspensa, os de biomassa fixa e os híbridos (e.g. leito percolador/lamas ativadas, biofiltros ativados, etc.). No caso dos de biomassa suspensa, os microrganismos responsáveis pelo tratamento encontram-se em suspensão no líquido, recorrendo-se aos métodos de mistura apropriados. A maior parte dos processos deste tipo que são aplicados no tratamento de águas residuais domésticas e industriais funcionam em modo aeróbio, todavia, por exemplo, quando as concentrações de matéria orgânica são muito elevadas, o efluente tem temperatura elevada ou quando o objetivo é a remoção biológica de fósforo, poderão utilizar-se condições anaeróbias (Metcalf & Eddy, 2003).

O processo de biomassa suspensa mais comum no tratamento de águas residuais é o das lamas ativadas. Este processo é constituído por um tanque de arejamento onde ocorre a oxidação da matéria orgânica por parte da massa de microrganismos ativada, sendo a agitação e a transferência de oxigénio asseguradas por equipamentos mecânicos. A água resultante do processo passa posteriormente para um decantador onde a biomassa, designada “lamas ativadas” (devido aos microrganismos ativos nela existentes), sedimenta. À exceção dos sistemas de lamas ativadas do tipo SBR, parte desta biomassa é novamente recirculada para o tanque de arejamento. A dimensão da fração de biomassa recirculada depende das condições necessárias para manter um funcionamento equilibrado do processo, pois este produz biomassa em excesso (Metcalf & Eddy, 2003).

Além das lamas ativadas existem também outros processos de biomassa suspensa como as lagoas arejadas e a digestão aeróbia, sendo que qualquer um destes processos tem uma versão anaeróbia (Metcalf & Eddy, 2003).

Nos sistemas de biomassa fixa a conversão da matéria orgânica ou dos nutrientes é feita fazendo passar a água a tratar por uma massa de microrganismos, também conhecida como biofilme, que se encontra fixa a um material de suporte inerte. Em termos de modos de operação, os processos de biomassa fixa tanto podem ser aeróbios como anaeróbios, o enchimento tanto pode estar totalmente submerso no líquido ou não, havendo espaço para ar ou gás por cima da camada líquida do biofilme (Metcalf & Eddy, 2003).

Um dos processos mais comuns de biomassa fixa aeróbia é o leito percolador que foi primeiro aplicado em Inglaterra há mais de 100 anos. Este consiste na distribuição da água residual no topo do tanque cheio de material de enchimento não submerso. De entre estes materiais contam-se pedras, gravilha, escória, areia, pau-brasil, e uma grande variedade de plásticos e outros materiais sintéticos. No início da aplicação deste sistema o material escolhido era a pedra com uma altura do enchimento entre 1,25 e 2 m. Atualmente, com a utilização de materiais de enchimento de plásticos mais leves, a altura pode atingir 5 a 10 m. Com estes

enchimentos a água circula facilmente, tal como o ar necessário para fornecer oxigénio aos microrganismos pois 90 a 95 % do espaço é vazio. Quanto à biomassa em excesso esta vai-se desprendendo do biofilme aderindo ao enchimento, sendo necessária uma etapa posterior de clarificação da água e envio das lamas para tratamento (Metcalf & Eddy, 2003).

A lista de processos de biomassa fixa não acaba com os leitos percoladores, havendo também, por exemplo, discos biológicos e biofiltros que são alternativas mais compactas e versáteis.

Quanto às aplicações, os processos biológicos são normalmente mais utilizados no tratamento de águas residuais domésticas ou urbanas, porém poderão também ser empregues no tratamento de águas residuais industriais. Nestes casos, se a concentração de compostos orgânicos for muito elevada ou se estes forem refratários, serão necessárias adaptações nos processos, introdução de pré tratamento ou até substituição por outras técnicas (Metcalf & Eddy, 2003).

2. Objetivos do Trabalho

O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão bibliográfica relativamente a técnicas mais recentes e muito procuradas como parte da solução para os problemas de tratamento de águas residuais industriais. Pretendem-se também comparar as diversas técnicas entre si, verificar em que condições se justifica a sua utilização e se devem ser aplicadas isoladamente ou em conjunto com outras.

Pretende-se também, através da informação recolhida ao longo do trabalho, avaliar a possível evolução do tratamento de águas residuais industriais, prevendo quais as técnicas que poderão vir a ser predominantemente utilizadas.

3. Técnicas Avançadas de Tratamento de Águas Residuais

Os problemas que se colocam ao tratamento das diferentes águas residuais atrás referidas estão principalmente ligados à incapacidade dos processos convencionais corresponderem às exigências cada vez maiores da qualidade da água descarregada para o ambiente. Mais precisamente a incapacidade de tratar efluentes com elevadas concentrações de compostos orgânicos e com baixa biodegradabilidade. Assim, para fazer face a esta problemática têm sido desenvolvidas diversas técnicas, umas mais recentes que outras, e que tanto podem ser aplicadas isoladamente ou em conjunto para por exemplo, serem utilizadas como pré-tratamento aos processos convencionais.

3.1. Processos de Oxidação

3.1.1. Oxidação em fase líquida (OL)

Este processo foi primeiro patenteado por Zimmerman, há mais de 50 anos, mas a sua origem pode ser seguida até à tecnologia de processamento de madeira Strehlenert, patenteada em 1911, e ao processo hidrometalúrgico de oxidação de sulfureto de zinco, patenteado em 1927. Este processo é capaz de remover compostos orgânicos da fase líquida oxidando-os, utilizando como oxidante o ar ou o oxigénio a elevadas temperaturas (120–300 °C) e pressões (0,5–20MPa). Relativamente ao tratamento de águas residuais, é mais adequado para as que são demasiado diluídas para incinerar ou demasiado concentradas ou tóxicas para aplicar o tratamento biológico. Em termos de valores, a OL tratará águas com concentrações entre 10 e 100 g/L de CQO, ao invés da incineração que tratará efluentes com CQO acima de 100 g/L e o tratamento biológico que tratará águas residuais não tóxicas com CQO abaixo de 10 g/L (Mantzavinos, Sahibzada, Livingston, Metcalfe, & Hellgardt, 1999; Bhargava *et al.*, 2006; Levec & Pintar, 2007; Serikawa, 2007; Zhou & He, 2007; Collado, Laca, & Diaz, 2012).

Atualmente existem no mundo mais de 400 instalações de OL com injeção de ar, utilizadas para tratamento de águas residuais de indústrias petroquímicas, químicas e farmacêuticas, além de lamas de estações de tratamento biológico (Levec & Pintar, 2007). Este processo, designado de Oxidação em fase líquida com injeção de ar na referência (Levec & Pintar, 2007) e em outros artigos (Gomes *et al.*, 2007; Dai *et al.*, 2008) é chamado apenas OL em outros trabalhos (Dadkhah & Akgerman, 2002; Zhou & He, 2007; Collado *et al.*, 2012). Há outros que referem que os dois nomes têm o mesmo significado, como Mantzavinos *et al.* (1999) e Bhargava *et al.* (2006). No entanto, Serikawa (2007) parece indiciar que inicialmente haveria uma diferença entre os dois. Por conveniência este processo irá ser referido apenas como OL. Todavia esta não é a única discordância que existe entre os estudos acerca desta técnica pois alguns referem que faz parte dos Processos Avançados de Oxidação pois produz radicais livres como o radical hidroxilo (Dai *et al.*, 2008; Chatzisyneon *et al.*, 2009). Já Bhargava *et al.* (2006) nunca designam este processo como PAO, mas apresentam reações de formação de radicais livres.

a) Funcionamento

A ideia principal que está por detrás deste processo é facilitar o contato entre o oxigênio molecular e a matéria orgânica a oxidar. Para tal é necessário elevar a temperatura pois essa condição permite elevar a taxa de oxidação. No entanto, às temperaturas necessárias para o processo, a água evaporaria, pelo que, para manter a água líquida, é também necessário exercer pressão no sistema.

A importância da água neste sistema justifica-se com a capacidade de modificar as reações de oxidação para que as temperaturas necessárias fiquem entre 125 °C a 320 °C, moderar as taxas de oxidação removendo o calor em excesso por evaporação e, ainda por possibilitar uma transferência de calor eficiente (Mantzavinos *et al.*, 1999; Kunukcu, 2005).

A OL tem normalmente duas fases principais para remoção de um composto orgânico, no entanto, o que constitui cada uma dessas fases varia consoante os autores. Para Kunukcu, (2005) a primeira fase é constituída por reações rápidas que acontecem pouco depois do oxigênio ser adicionado e que se traduzem na decomposição dos compostos orgânicos em produtos intermediários. Na segunda etapa reinam as reações lentas de oxidação dos produtos intermediários em produtos finais (ácidos orgânicos de baixo peso molecular, dióxido de carbono e água) (Kunukcu, 2005).

Para Bhargava *et al.* (2006) as fases são outras, começando a primeira por ser física pois envolve a transferência do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida. Na segunda fase, ou fase química, ocorrem as reações entre o oxigênio transferido (ou os radicais livres produzidos) e os compostos orgânicos (Bhargava *et al.*, 2006).

Uma parte interessante do funcionamento do processo OL é a capacidade de operar de forma autotérmica, ou seja, as temperaturas do sistema são mantidas somente pelo calor das reações ocorridas. Para tal utiliza-se, como combustível, os compostos orgânicos que se pretende remover e injeta-se ar como oxidante (Serikawa, 2007). No entanto, a concentração mínima de matéria orgânica necessária para que tal aconteça não está exatamente esclarecida pois Mantzavinos *et al.* (1999) referem que é de 4 % (de matéria orgânica oxidável) e Collado *et al.* (2012) falam em mais de 10 g/L de CQO.

O parâmetro considerado mais importante neste processo é normalmente a temperatura (a pressão está dependente desta) mas também é necessário ter em conta a pressão parcial do oxigênio e o tempo de residência (Mantzavinos *et al.*, 1999; Kaçar *et al.*, 2003). Estes parâmetros estão por sua vez dependentes dos objetivos de tratamento (Mantzavinos *et al.*, 1999). Por exemplo, no caso de um reator trifásico Levec & Pintar (2007) dizem que os tempos de residência serão entre 15 e 120 minutos e a remoção de CQO poderá estar entre 75 a 90%, com temperaturas entre 200 e 320 °C (Nota-se que há pequenas discrepâncias entre intervalos de temperatura de artigos diferentes mas nada que pareça ser muito preocupante) e pressões de 2 a 20 MPa (com as pressões o caso é similar). Já para Dadkhah & Akgerman (2002) por forma a atingir mais de 99 % de destruição de compostos, as temperaturas terão de estar entre 200 e 325 °C, a pressão entre 2 e 20 MPa e o tempo de residência terá de ser de 15 a 60 minutos.

Quanto à estrutura que um processo destes poderá ter, há vários exemplos como os apresentados nas figuras 1 e 2.

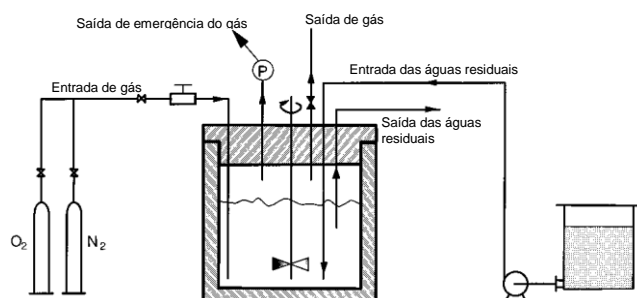


Figura 1: Diagrama de um equipamento de OL (Adaptado de Chen *et al.*, 1999).

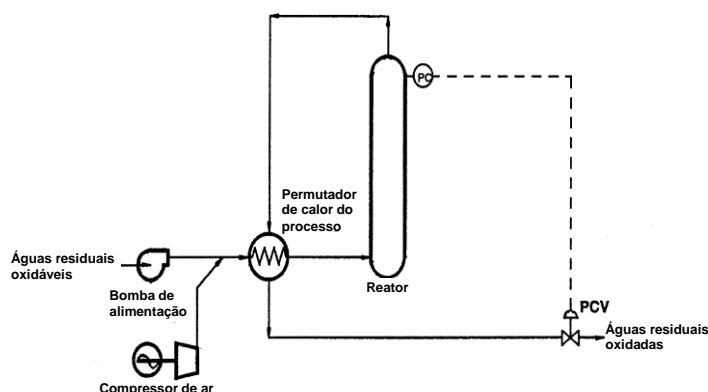


Figura 2: Diagrama de fluxo do OL (adaptado de Luck, 1999).

b) Vantagens e desvantagens

As principais vantagens destes sistemas são, segundo Gomes *et al.* (2007), a sua elevada eficiência; de acordo com Collado *et al.* (2012), serão boas soluções para efluentes que não podem ser tratados nem por incineração nem por tratamento biológico; Kaçar *et al.* (2003) referiram serem processos fechados, o que significa que existe uma interação muito limitada com o meio circundante; podem ser acoplados a um tratamento biológico permitindo a sua aplicação a todo o tipo de águas residuais, incluindo tóxicas, e lamas como é sugerido por Kaçar *et al.* (2003). Segundo Dhale & Mahajani (1999) um processo destes é capaz de sozinho tratar águas residuais com uma elevada razão CQO/CBO, não requer muito espaço, o reator pode ser enterrado e a energia pode ser recuperada sobre a forma de vapor que fará mover turbinas hidráulicas. São processos que praticamente não criam problemas de poluição do ar, pois os contaminantes ficam na fase aquosa (só libertam ar utilizado ou oxigénio e dióxido de carbono (CO_2)) (Mantzavinos *et al.*, 1999) e são extremamente limpos porque não envolvem reagentes químicos perigosos e, no caso da oxidação ser completa, os produtos finais são só dióxido de carbono e água (Bhargava *et al.*, 2006).

A OL tem diversas desvantagens, uma delas poderá ser, segundo Lei & Dai (2007), Zhou & He (2007), Dai *et al.* (2008) e Mantzavinos *et al.* (1999), os elevados custos de operação. Para além dos custos operacionais, alguns autores (Mantzavinos *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2007;

Lei & Dai, 2007; Zhou & He, 2007; Dai *et al.*, 2008) afirmaram que os custos iniciais são também elevados, como consequência da necessidade de manter condições de temperaturas e pressões elevadas, além de um elevado tempo de retenção. Os custos também são elevados devido aos problemas de segurança, devido a corrosão do material provocada pelas condições severas, que tem como consequência a necessidade de utilizar materiais mais caros, como ligas com elevado teor em níquel, em vez de aço inoxidável para a construção do reator que também terá de ter uma espessura de parede maior (Mantzavinos *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2007).

Os custos são tão elevados que, para alcançar uma oxidação completa num tempo de residência razoável, se torna necessário por vezes pensar em alternativas menos dispendiosas, como a oxidação parcial dos compostos para produtos intermédios biologicamente mais degradáveis, em condições mais moderadas, seguida de um tratamento biológico. Esta solução também permite a remoção de compostos que são resistentes à oxidação, como os compostos oxigenados de baixo peso molecular (aqui são incluídos o metanol, o etanol, o acetaldeído e ácidos como o propanóico e o acético) que já existem nas águas residuais ou são produzidos durante o processo de oxidação. O ácido acético, por exemplo, só é removido de forma perceptível a temperaturas superiores a 200 °C segundo Bhargava *et al.* (2006) e 300 °C segundo Levec & Pintar (2007). Outro exemplo destes compostos estáveis nas condições de operação da OL é a amónia que é produzida a partir de compostos orgânicos azotados. Estes, todavia, são já relativamente biodegradáveis em tratamento biológico (Bhargava *et al.*, 2006; Levec & Pintar, 2007; Collado *et al.*, 2012).

Outra solução para este problema é o uso de catalisadores, quer heterogéneos quer homogéneos, que poderá permitir condições de temperatura de reação menos elevadas e tempos de residência menores (Bhargava *et al.*, 2006; Gomes *et al.*, 2007; Levec & Pintar, 2007). No entanto, estes também apresentam desvantagens como a necessidade de desativação do catalisador e mais poluição em condições adversas (Zhou & He, 2007).

Outro problema de que sofre a OL é de limitações à transferência de massa. Para solucionar este problema e obviar às dificuldades de mineralização total, decidiu-se recorrer às propriedades da água supercrítica que permite melhorar a solubilidade de compostos orgânicos e os gases permanentes como o oxigénio e o CO₂, e ter uma fase única livre de limitações de transferência de massa entre fases. As condições para obter água supercrítica implicam alcançar o ponto crítico da água (T_c= 374 °C, P_c= 22,1 MPa) a partir do qual a água se torna num solvente não polar completo. No entanto, as condições típicas de funcionamento são um pouco superiores estando entre 450 e 700 °C de temperatura e 23 e 30 MPa de pressão, o que permite eficiências muito elevadas de destruição (>99,99 %) de compostos orgânicos e tempos de residência muito reduzidos (menos de 1 minuto). Isto é explicado pelo facto de numa água supercrítica, quer os compostos orgânicos quer o oxigénio, dissolvem-se facilmente formando uma fase homogénea, havendo uma facilidade muito maior de contato entre os dois. Tudo isto implica que os produtos finais sejam basicamente água, dióxido de carbono e azoto molecular em vez da conversão de azoto para óxidos de azoto (NO_x). Tendo em conta que neste

processo as condições são mais severas que na OL tradicional, é de esperar que os custos sejam mais elevados mas, para compensar, o tempo de residência será menor, pelo que deverá haver um certo equilíbrio. Um problema maior é o da precipitação de sais causada por um grande decréscimo na solubilidade dos sais inorgânicos, levando estes a depositarem-se e a acumularem-se na parede do reator e nas canalizações. Isto levará eventualmente ao entupimento e corrosão do reator. Várias soluções foram apresentadas, como novas conceções de reator e técnicas de operação, mas, por serem tão complicadas, tornam difícil a sua aplicação em operações a longo prazo. Outra solução será mais uma vez a adição de catalisadores, sendo porém necessário proceder a mais estudos (Benjamin & Savage, 2005; Du, Zhang, Gan, & Bi, 2013).

c) Aplicações

As indústrias onde mais tem sido aplicado este tipo de processo para tratamento de águas residuais são as farmacêuticas, químicas e petroquímicas (Levec & Pintar, 2007; Collado, Laca, & Diaz, 2013). Nestas indústrias tem sido utilizada uma de três tecnologias de OL, Processo Zimpro, Processo Wetox e Tecnologia Vertech, sendo estas três as mais prevaletentes na Europa (Dadkhah & Akgerman, 2002; Levec & Pintar, 2007). Relativamente às indústrias petroquímicas, foi estudado o tratamento de águas residuais oleosas que costumam conter ácidos orgânicos como fórmico, acético, propanóico e benzóico que também são produtos de oxidação de outros compostos orgânicos (Zerva, Peschos, Pouloupoulos, & Philippopoulos, 2003).

Também foram estudadas aplicações ao tratamento de diversos poluentes como compostos fenólicos, tiocianato, compostos alifáticos, metilamina (neste caso com oxidação com água supercrítica), etc. (Dadkhah & Akgerman, 2002; Zerva *et al.*, 2003; Benjamin & Savage, 2005; Collado *et al.*, 2012). A razão para tal é que este tipo de poluentes é encontrado em efluentes de diversas indústrias como a farmacêutica e as do ferro e do aço e não só (Collado *et al.*, 2012). Na indústria farmacêutica especificamente foi estudada a remoção por OL de quatro compostos, ácido 5-hidroxiisoftálico, fenol, ácido p-hidroxibenzóico e ácido salicílico (Collado *et al.*, 2013).

Também se explorou a aplicação de OL ao tratamento de águas com corantes sintéticos como o azul reativo e o X-GRL, entre outros (Chen *et al.*, 1999; Zhou & He, 2007).

Apesar de ser possível aplicar a OL a todo o tipo de indústrias que registem elevadas concentrações de matéria orgânica nos seus efluentes, que até pode ser tóxica, os custos de operação impedem muitas vezes a sua instalação sem outros processos associados. Por isso, na maior parte das aplicações a OL é usada como pré tratamento ao tratamento biológico, oxidando os poluentes até estes se tornarem biodegradáveis (Kaçar *et al.*, 2003).

Fora do âmbito do tratamento de águas residuais industriais, a OL também tem uma aplicação muito generalizada no condicionamento ou destruição de lamas ativadas, ao ponto de em 1999 mais de 50 % das instalações construídas terem este propósito (Mantzavinos *et al.*, 1999).

3.1.2. Eletro Oxidação em fase líquida (EOL)

A EOL foi desenvolvida como forma de solucionar os problemas associados à OL, incluindo os custos elevados e as condições operacionais severas. A EOL resulta da combinação da Oxidação eletroquímica (OE) com a OL o que permite acelerar a produção de radicais livres, como o radical hidroxilo, permitindo acelerar a oxidação dos poluentes. Esta situação dá a hipótese de o processo funcionar em condições mais moderadas que a OL diminuindo os custos. Do ponto de vista da Oxidação eletroquímica, esta combinação também é vantajosa porque dá uma possível resolução ao problema da lentidão das reações, pois a temperaturas e pressões mais elevadas é de esperar maior rapidez e eficiência das mesmas (Serikawa *et al.*, 2000; Lei & Dai, 2007; Zhou & He, 2007).

Quanto às condições de funcionamento são admitidas temperaturas abaixo de 180 °C e pressões inferiores a 0,8 MPa, mais moderadas que as condições na OL. Com exceção das condições mais moderadas e de ocorrer uma nova fonte de radicais livres sob a forma de corrente elétrica, o funcionamento da EOL é similar ao da OL. Este processo continua a ser limpo pois a OE também não usa reagentes químicos perigosos e se a oxidação for completa não há formação de poluentes secundários (Lei & Dai, 2007; Zhou & He, 2007).

A figura 3 apresenta uma estrutura possível para o processo EOL.

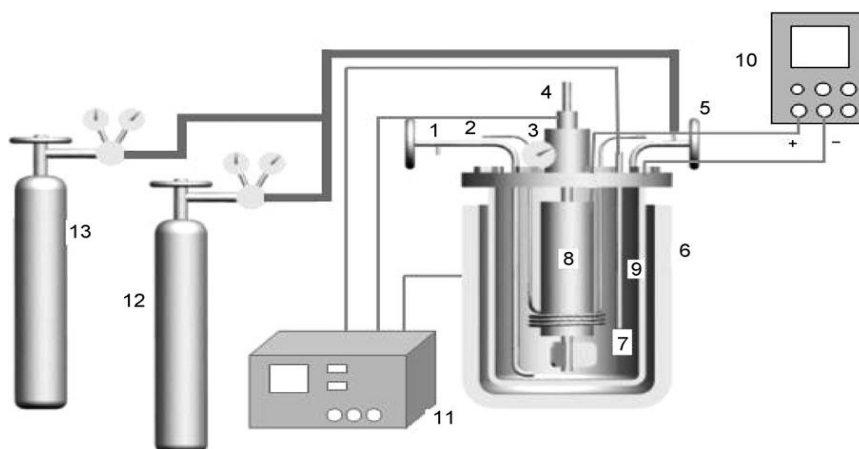


Figura 3: Esquema de um EOL experimental. 1 – Entrada da amostra e recolha de amostras; 2 – Entrada de água de refrigeração; 3 – Manómetro; 4 – Sistema de agitação; 5 – Saída do gás; 6 – Jaqueta de aquecimento elétrico; 7 – Sensor de temperatura; 8 – Ânodo; 9 – Cátodo; 10 – Gerador; 11 – Controlador do reator; 12 – Oxigénio; 13 – Azoto (Dai *et al.*, 2008)

Em termos de aplicações, foi testada a sua aplicação à degradação de corantes que se encontram em grande quantidade nos efluentes das indústrias têxteis, com resultados melhores do que os obtidos com OL e OE separadas. Um dos possíveis componentes destes efluentes alvo dos testes foi o X-GRL, sendo avaliadas as remoções de cor e de CQO com a variação da intensidade da corrente elétrica e da temperatura (Lei & Dai, 2007; Zhou & He, 2007).

Foi testada também a remoção de compostos fenólicos existentes em inúmeros efluentes industriais, como por exemplo o p-nitrofenol. O processo EOL também foi estudado para o

tratamento de lamas oriundas do tratamento biológico de águas residuais (Serikawa, 2007; Dai *et al.*, 2008).

O processo EOL deverá ter também as mesmas aplicações que a OL, pois é visto como uma versão melhorada da OL, podendo por isso, ser aplicado a diversas indústrias e servir como pré tratamento do tratamento biológico.

3.1.3. Oxidação catalítica em fase líquida (OCL)

Um dos aspetos principais do processo da OL é a necessidade de funcionar a temperaturas e pressões elevadas além de apresentar períodos longos de residência. Isto tem como consequência custos bastante elevados e a necessidade de usar materiais caros e muito resistentes à corrosão que irá ocorrer por causa das condições severas e por causa da presença frequente de íões cloreto nas águas a tratar. Estes problemas levaram ao desenvolvimento de catalisadores que permitissem operar em condições mais moderadas (temperatura e pressão mais baixas) e com tempos de residência menores. Outros benefícios trazidos pelos catalisadores foi a capacidade de oxidar compostos refratários problemáticos como o ácido acético e a amónia a temperaturas mais baixas e a possibilidade de tornar a oxidação mais seletiva, com formação de produtos intermédios mais facilmente biodegradáveis, escolhendo o catalisador certo num contexto de um processo de tratamento químico/biológico integrado (Mantzavinos *et al.*, 1999; Levec & Pintar, 2007).

Há dois tipos principais de catalisadores, homogéneos e heterogéneos. Os homogéneos são caracterizados por serem muito eficientes para oxidação de compostos orgânicos, no entanto a sua utilização requer um passo suplementar, de precipitação ou separação por membranas por forma a separá-los do efluente tratado, podendo ou não ser recirculados para o reator. Exemplos deste tipo de catalisadores são os sais de cobre e os sais de ferro (Mantzavinos *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2007; Levec & Pintar, 2007).

Os catalisadores heterogéneos, por outro lado podem não ser tão eficientes, todavia são ativos mais estáveis e mais baratos que podem ser facilmente removidos por filtração. Exemplos deste tipo de catalisadores são metais nobres (incluindo platina (Pt), paládio (Pd), ruténio (Ru), ródio (Rh) e muitos mais), óxidos de metais de transição (como cobre (Cu), ferro (Fe), cobalto (Co), manganês (Mn), níquel (Ni), estanho (Sn)) e muitos mais óxidos em diversas combinações (Mantzavinos *et al.*, 1999; Gomes *et al.*, 2007).

As vantagens apresentadas pelos catalisadores heterogéneos levaram a um estudo mais aprofundado dos sistemas que os incluem, tendo-se encontrado diversos problemas relacionados com os mesmos. O primeiro é o da sinterização e lixiviação do material do ingrediente ativo, o segundo é a perda da área superficial do material de suporte, o terceiro é a possível perda de atividade dos sítios ativos devido à formação e libertação de monóxido de carbono e, por último, a deposição de compostos orgânicos ou inorgânicos sobre a superfície do catalisador. Estes problemas podem ser resolvidos, em parte, com a escolha apropriada do catalisador e com o controlo do pH durante o processo (Levec & Pintar, 2007).

A escolha do catalisador apropriado também é importante devido à variedade dos efluentes a tratar, pois um mesmo catalisador não pode ser utilizado eficientemente para todos. Por isso o catalisador tem de ser concebido para cada situação em particular e a partir de materiais pouco onerosos. Por exemplo, os óxidos de zircônio (Zr), de cério (Ce) e titânio (Ti) podem ser usados como suportes estáveis, enquanto catalisadores de outros óxidos metálicos são muito ativos mas pouco estáveis. E quando o objetivo é contrariar a lixiviação, então a solução é fazer aderir compostos cataliticamente ativos que incluam metais preciosos a uma estrutura de suporte do catalisador, pois estes catalisadores estão menos propensos à lixiviação do ingrediente ativo. Quando se está a escolher um catalisador também se deve ter em conta o seu tempo de vida, sendo aceitável um tempo de vida de pelo menos 500 horas num tratamento em reatores simples (Levec & Pintar, 2007).

O constante desenvolvimento de novos catalisadores ajudará também na resolução dos problemas relacionados com os já existentes e com a OCL. No entanto ainda há problemas neste processo que ainda não estão totalmente resolvidos, como a poluição secundária e a diminuição da eficiência do tratamento (Lei & Dai, 2007; Dai *et al.*, 2008).

A figura 4 apresenta a estrutura de um processo que foi utilizado em estudos de OCL.

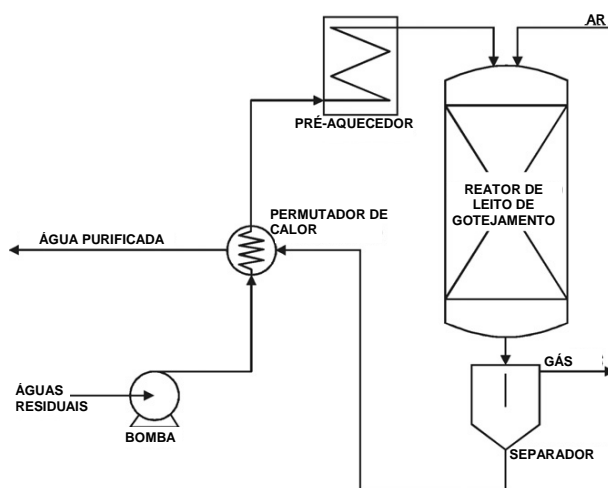


Figura 4: Esquema de uma estrutura simples de um processo de OCL (adaptado de Levec & Pintar, 2007).

Em termos de aplicações da OCL, a oxidação completa pode continuar a ser demasiado cara, por isso, a melhor solução será utilizá-la com pré tratamento de um tratamento biológico, tal como a OL. De resto onde a OL for aplicada a OCL também pode ser. Se se utilizar catalisadores heterogéneos poder-se-á transformar uma OL já em funcionamento numa OCL pois só necessário adicionar o catalisador ao sistema e inserir um filtro, operações que no entanto podem não ser assim tão simples. Mais complicado seria ainda se os catalisadores fossem homogéneos, porque seria necessário ter em conta a separação dos mesmos do efluente e a sua possível recirculação. Todavia, pelo menos na Europa, a atenção tem estado mais focada em processos OCL homogéneos, tendo sido desenvolvidos diversos processos

comerciais ao longo das últimas décadas, como Ciba-Geigy, LOPROX, WPO, ORCAN e ATHOS (Kang *et al.*, 2011; Levec & Pintar, 2007).

Porém vale a pena dar exemplos específicos de compostos e efluentes industriais cuja remoção e tratamento foi testada com OCL. É o caso do formaldeído e de efluentes com elevadas concentrações deste composto. Nesta situação foi testada a remoção do carbono orgânico total (COT) (neste caso o formaldeído constituía a maior parte do COT) com diversos catalisadores (Silva, Castelo-Branco, Quinta-Ferreira, & Levec, 2003).

O processo de OCL foi também testado em efluentes de uma indústria do azeite cujas características se encontram na tabela 1 (Gomes *et al.*, 2007).

Tabela 1: Caraterização físico-química do efluente (reproduzido de Peres (2001) por (Gomes *et al.*, 2007)).

Parâmetro	Valor
pH	4,3
CBO	10,2 g/L
CQO	60,5 g/L
Sólidos suspensos	6,8 g/L
Fenóis	0,56 g/L
CBO/CQO	0,17

Por fim este método também foi testado no efluente da produção de vitamina B6, que contém concentrações de CQO entre 70.000 e 120.000 mg/L, de CBO₅ entre 5.000 e 7.000 mg/L, de sólidos em suspensão entre 10 e 80 mg/L, de N-NH₄ entre 8 e 150 mg/L, de P-PO₄ entre 0,1 e 1,5 mg/L e pH entre 3 e 5. Estas características mostram que é um efluente muito pouco biodegradável, e ao qual se justifica a aplicação de OCL (Kang *et al.*, 2011).

3.1.4. Processos Avançados de Oxidação (PAO)

Uma das primeiras definições de PAO remonta a 1987 e foi produzida por Glaze (1987) citado por O'Shea & Dionysiou (2012) e diz que são processos que "envolvem a produção de radicais hidroxilo em quantidade suficiente para contribuir para a purificação da água". No entanto esta definição tem evoluído com o tempo graças a novos estudos que permitiram o desenvolvimento de novas técnicas para produção de radicais hidroxilo (OH[•]) e outras espécies reativas de oxigénio, tais como o radical superóxido (O₂^{•-}), o radical hidroperóxilo (HO₂[•]) e o radical alcóxilo (RO[•]), entre outros (Wang & Xu, 2012). Apesar da descoberta de mais espécies ativas relacionadas com estes processos o radical hidroxilo continua a ser o preponderante na maior parte deles (O'Shea & Dionysiou, 2012).

A eficácia dos PAO está relacionada com os radicais referidos anteriormente com especial relevo para o radical hidroxilo. Estes radicais são átomos ou moléculas com a capacidade de ter uma existência independente e que possuem um ou mais eletrões desemparelhados. Estas características fazem com que estas espécies tenham um potencial bastante elevado, como é o caso do radical hidroxilo que em meio ácido tem um potencial de 2,8 V relativamente ao do elétrodo padrão de hidrogénio (EPH) e de 1,55 V em meio básico. Se compararmos os

potenciais de outros oxidantes, como está exposto na tabela 2, podemos ter uma ideia da grande capacidade de oxidação do radical hidroxilo, que lhe permite oxidar e decompor nos seus constituintes básicos numerosos compostos orgânicos perigosos e não perigosos, e até recalcitrantes, de uma forma não seletiva (Wang & Xu, 2012).

Tabela 2: Potencial oxidativo de alguns agentes oxidantes (Metcalf & Eddy, 2003).

Oxidante	Potencial oxidativo (V versus EPH)
Flúor	3,06
Radical Hidroxilo (OH [•])	2,80
Oxigénio (atómico)	2,42
Ozono	2,08
Peróxido de hidrogénio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigénio (molecular)	1,23

A variedade de processos atualmente existente para produção de radicais hidroxilos deve-se em boa parte à procura da forma mais eficiente e com melhor custo-eficácia para produzir estas espécies (Wang & Xu, 2012). Esta variedade de processos permitirá escolher o processo que melhor se adaptará aos diversos problemas apresentados no tratamento de diferentes águas residuais industriais.

3.1.4.1. Oxidação de Fenton (OF)

O processo químico conhecido por Oxidação de Fenton foi primeiramente desenvolvido na última década do século XIX por Henry John Horstman Fenton (Yap, Gan, & Ng, 2011). No entanto, a aplicação deste processo no tratamento de águas com compostos orgânicos refratários começou nos anos 60 (Neyens & Baeyens, 2003). O processo OF baseia-se na produção do radical hidroxilo (OH[•]) que ataca e destrói compostos orgânicos, mesmo os refratários, decompondo-os nos seus componentes mais básicos, CO₂, água e sais inorgânicos (Neyens & Baeyens, 2003). Desenvolvimentos mais recentes em resposta às desvantagens do processo e o aparecimento de novos poluentes levaram ao desenvolvimento de uma grande variedade de processos com base na OF, como demonstra a figura 5.

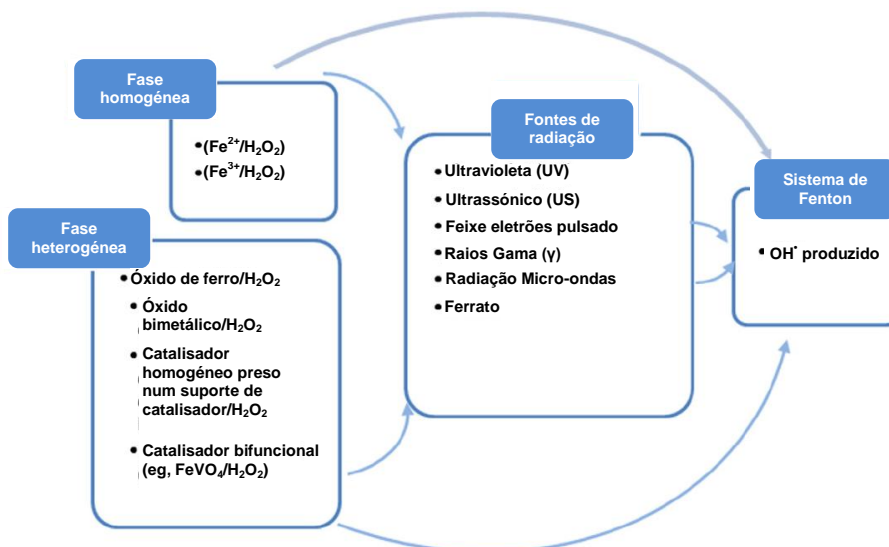
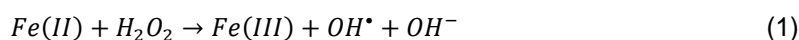


Figura 5: Sistema de classificação das OF (adaptado de Soon & Hameed, 2011).

a) Funcionamento

A OF centra-se na reação entre iões ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), que por sua vez tem como produto principal o radical hidroxilo (OH^\bullet) (reação 1) (Kwan & Voelker, 2003; Jiang, Pang, Ouyang, Ma, & Jiang, 2010):



É o ião ferro que inicia a reação catalisando a decomposição do H_2O_2 , o que tem como consequência a produção de espécies reativas, que, por sua vez, oxidam os contaminantes existentes na água. A produção quase estequiométrica de um oxidante tão potente torna a Oxidação de Fenton muito atrativa, podendo a eficiência do processo de oxidação ser avaliada pela fração de H_2O_2 consumida ou pela fração de conversão da matéria orgânica (Fu *et al.*, 2012; Jung, Park, Ko, & Kim, 2013).

As reações do processo Fenton não acabam por aqui, porque o $Fe(III)$ também reage com o H_2O_2 , o que origina a regeneração de $Fe(II)$ (reações 2 a 4) (Shih *et al.*, 2013).



Apesar de o $Fe(II)$ poder ser regenerado, este processo tem uma taxa bastante mais baixa ($k \sim 0,01-0,001 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) do que o consumo de $Fe(II)$ ($k=63 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Por isso para manter a OF a funcionar será necessário inicialmente uma elevada concentração de $Fe(II)$. Por outro lado, tal levará à formação excessiva de lamas de hidróxido férrico, que é um dos principais entraves à aplicação deste processo em casos práticos (Shih *et al.*, 2013).

A eficiência deste processo não está sujeita só à dosagem de Fe(II), estando também dependente da dosagem do H₂O₂, pH, temperatura e da estrutura química dos compostos orgânicos (RH) (Lofrano *et al.*, 2007). A existência de tantos fatores que influenciam o funcionamento da OF implica que pode ser difícil atingir a eficiência máxima e que haverá várias situações diferentes que tanto podem alcançar os resultados desejados ou não.

No caso em que o pH seja baixo, existam compostos orgânicos (RH) e haja um excesso de Fe(II), os radicais podem-se ligar aos anéis aromáticos ou heterocíclicos (tal como às ligações insaturadas de alcenos ou alcinos), tal como está na figura 6 (Neyens & Baeyens, 2003).

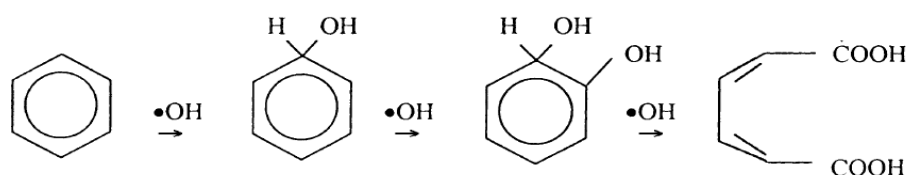


Figura 6: Representação da reação entre anéis aromáticos e radicais hidroxilo (Neyens & Baeyens, 2003).

Quando a dosagem de Fe(II) é superior à do H₂O₂, (taxa molar elevada de $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] \geq 2$), há a tendência de o processo ter o efeito de uma coagulação química. A situação muda de figura quando as dosagens são iguais (taxa molar média de $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 1$), pois o processo passa a poder ser caracterizado por dois sistemas específicos. Um baseado nos iões ferrosos e outro nos iões férricos. Qualquer um deles depende no estágio de oxidação inicial em que se encontra o ferro quando é adicionado, ou do principal estado de oxidação do ferro presente. No entanto, em presença de compostos orgânicos (RH), o Fe²⁺ que sobra poderá reagir com o H₂O₂, o que leva a um consumo ligeiramente maior de H₂O₂ no estágio inicial da reação (Neyens & Baeyens, 2003).

Por último na situação em que a taxa molar é baixa ($[Fe^{2+}]/[H_2O_2] \ll 1$), o tratamento tende para uma oxidação química. Todavia, o radical OH[•] pode reagir com H₂O₂ e causar um maior consumo de peróxido no sistema. E mais do que isso, uma dosagem mais elevada de H₂O₂ pode levar à formação de uma grande quantidade de HO₂[•]. Isto limita a eficiência da oxidação pois este radical é bastante menos potente que o radical hidroxilo (OH[•]) (Neyens & Baeyens, 2003; Anotai, Su, Tsai, & Lu, 2010).

Se na OF ocorrer simultaneamente oxidação e coagulação, a produção de lamas será menor do que no processo de coagulação floculação. Porém, a eficiência da OF a valores de pH superiores a 4 é muito menor porque o Fe(II) passa facilmente a Fe(III) o qual tem a tendência de produzir complexos hidroxiférricos. Além disso, o H₂O₂ é instável e decompõe-se em soluções básicas (pH > 9) (Neyens & Baeyens, 2003).

Tendo em conta a participação do Fe(III) na reação de Fenton, diversos estudos têm utilizado este em vez do Fe(II), que normalmente é adicionado sobre a forma de FeSO₄, para a decomposição do H₂O₂, isto apesar de a reação de formação dos radicais hidroxilo ser maior com Fe(II) do que com Fe(III) (Jiang *et al.*, 2010; Wang & Xu, 2012). Estas e outras reações

que não utilizem Fe^{2+} dissolvido (catalisador homogéneo) designam-se por pseudo-Fenton (Wang & Xu, 2012). Os iões férricos podem ser adicionados ao sistema sobre a forma de óxidos e complexos de Fe^{3+} (Pignatello, Oliveros, & Mackay, 2006) ou, no caso de esta técnica ser utilizada no tratamento de solos, eles poderão ser nativos no solo a tratar (Yap *et al.*, 2011). Exemplos de minerais do solo contendo Fe(III) são a goetite (FeOOH), hematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4) e ferridrite ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{15}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Yap *et al.*, 2011). Entre estes, o óxido mais efetivo será a magnetite, muito provavelmente porque o Fe^{2+} da sua estrutura aumenta a taxa de produção de radicais OH^\bullet (Kwan & Voelker, 2003).

Há mais uma fonte de ferro utilizada na OF, o ferro de valência zero, ou mais simplesmente ferro metálico. A aplicação deste com ativação por oxigénio é muito prometedora para tratamento de águas residuais e para a sua reutilização por causa da baixa toxicidade, do baixo custo, da simplicidade da operação, da baixa concentração de ferro no efluente final, do facto de não serem necessários tratamentos posteriores e capacidade de tratar águas (Fu *et al.*, 2012; Deng *et al.*, 2013).

Quando é usado na OF o ferro metálico é colocado num ambiente ácido, o que leva à sua corrosão superficial que por sua vez dá origem a iões ferrosos e gás hidrogénio. Estes iões reagem depois com o H_2O_2 formando radicais hidroxilo tal como acontece na OF. Para ultrapassar as desvantagens inerentes à OF, o ferro sólido e os óxidos tem também sido utilizados como parte de catalisadores (contidos nestes) em processos de Fenton designados por heterogéneos (Wang & Xu, 2012).

b) Vantagens e desvantagens

As principais vantagens associadas à OF são um baixo custo inicial, uma operação simples (ou seja, a simplicidade da tecnologia), subprodutos não tóxicos, a capacidade de decompor os poluentes em compostos inócuos, tais como CO_2 , H_2O , sais inorgânicos, etc. e o facto de não ter um limite para a transferência de massa dado que o processo catalítico é homogéneo (Anotai *et al.*, 2010; Ghosh, Samanta, & Ray, 2010). Para além disso, os reagentes usados também têm as suas vantagens, como por exemplo o H_2O_2 decompõe-se lentamente em água e oxigénio, o que o torna menos perigoso para o ambiente, e o facto de não ser necessário adicionar energia para ativar este reagente (Kishimoto, Kitamura, Kato, & Otsu, 2013). Também há a considerar que o Fe(II) é abundante e pouco tóxico (Bautista, Mohedano, Gilarranz, Casas, & Rodriguez, 2007; El-Gohary, Badawy, El-Khateeb, & El-Kalliny, 2009). Por fim, a reação que envolve estes dois reagentes normalmente requer um tempo de reação relativamente mais curto do que outros PAO (Bautista *et al.*, 2007; Ghosh *et al.*, 2010).

Uma das principais desvantagens é a grande produção de lamas de hidróxido férrico, o que implica um aumento de custos para a separação e eliminação destas (Anotai *et al.*, 2010; Karthikeyan, Titus, Gnanamani, Mandal, & Sekaran, 2011; Kishimoto *et al.*, 2013). E isto torna-se ainda mais importante devido à necessidade de impedir a descarga de água com elevadas concentrações de ferro, o que obriga a descontaminar as águas após o tratamento (Karthikeyan *et al.*, 2011; Soon & Hameed, 2011).

Mas este não é o único problema com este tratamento, visto que os custos com os reagentes podem ser bastante elevados devido às grandes quantidades necessárias, o que por si só também é uma desvantagem. E quando um dos reagentes, o H_2O_2 , é decomposto pelas lamas férricas, diminuindo a eficiência do tratamento, torna o problema da dosagem dos reagentes ainda mais importante (Karthikeyan *et al.*, 2011). Porém as desvantagens não acabam por aqui, pois o facto de durante o tratamento ter de se manter o pH bastante baixo (2,5-3,5) também coloca entraves à sua utilização (Soon & Hameed, 2011).

Por fim é também importante referir que há espécies que oferecem resistência à oxidação. Entre elas encontram-se os pequenos alcanos clorados, n-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia curta (Zhao, Ding, Wu, & Xu, 2012).

c) Aplicações

A OF é utilizada numa variedade de indústrias por todo o mundo. Esta tanto pode ser utilizada como pré-tratamento, como tratamento principal ou acoplada a outras técnicas. É utilizada quando o objetivo é diminuir a carga orgânica, principalmente a CQO, ou a toxicidade de águas residuais (Ghosh *et al.*, 2010). A aplicação deste processo já foi reportada para tratamento de águas residuais da indústria têxtil (Trujillo, Font, & Antoni, 2006; Bautista *et al.*, 2007; Ghosh *et al.*, 2010), da indústria de corantes (Bautista *et al.*, 2007), da indústria do papel (Trujillo *et al.*, 2006; Bautista *et al.*, 2007), das indústrias petrolíferas (Bautista *et al.*, 2007), da indústria do azeite (Bautista *et al.*, 2007; Ghosh *et al.*, 2010) e da indústria de processamento de cortiça (Bautista *et al.*, 2007).

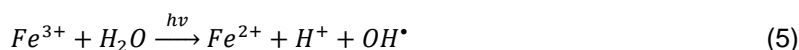
Esta técnica também já foi aplicada a efluentes de indústrias farmacêuticas (Trujillo *et al.*, 2006; Bautista *et al.*, 2007; Ghosh *et al.*, 2010; Soon & Hameed, 2011), como por exemplo para remover compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (Trujillo *et al.*, 2006), em locais como o sudeste do Cairo (Soon & Hameed, 2011) e em efluentes de indústrias de curtumes do Brasil (Soon & Hameed, 2011).

Com efluentes tão variados vale a pena assinalar compostos cuja remoção foi testada com a OF, como os citratos e o hipofosfito (Huang, Su, & Lin, 2009). Além destes há também o corante RBB (Huang, Huang, Chang, & Chen, 2008), tricloroetano e 2,4-diclorofenol, que são contaminantes orgânicos tradicionais em certas indústrias e 1,4-dioxano e 1,2,3-tricloropropano que são relativamente novos nesta área de estudo (Khan, Wirojanagud, & Sermsai, 2009). Estudou-se também a remoção de compostos fenólicos e nitrofenólicos (Zhao *et al.*, 2012). No caso específico dos efluentes da indústria dos curtumes, normalmente quando o objetivo é a remoção de taninos sintéticos, as espécies químicas são estudadas individualmente mas nos efluentes o que aparece são misturas complexas de taninos (Lofrano *et al.*, 2007). Daí Lofrano *et al.* (2007) decidiram estudar quatro misturas complexas, uma baseada no cresol, outra constituída por formaldeído poli-condensado e “disulfano” com ácidos aromáticos sulfónicos, outra baseada em fenol e por último uma baseada em fenol condensado. No caso das águas residuais da indústria petroquímica deu-se atenção a dois componentes, etilenoglicol e 1,4 dioxano (Ghosh *et al.*, 2010).

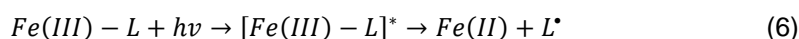
Porém, a utilidade da OF vai para além do tratamento de águas residuais industriais, tendo sido testado na remoção de PAH de águas (Trujillo *et al.*, 2006) e carbofurano (inseticida) (Ma, Sung, & Lin, 2010) de águas residuais. E até já foi demonstrado que é aplicável no tratamento de lixivantes num aterro sanitário (Trujillo *et al.*, 2006).

3.1.4.2. Foto-Fenton

A técnica de Foto-Fenton foi desenvolvida como forma de responder aos desafios lançados pelas desvantagens existentes no processo de OF. Em particular porque promove a diminuição da produção de lamas férricas e aumenta a taxa de produção de radicais hidroxilo (Andreozzi, Caprio, Insola, & Marotta, 1999; Pignatello *et al.*, 2006; Lofrano, Rizzo, Grassi, & Belgiorno, 2009; Soon & Hameed, 2011). Isto acontece porque a radiação UV introduzida no sistema destrói os complexos com Fe^{3+} formados na Oxidação de Fenton que na ausência de radiação seriam estáveis (Aleksić, Kušić, Koprivanac, Leszczynska, & Božić, 2010; Soon & Hameed, 2011). Os iões Fe^{3+} que agora estão livres, são depois reduzidos a Fe^{2+} com a contribuição da radiação UV (reação 5), permitindo a reciclagem de iões de ferro (Sánchez Pérez *et al.*, 2013). No entanto esta reação sofre do mesmo problema da OF, ou seja, a necessidade de ter um pH baixo para possuir uma taxa de reação elevada (Southworth & Voelker, 2003).



No entanto, há outra forma de descrever a produção de Fe (II) e por sua vez a produção de OH^{\bullet} . Segundo Bauer *et al.* (1999) os complexos Fe (III) sofrem uma transferência de carga do ligando para o metal quando são excitados (reação 6). Esta excitação pode acontecer também com luz visível pois estes complexos têm uma ampla banda de absorção. Posteriormente os radicais hidroxilo serão produzidos segundo a reação 7. E é normal que as reações 5 e 7 aconteçam pois fazem parte do mesmo ciclo de reações (Bauer *et al.*, 1999; Pignatello *et al.*, 2006).



Paralelamente a estas reações há outra reação que nestas condições, apesar de mais lenta, também contribui para o aumento da produção de OH^{\bullet} , a fotólise do H_2O_2 por radiação UV (reação 8) (Pignatello *et al.*, 2006; Wang & Xu, 2012).



Assim sendo uma estrutura possível para a implementação deste processo é a que está representada na figura 7.

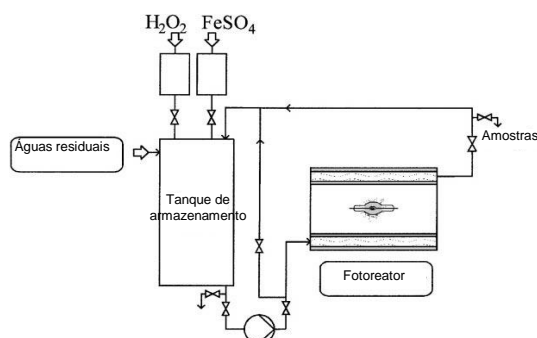
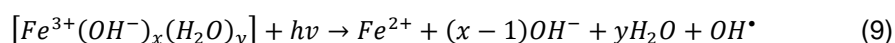


Figura 7: Estrutura de um reator laboratorial de Foto-Fenton (adaptado de Bauer *et al.*, 1999).

Este sistema traz, porém novas desvantagens, nomeadamente, a necessidade de uma fonte de energia para fornecer radiação UV ao sistema. Isto acontece principalmente quando se usa luz ultravioleta com $\lambda < 285$ nm, para permitir a ocorrência da fotólise do H_2O_2 , pois este composto tem uma absorvência máxima entre 210 e 230 nm (Wang & Xu, 2012).

Todavia, há fontes de luz alternativas, principalmente em países com muito Sol, como os países mediterrânicos. Usando o Sol como fonte de energia, a fotólise de H_2O_2 torna-se praticamente inexistente mas teoricamente o ciclo catalítico de Fenton continuará a funcionar mesmo que não seja tão efetivo. Isto acontece porque os UV que chegam à superfície da Terra têm comprimentos de onda maiores (na ordem de 365 nm) e são acompanhados por radiação visível que tem comprimentos de onda ainda maiores. As outras alternativas são tipos diferentes de lâmpadas UV como por exemplo, lâmpadas de halogéneo e lâmpadas de iodetos metálicos (Soon & Hameed, 2011).

A flexibilidade em termos das fontes de radiação que podem ser aplicadas neste processo estão relacionadas com os complexos que o Fe(III) pode formar com diversos ligandos, pois estes têm bandas amplas e diferentes de absorção. Tal característica é importante para permitir a redução de Fe(III) a Fe(II) para que este possa voltar a reagir com o H_2O_2 para produzir radicais hidroxilo. A escolha dos ligandos que compõem parte do complexo pode ser feita de acordo com a fonte de radiação e com os componentes da água residual a tratar para se obter a maior eficiência possível. Há até complexos, como os complexos aquo/ferro férricos, que através de fotólise, produzem radicais hidroxilo e regeneram Fe^{2+} (reação 9). E possuem bandas de adsorção na faixa UV-Vis ($\lambda < 450$ nm) (Bauer *et al.*, 1999; Wang & Xu, 2012).

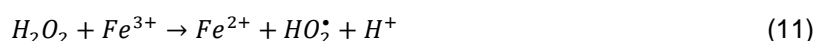
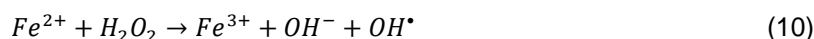


Por fim as aplicações para estes sistemas são similares às da Oxidação de Fenton, com a ressalva de que faz ainda mais sentido usar o Foto-Fenton em regiões que tenham muitos dias de Sol para que o consumo de energia não seja uma desvantagem. É de referir também poluentes específicos cuja remoção foi testada com este processo. Entre eles encontra-se o fenol (Kavitha & Palanivelu, 2004), o catecol, que é utilizado em diversos processos industriais e pode ser perigoso para a saúde (Lofrano *et al.*, 2009), os citratos e o hipofosfito (Huang *et al.*,

2009). Além destes há também corantes como o RBB (Huang *et al.*, 2008) e o RB-19 (Guimarães *et al.*, 2012).

3.1.4.3. Eletro-Fenton (EF)

O processo chamado de Eletro-Fenton foi desenvolvido pela mesma razão que o Foto-Fenton para responder às desvantagens associadas à OF de forma a criar um processo mais eficiente. Um dos principais problemas é que os íons ferrosos são consumidos mais depressa do que são produzidos. Isto significa que a taxa da reação 10 de consumo de Fe^{2+} (entre 53 e 76 $M^{-1}s^{-1}$) é muito maior que a da reação 11 de formação do mesmo (0,01 $M^{-1}s^{-1}$). E os radicais hidroxilo, além de oxidarem os poluentes desejados também podem destruir rapidamente os íons ferrosos a uma taxa constante no intervalo entre 3,2 e 4,3x10⁸ $M^{-1}s^{-1}$ (reação 12) (Zhang, Zhang, & Zhou, 2006).



Por isso, a dosagem de íons ferrosos para manter uma produção razoável de radicais hidroxilo neste processo tem de ser ainda maior. Isso implica que a produção posterior de lamas de hidróxido férrico seja muito grande, o que implicará a necessidade de um processo de separação e destino final (Zhang *et al.*, 2006).

O Eletro-Fenton, em geral, baseia-se na inclusão de reações eletroquímicas no processo da OF. Tais reações são usadas para gerar *in situ* um ou os dois reagentes da OF. Estes reagentes (ou reagente) são gerados dependendo de vários fatores, entre eles, potencial da célula eletroquímica, as condições da solução e a natureza dos elétrodos (Pignatello *et al.*, 2006; Wang & Xu, 2012).

Os estudos sobre este método dividem-se em diversas categorias. Na categoria um, o peróxido de hidrogénio é adicionado externamente e o íão ferroso tem como origem um ânodo sacrificial que tanto pode ser de ferro metálico como titânio e ferro (reação 13) (Pignatello *et al.*, 2006; Babuponnusami & Muthukumar, 2012).



Na categoria dois, os dois reagentes são gerados, o H_2O_2 num cátodo de atomização de oxigénio e o íão ferroso num ânodo de ferro sacrificial (Babuponnusami & Muthukumar, 2012). É a partir daqui que os diversos autores divergem escolhendo categorias diferentes. Para Babuponnusami & Muthukumar (2012) a categoria três baseia-se na produção do H_2O_2 num cátodo de atomização de oxigénio, onde o O_2 é reduzido conforme a reação 14 e o íão ferroso é adicionado externamente (Pignatello *et al.*, 2006).



Na categoria quatro, também conhecida como Fered-Fenton, a produção de radicais hidroxilo acontece numa célula eletrolítica com o auxílio da OF, sendo o íon ferroso regenerado através da redução dos íons férricos no cátodo, que poderá ser de platina (Pignatello *et al.*, 2006; Babuponnusami & Muthukumar, 2012) segundo a reação 15.



Zhang *et al.* (2006) têm uma abordagem diferente com duas categorias de estudos. Uma das categorias pressupõe o íon ferroso a ser adicionado externamente e a ser gerado concorrentemente com o H_2O_2 no cátodo. O processo centra-se na produção de H_2O_2 num cátodo de reservatório de mercúrio, feltro de carbono, carbono vítreo reticulado, grafite, fibra de carbono ativado, placa de aço inoxidável ou carbono-PTFE (Zhang *et al.*, 2006). Na outra categoria o íon ferroso é eletrogerado através de redução do íon férrico ou de lamas de hidróxido férrico (Zhang *et al.*, 2006). A evolução dos estudos sobre este processo apresentado por Zhang *et al.* num artigo de 2006, conduziu a um novo método de Eletro-Fenton que em 2012 foi considerado como uma das categorias em que se dividem os estudos deste processo (Babuponnusami & Muthukumar, 2012).

Em relação ao formato que os reatores podem tomar nas diversas categorias [Neste caso o H_2O_2 é eletrogerado e o Fe^{2+} ou outra fonte de Fe (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) é adicionado] de EF, há vários exemplos como os apresentados na figura 8.

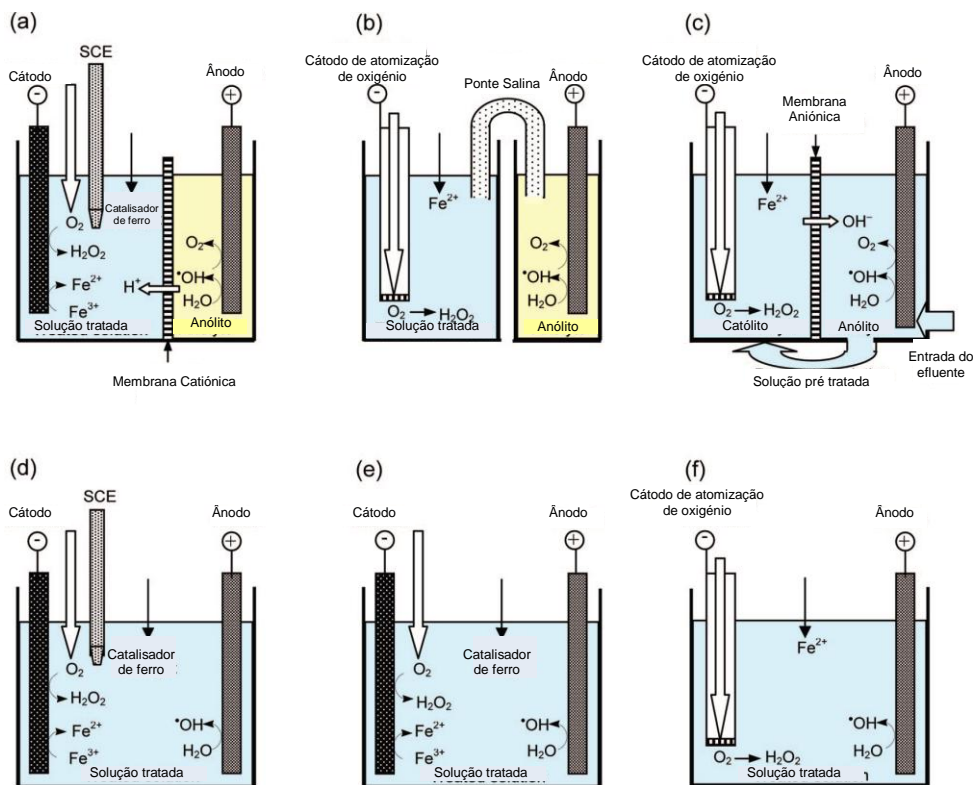


Figura 8: Representação esquemática de reatores de EF à escala laboratorial. Em (a) e (d) o eletrodo de referência é um eletrodo de calomelano saturado (SCE) (adaptado de Brillas, Sire, & Oturan, 2009).

Nos estudos que foram realizados em relação aos diversos tipos de Eletro-Fenton encontraram-se alguns entraves à sua aplicação. No caso de o H_2O_2 ser produzido *in situ*, um dos problemas está no facto de a solubilidade do O_2 na água ser baixa o que tem como consequência uma produção lenta de H_2O_2 (Pignatello *et al.*, 2006; Babuponnusami & Muthukumar, 2012). Este problema tem nos eléctrodos porosos de dispersão de gás, uma solução promissora. A lentidão na produção de H_2O_2 tem, porém mais do que uma origem, como por exemplo o facto da eficiência de corrente ser baixa em condições ácidas que são necessárias para a OF (Pignatello *et al.*, 2006; Babuponnusami & Muthukumar, 2012). Falando em condições necessárias ou ótimas, a eletrogeração do H_2O_2 acontece a $pH > 7$, o que também não se coaduna com as condições para que ocorra OF que são a $pH < 3$ (Ding, Ai, & Zhang, 2012). O segundo problema associado à produção de H_2O_2 *in situ* é a possibilidade deste ser destruído no ânodo (Pignatello *et al.*, 2006). Uma das soluções mais simples para contornar esta situação é separar as células por uma ponte eletrolítica (Pignatello *et al.*, 2006). Isto permitirá oxidar anodicamente os poluentes numa câmara e recorrendo à OF na outra (Pignatello *et al.*, 2006). Todavia se não houver separação os poluentes também poderão ser destruídos pela ação dos radicais hidroxilo formados heterogeneamente (Wang & Xu, 2012). Pelo lado positivo quando o H_2O_2 é produzido *in situ* tal evita a necessidade de adicionar este reagente ao sistema (Zhu, Tian, Liu, & Chen, 2011).

No caso de se apostar na regeneração do Fe(II) reduzindo o ião férrico no cátodo para diminuir a produção de lamas, os problemas são vários. O facto de esta reação ser lenta mesmo com densidade de corrente ótima é um deles mas, por hipótese, poderá ser acelerada com irradiação ultrassónica. A redução eletroquímica para Fe^{2+} das lamas requer um passo onde o pH diminui abaixo de 1. Isto significa, como em outras aplicações do Eletro-Fenton que necessitem de valores de pH baixos, que haverá um corrosão gradual dos eléctrodos e que, por outro lado, com valores de pH acima de 3 a densidade e eficiência de corrente diminuam vertiginosamente (Pignatello *et al.*, 2006; Babuponnusami & Muthukumar, 2012). No entanto, se for possível regenerar continuamente o ião Fe^{2+} será possível minimizar a produção de lamas, que é um dos principais problemas da OF (Anotai *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2011; Su, Panopio, Peralta, & Lu, 2013).

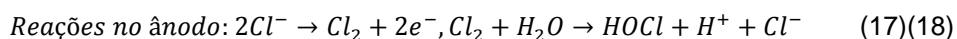
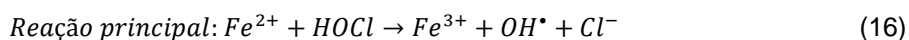
O controlo do pH da solução é importante no Eletro-Fenton, como é demonstrado com os diversos problemas relacionados com este parâmetro. Um das consequências principais da falta de controlo será o aumento do pH, o que levará à conversão dos iões Fe(II) e Fe(III) em estruturas do tipo $Fe(OH)_n$ dependendo do pH. Isto permite a existência de um novo mecanismo de tratamento chamado eletro-coagulação, que pode ser desejado, ou não, dependendo da situação, mas em certos casos pode dar bons resultados. Nesta situação os poluentes são retirados recorrendo à atração eletrostática e/ou a reações de complexação (Atmaca, 2009).

Diversas soluções têm sido apresentadas para contornar os problemas relacionados com o pH. Uma diz respeito à produção *in situ* do Fe^{2+} cuja eletrogeração estequiométrica pode ser realizada a valores de pH próximos do neutro (Pignatello *et al.*, 2006). Novos materiais para os

elétrodos também podem fazer parte da solução como a combinação de nanofios de Fe@Fe₂O₃ com nanotubos de carbono e fibras de carvão ativado que funcionará como cátodo (Li, Ai, & Zhang, 2009; Ding *et al.*, 2012). Além destes há uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados para construir um eletrodo, no entanto este tema será aprofundado no capítulo da Oxidação Eletroquímica (OE), o outro método em que se baseia esta técnica além da OF.

Esta simbiose permitirá produzir o H₂O₂ e Fe²⁺ *in situ* criando as condições para a ocorrência da reação de Fenton (Ding *et al.*, 2012). Segundo Ding *et al.* (2012) esta situação permitirá a degradação eficiente de poluentes orgânicos a pH neutro.

Na situação em que o H₂O₂ e os íons Fe²⁺ são produzidos concorrentemente no cátodo, pode existir a desvantagem de haver competição entre a produção de H₂O₂ por redução de oxigênio e a regeneração do Fe(II) por redução do Fe(III). Para evitar este problema recorreu-se à substituição do H₂O₂ por ácido hipocloroso (HOCl), passando a técnica a ser designada por pseudo-Eletro-Fenton (Kishimoto *et al.*, 2013). Este processo baseia-se nas seguintes reações:



A substituição do H₂O₂ por HOCl deve-se ao facto deste último poder ser gerado no ânodo por oxidação de íons cloreto (reações 17 e 18). Assim o problema da competição no cátodo já não se coloca e a produção de radicais OH[•] até poderá ser maior porque ao contrário do EF convencional, onde é gerada estequiometricamente 1 moles de radicais hidroxilo com 3 moles de eletrões, no novo processo só são necessários 2 moles de eletrões (Kishimoto *et al.*, 2013). Apesar das melhorias que estes tipos de Eletro-Fenton fornecem em termos de produção de lamas com ferro, esta pode ser ainda demasiado elevada. Para contrariar tal situação pensou-se em duas hipóteses, utilização de catalisadores heterogéneos, atacando o problema na altura da produção, e reutilização das lamas, proporcionando uma forma de eliminação mais eficiente das lamas. A aplicação de catalisadores será aprofundada no ponto referente a estes e quanto à reutilização das lamas, há duas opções. A primeira será empregá-las como coagulante no tratamento da água em pré-tratamento para a Eletro-Fenton, o que permitirá um corte de 50 % no coagulante virgem, no entanto as lamas só poderão ser utilizadas uma vez. A segunda opção é utilizar as lamas com ferro como fonte de ferro para a OF ou Eletro-Fenton, sendo redissolvida com ácido. Em qualquer dos casos, implicará a redução do Fe³⁺ a Fe²⁺, que poderá ser feita com H₂O₂, aumentando os custos com este reagente, ou com hidroxilamina que torna o processo de remoção, por exemplo do fenol, mais eficiente, havendo no entanto o problema da poluição da água com azoto ou simplesmente no cátodo, como acontece num dos tipos de Eletro-Fenton. Isto mostra como a Eletro-Fenton permite tratar as águas sem recorrer a reagentes que podem ser perigosos (Kishimoto *et al.*, 2013).

Há também desvantagens que se encontram em mais do que um tipo de EF, como reações de interferência, similares aquelas que podem ocorrer na OF. Podem também ocorrer reações 20 e 21, quando aplicada uma corrente elevada, que irão competir pelos elétrodos inibindo a reação de Fenton (Atmaca, 2009).



Este tipo de reações pode tornar o controlo de um reator de EF bastante complicado, sendo assim é importante a determinação das condições ótimas de operação para obter elevadas eficiências nesta técnica (Atmaca, 2009).

Em termos de vantagens, várias já foram referidas mas vale a pena referir que se os parâmetros de operação forem otimizados, o custo da mineralização global será relativamente baixo (Anotai *et al.*, 2010) e tal como outros tratamentos que se baseiam na produção de radicais hidroxilo, não são utilizados químicos problemáticos para o ambiente (Ozcan, Sahin, & Oturan, 2008).

As aplicações da EF têm bastantes semelhanças com as aplicações da OF, pois esta técnica é a resposta às desvantagens encontradas na OF. No entanto é importante fazer referência ao foco dos estudos que envolvem a EF. Por exemplo, tem-se feito diversos estudos sobre a remoção de componentes de efluentes concentrados de indústrias têxteis e outras que contenham corantes, como o corante reativo B (Huang *et al.*, 2008) e o corante vermelho ácido B (Pignatello *et al.*, 2006) ou compostos que participem na produção de corantes como a m-fenilenodiamina (esta também entra na produção de borracha, fibras têxteis e adesivos) (Su *et al.*, 2013).

A EF também tem sido testada no tratamento de efluentes de revestimento químico por níquel. Este tipo de águas residuais contém, entre outros iões de níquel, hipofosfito e quelatos. Utilizando um ânodo compósito IrO₂/RuO₂, foi possível obter uma percentagem de remoção de CQO de 93 % e a remoção completa de iões de níquel. Além destes existem ligandos, como citrato, que são usados para criar complexos com iões de níquel e facilitar a remoção destes iões. Por isso também há estudos sobre o tratamento de águas com hipofosfito e/ou citrato. Isto torna-se ainda mais importante porque os hipofosfitos podem reagir com radicais livres, eliminando-os do sistema (Huang *et al.*, 2009; Shih *et al.*, 2013).

A EF tem sido também testada no tratamento de efluentes de fábricas de coque de carvão. Na sua composição encontram-se amónia, cianeto, fenóis, compostos heterocíclicos de azoto (NHC), PAH entre outros poluentes orgânicos e inorgânicos. Tendo em conta que estes componentes são refratários e existem em elevadas concentrações, isso justifica a necessidade de recorrer a processos avançados de oxidação como a EF (Zhu *et al.*, 2011).

Além de estudos sobre a aplicação da EF no tratamento de efluentes industriais, também foram realizados estudos específicos com certos poluentes, como a anilina, que é considerada um resíduo perigoso e é utilizada em diferentes indústrias, tais como, as farmacêuticas, de

pesticidas, de corantes e de produtos químicos de borracha (Anotai *et al.*, 2010). Outro poluente estudado é o “propham”, um pesticida que faz parte dos carbamatos (Ozcan *et al.*, 2008). Por último foi estudada a remoção por EF de um poluente que faz parte de um grupo de fenóis chamados nitrofenóis (Zhang, Fei, Zhang, & Tang, 2007). Estes fenóis são usados extensivamente em indústrias farmacêuticas, de pesticidas e de corantes e caracterizam-se por ter origem antropogénica, serem bio refratários, tóxicos e inibitórios (Zhang *et al.*, 2007). O poluente estudado em particular é denominado de 4-nitrofenol que devido à sua grande estabilidade e solubilidade na água, torna difícil o tratamento por meios convencionais (Zhang *et al.*, 2007). Daí recorrer-se a processos avançados de oxidação como a EF.

3.1.4.4. OF heterogénea (Uso de Catalisadores)

A utilização de catalisadores na Oxidação de Fenton advém da necessidade de contrariar algumas das desvantagens deste processo, como por exemplo a produção de lamas férricas e condições de operação que incluem um pH muito baixo (Pignatello *et al.*, 2006; Aleksić *et al.*, 2010; Wang & Xu, 2012).

Os catalisadores utilizados são designados por heterogéneos sendo a OF heterogénea, pois as fontes de ferro não se encontram dissolvidas na água, como acontece na OF convencional ou homogénea. No primeiro caso acontecem, além dos processos químicos, processos físicos nos sítios ativos da superfície do catalisador onde ocorre a adsorção das moléculas reativas e a posterior dessorção dos produtos finais deixando livres os sítios ativos para um novo grupo de moléculas reativas. Estes sítios ativos podem ser a superfície de iões de ferro que existem em diversas formas de $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe-policatión, Fe_2O_3 e $\alpha\text{-FeOOH}$. Comparando com a OF homogénea, na OF heterogénea as alterações químicas estão dependentes somente da natureza das interações entre os reagentes de Fenton e os compostos a degradar (Soon & Hameed, 2011).

A OF heterogénea pode contribuir para remoção dos poluentes de duas formas, sendo que a primeira já foi referida, e como fonte contínua de iões de ferro na solução para a reação homogénea (Pignatello *et al.*, 2006).

Os catalisadores são normalmente constituídos por dois componentes, a fonte de ferro e o suporte. Já foram enumeradas diversas fontes de ferro utilizadas nestas situações valendo ainda a pena referir o maghemite à escala manométrica (Wang & Xu, 2012), o ferro zero valente em nanoescala (Kishimoto *et al.*, 2013) e as nanopartículas de magnetite (Chun *et al.*, 2012). E de destacar a magnetite que por ter na sua estrutura Fe^{2+} é mais eficiente (Chun *et al.*, 2012). Em termos de suportes a variedade também é bastante grande, sendo que as principais características estudadas são a densidade, o volume dos poros, o tamanho dos poros, a porosidade e a área superficial (Soon & Hameed, 2011). Estas influenciam a cinética, a eficiência e a estabilidade dos catalisadores (Soon & Hameed, 2011).

Caso as características do catalisador não se adequem à situação, pode, por exemplo, acontecer as moléculas a remover não serem difundidas como deve ser pela superfície do catalisador e chegar aos sítios ativos de oxidação antes destes decaírem (Pignatello *et al.*,

2006). Ou então os poros ficarem entupidos com moléculas grandes dificultando a difusão pelos poros interconectados (Chun *et al.*, 2012).

Como já foi dito, há uma grande variedade de suportes, estando incluídos zeólitos naturais e sintéticos, sendo estes últimos conhecidos por adsorver seletivamente compostos orgânicos mais pequenos, resinas, bentonites, carvão, alumina, cinzas volantes, argilas pilarizadas, membranas Nafion (polímero oxialquilo perfluorado com grupos sulfonato capazes de ligação de cátions) e argila beidellite permutadora de Fe (Pignatello *et al.*, 2006; Aleksić *et al.*, 2010; Soon & Hameed, 2011; Kishimoto *et al.*, 2013). Além destes incluem-se também partículas de $\text{LiFe(WO}_4)_2$ (contendo a fonte de ferro), organobentonite (Kishimoto *et al.*, 2013) e uma espuma de carbono mesocelular que combina as capacidades dos materiais mesoporosos (entre 2 e 50nm (Soon & Hameed, 2011)) de fácil difusão dos reagentes e produtos pelos poros, tamanho de poros regular e adaptável, estrutura de poros uniforme e boa estabilidade físico-química, além de ter uma grande área superficial e volume de poros, com as capacidades dos materiais baseados em carbono conhecidos por serem estáveis termicamente e quimicamente, de baixo custo e boa capacidade de adsorção (Chun *et al.*, 2012). Por último faz-se referência ao carbono ativado mesoporoso que responde às necessidades da OF providenciando um dissipador que permite abstrair um elétron do ião hidroxilo para formar o radical hidroxilo ou uma segunda fase matriz para impedir que o ião férrico (Fe^{3+}) combine com o radical OH^\bullet (Karthikeyan *et al.*, 2011).

Os catalisadores não se cingem à OF havendo também aqueles que estão mais adaptados ao Foto-Fenton. Neste grupo encontram-se os catalisadores que incluem sítios ativos de goethite (Soon & Hameed, 2011), catalisadores como o $\text{Fe(III)-Al}_2\text{O}_3$, pois a radiação UV permite a participação dos iões Fe^{3+} e (hidr)óxidos de ferro no ciclo catalítico de Fenton e por fim catalisadores compósitos como o que é preparado com óxido de ferro e TiO_2 em película de polímero aproveitando os efeitos sinérgicos destes dois óxidos e a capacidade de catálise do TiO_2 (Wang & Xu, 2012).

Em termos da síntese dos catalisadores sólidos, estes são formados numa série de passos sucessivos que incluem a deposição da solução de sais metálicos no suporte, secagem, calcinação e mais para o fim da síntese uma redução ou sulfidação (Soon & Hameed, 2011).

Várias vantagens e desvantagens na utilização de catalisadores na OF já foram referidas, no entanto há mais vantagens e desvantagens que é importante referir. Por exemplo, algumas das vantagens destes processos sobre a OF convencional é que permitem operar em condições de pH mais moderadas, diminuir a concentração final dos iões de ferro na solução principal após tratamento, e aumentar a eficiência do processo (Aleksić *et al.*, 2010; Soon & Hameed, 2011). As vantagens também se encontram nas características dos catalisadores pois estes são não corrosivos e são ambientalmente seguros (Soon & Hameed, 2011). Além disso são também mais fáceis de separar das águas tratadas (Pignatello *et al.*, 2006; Soon & Hameed, 2011; Kishimoto *et al.*, 2013).

Em relação às desvantagens há uma que é importante referir. O facto da atividade catalítica diminuir com a utilização repetida dos catalisadores tanto por causa da lixiviação do ferro ativo como do decaimento dos sítios ativos catalíticos (Kishimoto *et al.*, 2013).

A aplicação de catalisadores no tratamento de águas residuais industriais será similar à da OF em diversos casos pois a utilização acontece como resposta às limitações do OF homogénea. No entanto, alguns catalisadores podem ser eficientes em alguns efluentes e não noutros, sendo uma das razões para tal o facto de o tamanho das moléculas a remover poder ser grande demais para passar pelos poros interconectados (Chun *et al.*, 2012). Por exemplo, tem sido estudada a utilização de carvão ativado mesoporoso como catalisador numa OF heterogénea posterior a uma OF homogénea para o tratamento de efluentes de indústria têxtil (Karthikeyan *et al.*, 2011). Estudou-se também a degradação de hidroquinona por Foto-Fenton utilizando um catalisador composto por óxido de ferro e TiO_2 em película de polímero (Wang & Xu, 2012). Procedeu-se igualmente à investigação sobre a utilização de diversos catalisadores para a degradação de corantes sintéticos como azul reativo 137, vermelho reativo HE-3B, laranja II, carmim índigo, preto ácido 1, vermelho brilhante reativo X-3B, amarelo claro ácido G, rodamina B, azul-de-metileno, laranja brilhante X-GN, "Procion Marine H-EXL", amarelo reativo 84, vermelho Congo, laranja reativo 16, azul ácido 74, azul ácido 14, azul brilhante reativo KN-R, violeta ácido 7 e preto reativo 5 (Soon & Hameed, 2011). Neste grupo podem ser incluídos os catalisadores baseados em argila, os baseados em zeólitos, os baseados em carbono e carbono ativado, os baseados em alumina, os baseados em cinzas volantes, os baseados em resinas e os baseados em bentonites (Aleksić *et al.*, 2010; Soon & Hameed, 2011).

Por último estudou-se ainda a aplicação da OF catalítica na remoção de fenol e arsénio recorrendo a nanopartículas de magnetite em suporte de espuma de carbono mesoporoso. Esta combinação demonstrou ter um grande magnetismo, elevada atividade catalítica e elevada adsorvidade e ser um excelente oxidante quer do fenol quer do arsénio o que evidencia a sua versatilidade (Chun *et al.*, 2012).

3.1.5. Processos foto assistidos

A luz é um componente essencial para muitas das reações químicas que acontecem na Terra. Dependendo da energia dessa luz e onde esta incide pode ser possível transformar espécies químicas de forma direta ou indireta (mediada) em produtos menos nocivos. Apesar de existir a possibilidade de se utilizar a fotólise direta para degradação de um poluente, isto raramente acontece. A fotólise é aplicada sobretudo para pré-desinfecção de água ou para o tratamento terciário de águas residuais, com recurso a radiação eletromagnética do UV. Neste caso os UV são combinados com outros reagentes ou introduzidos em processos mais complexos por forma a produzirem radicais hidroxilo que são um dos pontos-chave dos PAO. Atualmente há duas técnicas foto-assistidas principais: a fotólise homogénea, baseada na decomposição do peróxido de hidrogénio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) ou na decomposição do ozono (UV/O_3) e a fotólise heterogénea que incide principalmente na catálise de TiO_2 (Ibanez, Hernandez-Esparza, Doria-Serrano, Fregoso-Infante, & Singh, 2007).

3.1.5.1. Fotólise com UV/O₃ e UV/H₂O₂

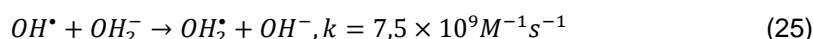
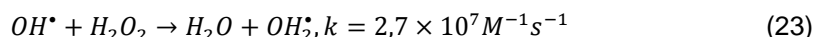
A fotólise homogênea tem por base a capacidade que certas substâncias têm de, ao ser irradiadas, produzirem radicais de grande capacidade oxidativa. Estes radicais permitem transformar poluentes-alvo que estejam no mesmo meio em espécies menos lesivas. As substâncias oxidativas utilizadas são o ozono (O₃) e o peróxido de hidrogénio (H₂O₂) que quando combinados com UV produzem direta e indiretamente radicais hidroxilo (OH[•]). Estes têm uma grande capacidade de degradação da matéria orgânica, seja ela tóxica ou refratária. O processo UV/H₂O₂ acontece mesmo na própria natureza (Andreozzi *et al.*, 1999; Ibanez *et al.*, 2007; Wang & Xu, 2012).

a) Funcionamento

O processo de oxidação por UV/H₂O₂ ocorre quando as águas poluídas que contêm H₂O₂ são irradiadas com radiação UV, com comprimentos de onda inferiores a 280 nm. Isto causa a clivagem homolítica do H₂O₂ e por conseguinte a produção de radicais OH[•] (reação 22) (Andreozzi *et al.*, 1999).



No entanto o peróxido de hidrogénio também reage com os radicais hidroxilo, o que de acordo com as reações 23 a 25 significa que o rendimento global será igual a 1 (Φ=1) (Andreozzi *et al.*, 1999).



Com efeito, este processo ocorre no sentido da produção de radicais OH[•] até que o aumento da concentração inicial de H₂O₂ ultrapassa um certo limite a partir do qual passa a agir como um captador de radicais livres diminuindo a degradação fotolítica dos compostos orgânicos devido à formação de radicais menos reativos, como o HO₂[•] (Wang, Liao, Chen, & Yang, 2006; Wang & Xu, 2012).

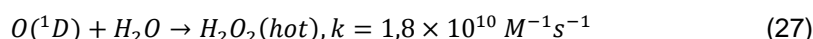
Um dos principais problemas deste processo é devido ao facto do coeficiente molar de extinção do H₂O₂ ser apenas de 18,6 M⁻¹cm⁻¹ a 254 nm, o que é bastante pequeno. Isto significa que a capacidade de absorção de radiação do H₂O₂ é bastante baixa, sendo uma forma menos eficiente de produzir radicais, principalmente quando os substratos orgânicos atuam como filtros internos à transmissão de radiação (Andreozzi *et al.*, 1999; Ibanez *et al.*, 2007).

Neste processo também é importante referir que as características e a concentração dos compostos orgânicos podem influenciar diretamente a utilização do H₂O₂ na degradação de matéria orgânica. Por isso, a dosagem ótima de H₂O₂ será diferente dependendo do composto alvo, por forma a alcançar uma oxidação o mais eficiente possível (Wang *et al.*, 2006).

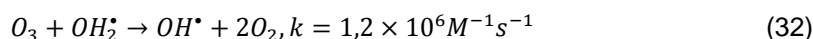
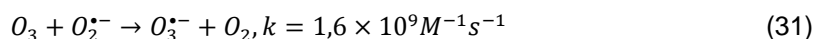
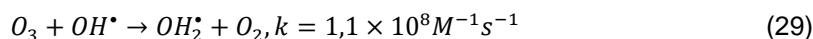
Por fim é de realçar que a taxa da fotólise do H₂O₂ aquoso é dependente do pH, aumentando quando as condições são mais alcalinas. Isto poderá ser principalmente devido ao elevado coeficiente molar de absorção do anião peróxido HO₂⁻, que a 254 nm é de 240 M⁻¹cm⁻¹ (Andreozzi *et al.*, 1999).

No que respeita ao ozono, este tem uma grande capacidade oxidativa, sendo capaz de reagir com compostos orgânicos tóxicos ou refratários de forma direta por ataque electrofílico, ou indiretamente recorrendo a reações em cadeia baseadas na formação de radicais, principalmente o radical hidroxilo. Quando o ozono recebe radiação UV tem várias formas (vias de reação) diferentes de produzir radicais OH[•], tornando o processo mais complexo que o de UV/H₂O₂ mas aumentando o poder de oxidação do sistema e a sua velocidade de reação. A reação ou mecanismo de oxidação predominantes dependerão do pH da solução e das moléculas-alvo (Andreozzi *et al.*, 1999; Wang & Xu, 2012; Aken, Eyck, Degreve, Liers, & Luyten, 2013).

O processo de fotodecomposição por ozono inicia-se com a irradiação com UV a 254 nm do meio aquoso já contendo O₃. Durante esta etapa o ozono decompõe-se, com um coeficiente de extinção do O₃ a 254 nm de 3.600 M⁻¹cm⁻¹ (reação 26). Um dos produtos obtidos é o oxigénio atómico, muito energético ao ponto de até reagir rapidamente com a água (reação 27). O peróxido de hidrogénio formado nesta reação tem energia em excesso que o levará a sofrer fragmentação da ligação O-O (reação 28). Esta fragmentação leva à formação dos radicais hidroxilo (Andreozzi *et al.*, 1999; Wang & Xu, 2012).

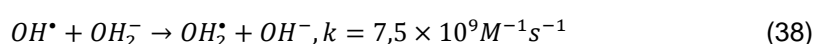
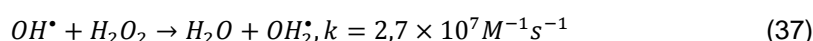
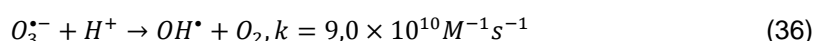
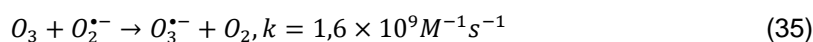
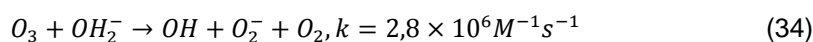
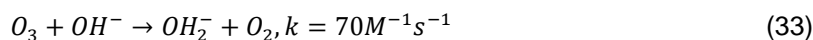


O ozono tem um comportamento semelhante ao peróxido de hidrogénio na presença de radicais OH[•], no entanto, O₃ é destruído por uma cadeia de reações diferentes (reações 29 a 32) (Wang & Xu, 2012):



Todavia, quando o pH é elevado a situação é diferente porque no mecanismo de decomposição do ozono a espécie ativa é a base conjugada OH₂⁻ cuja concentração é estritamente dependente do pH. Neste caso as reações que conduzem à produção de OH[•] e às interações do OH[•] com as diversas espécies existentes na água são maioritariamente diferentes. Isto acontece devido à disponibilidade de OH⁻ que irá reagir com O₃ dando início a uma cadeia de reações que irão produzir o radical hidroxilo, relegando as reações 26 a 28 para

um papel secundário. Assim a produção de OH^\bullet e a sua interação com outras espécies são representadas pelas seguintes reações (Andreozzi *et al.*, 1999; Wang & Xu, 2012; Aken *et al.*, 2013; Czaplicka, Kurowski, Jaworek, & Bratek, 2013):



Globalmente serão necessários 1,5 moles de O_3 para produzir 1 moles de radicais hidroxilo, o que é importante tendo em conta que a reatividade do ozono molecular em relação a compostos orgânicos é muito lenta em comparação com os radicais OH^\bullet . Isto indica que no processo UV/ O_3 a reação do OH^\bullet com os compostos orgânicos é o mecanismo principal de atuação oxidativa (Wang & Xu, 2012; Aken *et al.*, 2013).

Este tipo de sistema pode ter uma estrutura similar à apresentada na figura 9. A formação do ozono tem que ocorrer *in situ*, dado que este é muito perigoso e muito reativo, não podendo ser armazenado. No caso do sistema UV/ H_2O_2 , o esquema do processo será semelhante mas sem a necessidade de formação *in situ* do H_2O_2 , dado que é menos perigoso e mais fácil de manusear e armazenar.

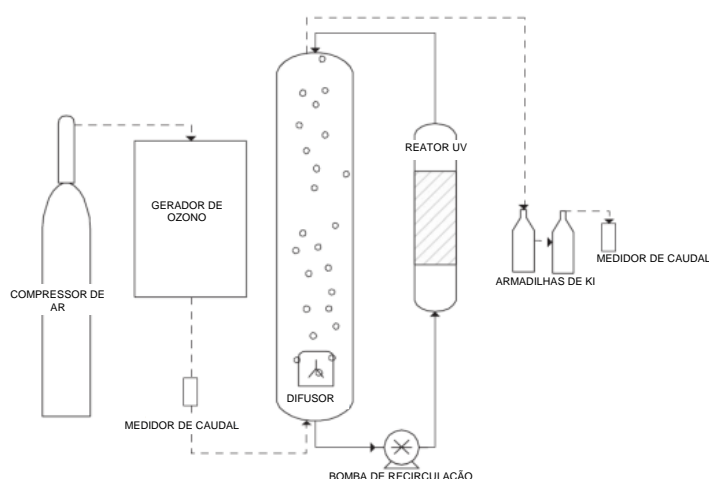


Figura 9: Esquema de um sistema UV/ O_3 à escala laboratorial (adaptado de Chin & Bérubé, 2005).

Em relação a estes dois sistemas, uma combinação dos dois pode minimizar as respetivas desvantagens, aumentando a degradação dos poluentes, pois a taxa de produção do OH^\bullet aumenta (Wang & Xu, 2012). Por isso se adiciona peróxido de hidrogénio ao sistema UV/ O_3 permitirá poupar ozono que é bastante caro de produzir.

b) Vantagens e desvantagens

As principais vantagens do sistema UV/H₂O₂ são que o peróxido de hidrogénio é barato, fácil de manusear e possível de armazenar. Com a formação de radicais hidroxilo os poluentes tóxicos e refractários poderão ser degradados até compostos mais simples, como CO₂ e H₂O, ou pelo menos até à forma de ácidos de cadeia curta que são facilmente degradados num tratamento biológico.

Como desvantagens deste sistema há o facto de o coeficiente molar de extinção do H₂O₂ a 254nm ser bastante baixo, 18,6 M⁻¹cm⁻¹, pelo que só uma fração relativamente pequena de luz é que é aproveitada, sobretudo quando os compostos orgânicos atuam como barreiras à transmissão de radiação. Isto significa que a taxa de produção dos radicais hidroxilo será menor e assim a degradação dos compostos orgânicos será também menor, quando comparada com a do sistema UV/O₃ (Andreozzi *et al.*, 1999).

No sistema UV/O₃ uma das vantagens é o elevado coeficiente de extinção de O₃ a 254 nm, que é de 3.600 M⁻¹cm⁻¹. Desta forma, a fração de luz absorvida pelo O₃ é bastante grande e até os efeitos dos filtros internos (compostos aromáticos) são menos problemáticos (Andreozzi *et al.*, 1999).

No entanto este sistema também tem os seus problemas. Por exemplo, o ozono é bastante caro porque tem de ser produzido *in situ*, sendo preciso gastar energia e sendo perigoso. Chega a ser duas vezes mais caro usar O₃ do que usar H₂O₂, por isso, só pode ser competitivo relativamente ao H₂O₂ quando, por exemplo, as águas são opacas e a fotólise do peróxido de hidrogénio é pouco eficiente (Ibanez *et al.*, 2007).

Por isso, para fazer face às desvantagens nos dois sistemas decidiu-se fundi-los. Começando com um UV/O₃ e acrescentando depois H₂O₂, isso significa poucas mudanças estruturais porque implica apenas acrescentar um sistema de dosagem de H₂O₂ (Andreozzi *et al.*, 1999). E como este sistema de UV/H₂O₂/O₃ é bastante mais eficiente do que os outros dois, acelerando a degradação dos poluentes devido à maior produção de OH^{*} (Wang & Xu, 2012), acaba por ser mais usado do que os outros dois (Ibanez *et al.*, 2007).

c) Aplicações

Relativamente ao tratamento de águas residuais industriais, estes sistemas têm aplicações conhecidas ou teóricas em indústrias que usam corantes, nomeadamente o vinilsulfonato (corante C.I. Azul Reativo 19), monoclorotriazina azo (corante C.I. vermelho reativo 120) e rodamina B. Estão neste grupo as indústrias têxteis e de ágatas (Kurbus, Slokar, & Le Marechal, 2002; Rezaee *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2012; Wang & Xu, 2012), a indústria farmacêutica (Wang & Xu, 2012), a indústria de semicondutores (Shang *et al.*, 2007), a indústria alimentar como a do tomate, e a das bebidas alcoólicas (Beltrán, Encinar, & González, 1997). Em indústrias com grande produção de emissões gasosas estes processos podem ser usados no tratamento das águas resultantes do despoeiramento húmido das mesmas (Czaplicka *et al.*, 2013). Estas águas costumam conter, entre outras coisas, compostos de arsénio, de chumbo e de zinco, cloretos e sulfatos (Czaplicka *et al.*, 2013). Além dos

compostos inorgânicos também contêm compostos orgânicos como compostos alifáticos, como fenóis e seus derivados e aromáticos, como piridina e seus derivados (Czaplicka *et al.*, 2013).

Para estudar a eficiência destes processos nos efluentes da indústria de semicondutores escolheu-se um dos compostos que os constituem, o metil metacrilato (Shang *et al.*, 2007). Para testar o tratamento de águas residuais originárias da indústria farmacêutica escolheram-se poluentes originários do processo de formulação de três antibióticos diferentes, a cefalosporina, a penicilina e o grupo das quinolonas (Akmehmet Balcioğlu & Otker, 2003). Foi igualmente estudada a remoção de diversos compostos nitroaromáticos como o ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzóico, o 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno, o 1,3-dinitrobenzeno, o 2,4-dinitrofenol, o nitrobenzeno, o 2-nitrofenol, o 3-nitrofenol, o 4-nitrofenol, o 3-nitrotolueno e o 4-nitrotolueno (García Einschlag, Carlos, & Capparelli, 2003).

Além das aplicações industriais, estes sistemas também são aplicados no tratamento de água para consumo humano para a remoção de subprodutos da desinfecção, como os trihalometanos (THM) e os ácidos haloacéticos (AHA), ou para impedir a formação de THM removendo a matéria orgânica natural da água antes da desinfecção (Amirsardari, Yu, & Willams, 2001; Chin & Bérubé, 2005; Wang *et al.*, 2006; Toor & Mohseni, 2007).

3.1.5.2. Fotocatálise com dióxido de titânio (TiO₂)

A fotocatálise é uma reação química que utiliza energia da luz e é acelerada pela ação de um catalisador. Quando o catalisador se encontra numa fase diferente da do meio de reação, o processo chama-se fotocatálise heterogénea (Rizzo, 2011).

A fotocatálise heterogénea é um dos PAO mais eficientes para o tratamento de águas residuais (Gondal *et al.*, 2012), sendo capaz de promover uma oxidação total de compostos orgânicos e inorgânicos incluindo os de origem farmacêutica (Molinari *et al.*, 2006). Este processo de degradação oxidativa baseia-se numa reação fotoquímica que ocorre na sequência da excitação de alguns semicondutores sólidos, que podem ser usados como catalisadores, suspensos na água a tratar ou imobilizados em diversos tipos de suportes, quando sobre eles incide uma radiação de comprimento de onda próximo do ultravioleta (comprimento de onda inferior a 400 nm) (Molinari *et al.*, 2006; Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009; Rizzo, 2011). A reação conduz à produção de radicais OH[•], de elevado potencial oxidativo (Meeroff *et al.*, 2012).

A história deste processo e a utilização do TiO₂ como catalisador começou com a conversão fotoeletroquímica da energia solar, passando posteriormente para a fotocatálise ambiental. Isto significa que o desenvolvimento da fotocatálise deve muito ao conhecimento acumulado durante o desenvolvimento do primeiro processo, nos anos 70 e 80, como a descoberta por Fujishima e Honda, em 1972, do efeito fotocatalítico na dissociação da água usando um elétrodo de TiO₂. A descoberta da capacidade do TiO₂ de degradar fotocataliticamente compostos orgânicos, que contribuiu para a aplicação da Fotocatálise com TiO₂ em tratamentos ambientais, ocorreu quando Frank e Bard, em 1977, examinaram a possibilidade

de utilizar TiO_2 para remover cianeto da água (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000; Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010).

A escolha do fotocatalisador é importante para se obter um tratamento eficaz e uma boa relação custo-benefício. As características mais procuradas nestes fotocatalisadores são a sua fotoactividade, a capacidade de utilizarem radiação visível e/ou próximo do UV, não serem afetados pela fotocorrosão, serem biologicamente e quimicamente inertes, não tóxicos e baratos (Rizzo, 2011). De entre os catalisadores, os semicondutores (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS) são dos mais interessantes por terem uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia e possuírem algumas das características atrás referidas (Malato *et al.*, 2009). Entre estes o que possui melhores características é o dióxido de titânio (TiO_2), sendo por isso o mais utilizado (Rizzo, 2011). É conhecido por ser barato, foto e quimicamente, não tóxico e muito foto ativo (Molinari *et al.*, 2006; Ho, Vigneswaran, & Ngo, 2010; Gondal *et al.*, 2012; Lei *et al.*, 2012).

Uma característica que também diferencia o TiO_2 dos outros fotocatalisadores é a capacidade de induzir séries de reações oxidativas e redutivas na sua superfície. Isto acontece devido à existência de um eletrão solitário na orbita exterior. Este eletrão solitário irá sair da sua posição para a banda de condução vazia quando o TiO_2 for iluminado com energia fotónica igual ou superior à sua “bandgap energy”, que deverá ser 3,0 eV (anatase) ou 3,2 eV (rutilo), dependendo da forma mineral do TiO_2 , dando início à fotocatalise. O comprimento de onda de luz que corresponde à energia fotónica necessária encontra-se entre 300 e 390 nm. A figura 10 mostra também que é possível usar luz natural para inicial o processo pois o espectro de absorção do TiO_2 intercepta o espectro solar (Malato *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010).

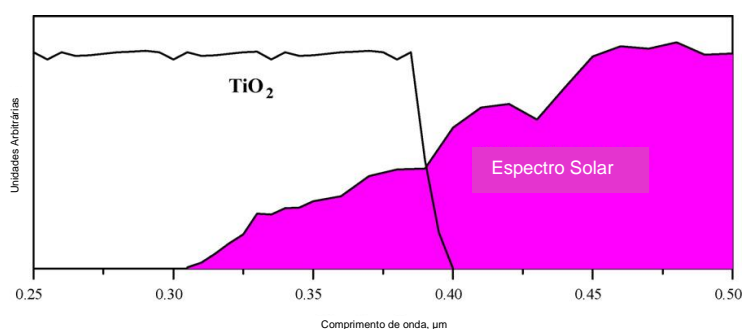


Figura 10: Representação do espectro de absorção do TiO_2 e do espectro solar (adaptado de Malato *et al.*, 2009).

Apesar das qualidades do TiO_2 , a investigação para melhorar a sua atividade fotocatalítica tem prosseguido. Foi desenvolvida uma variedade de catalisadores que respondem à luz visível e que têm demonstrado uma melhor atividade catalítica. Por outro lado, também tem sido explorada a ideia de fotocatalisadores TiO_2 dopados e fotocatalisadores compósitos. Porém, a estabilidade e a toxicidade destes novos fotocatalisadores numa solução aquosa ainda não é clara, necessitando de uma investigação mais profunda (Gondal *et al.*, 2012).

a) Funcionamento

A Fotocatálise com TiO_2 , quando este se encontra suspenso na fase aquosa, ocorre em cinco etapas principais (Lim, Yap, Srinivasan, & Fane, 2011):

- 1º. O poluente é transferido da fase aquosa para a superfície do fotocatalisador
- 2º. Adsorção do poluente ao fotocatalisador
- 3º. Reação fotocatalítica na fase adsorvida que oxida e as vezes reduz o poluente
- 4º. Dessorção dos produtos de reação da superfície do fotocatalisador
- 5º. Remoção dos produtos da região de interfase para a fase aquosa

Estas cinco etapas ocorrem no reator, mas este não é o único componente deste sistema, como pode ser observado na figura 11. No entanto, é no fotoreator que a degradação dos poluentes acontece.

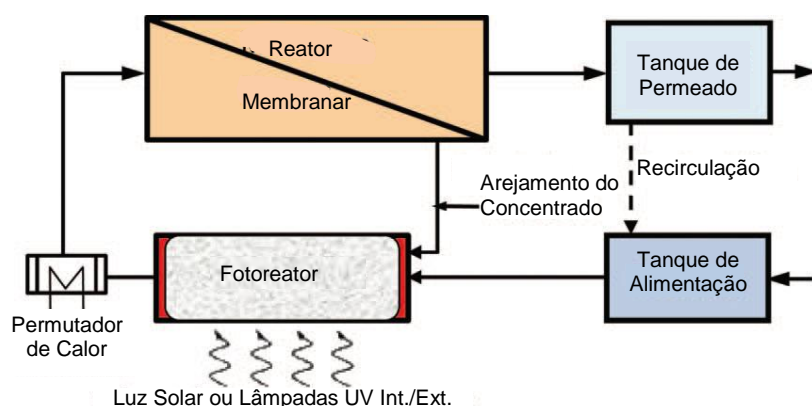


Figura 11: Estrutura conceitual de um sistema de fotocatalise em que é usado um reator de membranas para recuperar o catalisador (adaptado de Lim *et al.*, 2011).

Nas primeiras duas etapas, sendo o principal a movimentação do poluente a degradar, é de referir que a água também é adsorvida e intervém na produção de radicais hidroxilo que ocorre na terceira etapa (Lim *et al.*, 2011).

A terceira etapa começa quando TiO_2 é irradiado com luz, que tanto pode ser artificial como natural, mas sendo mais comum o uso de luz natural para poupar energia. Se a energia fotónica for igual ou maior que a “bandgap energy” do TiO_2 os eletrões fotogerados (e^-) irão passar da sua banda de valência para a banda de condução em femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), gerando “buracos” (h^+) na banda de valência. Na figura 12 está ilustrado o mecanismo do par eletrão-“buraco” tal como foi descrito anteriormente e as suas reações básicas (Madden *et al.*, 1997; Malato *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2011; Rizzo, 2011).

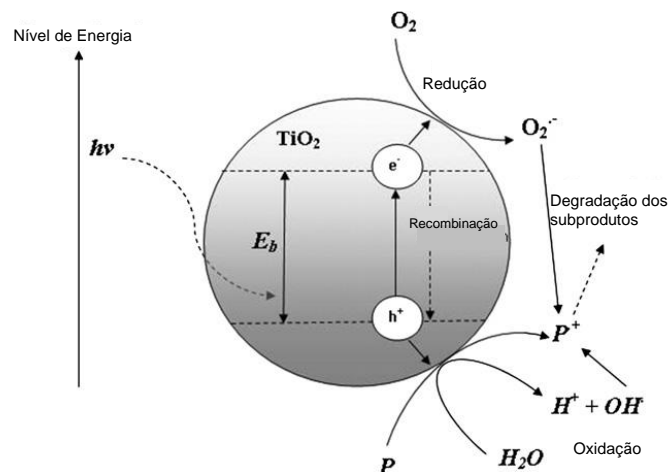


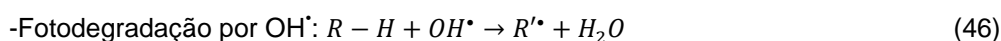
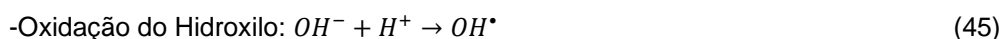
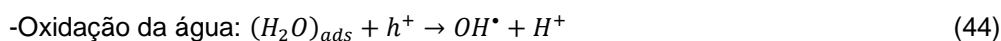
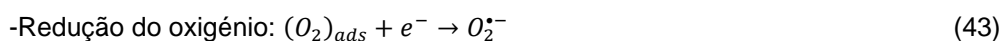
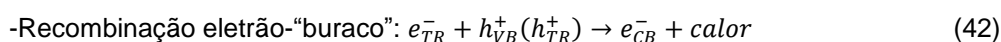
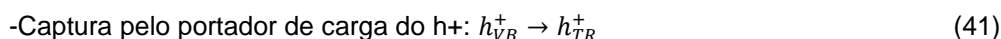
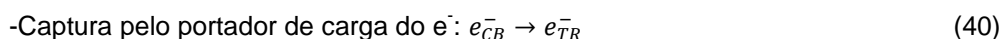
Figura 12: Esquema do mecanismo do elétron-“buraco” numa partícula de TiO_2 e na presença de um poluente (P) (adaptado de Chong *et al.*, 2010).

Os “buracos” da banda de valência são poderosos agentes oxidantes (+1,0 a +3,5 V vs. EPH dependendo do semiconductor e do pH do meio) e no caso do TiO_2 têm um potencial oxidativo de +2,6 V vs. EPH com um pH=7. Já os elétrons foto gerados têm um potencial redutivo de -0,4 V vs. EPH com um pH=7, o que lhes permite reduzir um certo número de oxidantes. Os elétrons e os “buracos” podem recombinar pouco depois de se formarem dentro do catalisador, ou migrarem até à superfície onde, se as primeiras etapas da fotocatalise não tiverem acontecido ou se eles não forem aprisionados dentro de locais defeituosos do fotocatalisador, eles recombinam-se na mesma. A consequência destas recombinações é a perda de eficiência fotónica e diminuição de produção dos radicais oxidantes. Isto significa que é importante promover o contacto entre os catalisadores e os poluentes, o que na presença de água será mais fácil pois na presença desta ocorre uma adsorção espontânea da água e do poluente (Madden *et al.*, 1997; Malato *et al.*, 2009; Lim *et al.*, 2011).

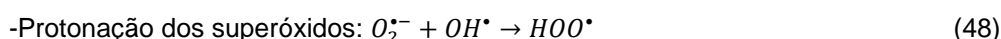
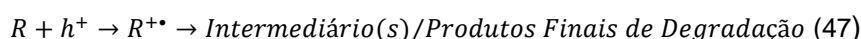
No caso normal, quando o “buraco” chega à superfície do catalisador, ele poderá atuar de três formas diferentes, oxidar diretamente uma espécie adsorvida, oxidar água ou hidróxido para produzir radicais hidroxilo, que depois irão oxidar outras espécies ou oxidar outras espécies, em solução como o ião chumbo (Pb^{2+}). Já os elétrons irão reduzir oxidantes, entre eles o oxigênio, que pode formar radicais superóxido ou hidroperóxido, os quais podem ainda sofrer uma redução sucessiva de elétrons para produzir OH^\bullet ou até certos metais aquosos que podem ser reduzidos à sua forma metálica no catalisador (Madden *et al.*, 1997).

É importante que haja reduções provocadas pelos elétrons pois já foi referido que as taxas da redução provocada pelos elétrons e a oxidação provocada pelos “buracos” estão intrinsecamente ligadas. Isto significa que as reações de oxidação e redução têm de acontecer ao mesmo tempo, se não pode haver acumulação de elétrons ou “buracos” na partícula de TiO_2 , o que aumenta a taxa de recombinação e assim diminui a fotoeficiência (Madden *et al.*, 1997).

Em resumo, as reações oxidativas e redutivas principais que ocorrem em cadeia na partícula de TiO_2 são as seguintes (Chong *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2011):



-Oxidação direta pelo “buraco”:



De referir que e_{CB}^- corresponde ao elétron na banda de condução, h_{VB}^+ corresponde ao “buraco” na banda de valência e e_{TR}^- e h_{TR}^+ representam o elétron da banda de valência e o “buraco” na banda de condução aprisionados na superfície da partícula, respetivamente (Chong *et al.*, 2010).

Nestas reações verifica-se que o O_2 e água são essenciais para a foto oxidação pois sofrem redução básica do e^- e oxidação básica do h^+ , respetivamente. Isto significa que sem estes dois compostos a degradação reduz-se a algumas moléculas orgânicas simples, como o oxalato e ácido fórmico. Estes podem ser oxidados até ao CO_2 por Oxidação eletroquímica direta, onde os elétrons são passados para um aceitador de elétrons alternativo, como os iões metálicos na solução (Malato *et al.*, 2009).

Após a descrição do funcionamento do sistema é importante referir também os parâmetros que poderão influenciar este sistema. Há sete que vale a pena mencionar: a concentração inicial do poluente, a radiação UV solar, a massa do catalisador, o pH, a temperatura, o fluxo de radiação e a concentração do oxigénio. Exemplos da influência destes fatores são, no caso da massa do catalisador, verificar-se que a mineralização aumenta com a concentração do catalisador havendo no entanto um limite para tal. Já no caso do pH, é o facto de este influenciar significativamente o TiO_2 , em termos da carga nas partículas, dos agregados que estas formam, e das posições das bandas de valência e condutância. Apesar disto a taxa de degradação fotocatalítica normalmente não é muito influenciada por valores de pH entre 4 e 10. No caso da temperatura, a ativação fotónica torna desnecessário o aquecimento e a energia de ativação é desprezável. Só acima de 80 °C e abaixo dos 0 °C é que esta situação muda. No caso do fluxo de radiação, havia a dúvida se era necessário concentrar a radiação para a fotocatalise. Quando se concentra, há o problema dos custos elevados e de sistemas destes só funcionarem com radiação solar direta. Por isso começou-se a recorrer a coletores estáticos não-concentradores. A razão para escolher estes é a elevada percentagem de fotões UV no componente difusa da radiação solar e uma baixa dependência das taxas relativamente à

intensidade da luz. Estes fatores contribuem para tornar estes sistemas bons para o tratamento da água (Malato *et al.*, 2009).

Os equipamentos para este tipo de processos têm bastante em comum com os utilizados em aplicações térmicas. Isto significa que os sistemas fotocatalíticos utilizam coletores térmicos, como refletores parabólicos, e os já referidos coletores estáticos não-concentradores. No entanto, a Fotocatálise com TiO_2 tem certas especificidades como a necessidade do material absorvente ter que ser transparente aos UV para que o fluido possa ser exposto à radiação UV solar e, visto que a temperatura em condições normais não influencia grandemente o processo, o isolamento não é uma preocupação (Malato *et al.*, 2009).

b) Vantagens e Desvantagens

A Fotocatálise com TiO_2 é um processo com diversas vantagens em relação a outros processos. O processo ocorre à temperatura ambiente e à pressão atmosférica (Malato *et al.*, 2009), permite a degradação completa de compostos orgânicos até CO_2 , tal como outros PAO (Malato *et al.*, 2009), o oxigénio necessário pode ser obtido da atmosfera (Malato *et al.*, 2009), o catalisador tem várias qualidades que promovem a utilização do processo (Malato *et al.*, 2009), o sistema evita a utilização de produtos químicos perigosos (Lim *et al.*, 2011), o pH da solução mantém-se em valores neutros (Sarria *et al.*, 2002), a energia necessária para iniciar a fotocatalise pode ser obtida do Sol dando uso à faixa espectral UV da irradiação solar (Malato *et al.*, 2009; Lim *et al.*, 2011) e o catalisador pode ser reutilizado (Sarria *et al.*, 2002).

No entanto, este processo também tem várias desvantagens. Por exemplo, a falta de modelos matemáticos simples que podem ser facilmente aplicados à conceção do reator dificultam a aplicação deste sistema à escala industrial (Meeroff *et al.*, 2012).

A receção da luz solar não é constante, pois não só está dependente das condições meteorológicas, mas também da água a tratar que pode ter uma opacidade que pode dificultar o processo. Mesmo construindo os reatores com materiais que refletem muito os raios UV, como o alumínio, também há problemas pois estes materiais têm pouca resistência aos elementos e qualquer forma dos proteger diminui a sua capacidade de refletir UVs, tornando-se num custo acrescido. Uma solução será o uso de luz artificial, que infelizmente traz um custo energético acrescentado. Outra será dopar o catalisador mais comumente usado, o TiO_2 , diminuindo a energia necessária para fazer saltar o eletrão da banda de valência para a banda de condução o que significa que este processo irá funcionar com comprimentos de onda maiores (luz visível). Isto permitirá também poupar energia com luz artificial pois a luz visível consome menos energia que a luz UV (Malato *et al.*, 2009; Lim *et al.*, 2011).

Outra desvantagem reside no facto de que quando comparada com os processos convencionais, a fotocatalise ainda é bastante cara, e só em circunstâncias particularmente favoráveis é que esta pode ser competitiva (Molinari *et al.*, 2006).

Um dos problemas práticos de usar o TiO_2 como catalisador é a recombinação eletrão/"buraco". Sem a existência de aceitadores de eletrões adequados o sistema torna-se muito ineficiente traduzindo numa limitação para a produção de água tratada. Na maior parte

das aplicações o oxigênio é escolhido para aceitador de elétrons. No entanto, o oxigênio tem outras funções, o que significa que se este for o único oxidante no sistema a foto eficiência da mineralização (produção de CO₂) poderá ser bastante baixa. Uma solução para este problema seria usar este sistema como pré-tratamento antes de lamas ativadas porque os compostos orgânicos que chegassem ao tratamento biológico já teriam sido decompostos o suficiente para serem consumidos pelos microrganismos. Todavia, assumindo que isso não é possível, há várias soluções, entre elas, o uso de oxidantes químicos, o uso de TiO₂ modificado e dopado, acoplamento do processo "Fotocatálise com TiO₂" com foto sensibilizadores e acoplamento de fotocatalise de semicondutores com outros PAOs (Malato *et al.*, 2009).

Há duas formas de utilizar o catalisador, em suspenso na solução ou fixo a uma matriz inerte (Malato *et al.*, 2009). Qualquer uma das soluções traz vantagens e desvantagens ao sistema. Na situação do catalisador em suspensão na solução (TiO₂ em pó), as vantagens são que a limitação da transferência de massa é minimizada, tornando o processo mais efetivo, e o facto de as partículas estarem suspensas permite contacto livre com a radiação UV contribuindo também para a maior eficiência do processo (Lim *et al.*, 2011; Meeroff *et al.*, 2012). Além disso também tem débitos mais elevados e a diminuição da pressão no reator é baixa (Malato *et al.*, 2009). E por último, como as partículas de TiO₂ são muito pequenas (nano partículas), a área superficial do catalisador será muito grande contribuindo para a eficiência da fotocatalise (Lei *et al.*, 2012).

O problema de usar TiO₂ em pó é a necessidade de ter de o recuperar da água tratada, normalmente por filtração (Ho *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2011; Meeroff *et al.*, 2012). Isto aumenta os custos do sistema e induz poluição secundária (Lei *et al.*, 2012). Tal problema tem como consequência a limitação das aplicações deste sistema (Lei *et al.*, 2012; Meeroff *et al.*, 2012).

Para resolver este problema decidiu-se fixar o TiO₂ de diversas formas. Lei *et al.* (2012) sugeriram fixar as nanopartículas do TiO₂ em diversos substratos, como por exemplo, vidro, placa de aço inoxidável, película de fibra de carbono, substrato do TiO₂ e polímeros. Já Lim *et al.* (2011) sugeriram usar carvão ativado (CA) como a melhor forma de suportar o TiO₂ pois as partículas de carvão ativado são maiores facilitando a recuperação do catalisador e melhorando a capacidade de adsorver poluentes e a eficiência geral do processo. Todavia o suporte utilizado para a fixação tem de ser desenhado de forma a garantir que o poluente seja conduzido à zona iluminada, garantindo simultaneamente uma boa mistura com um caudal de água elevado, sem aumentar a pressão do sistema que obrigue a gastar mais energia a bombear o que por sua vez implicaria custos operacionais mais elevados (Malato *et al.*, 2009).

Um dos maiores fatores a ter em conta é a aderência entre os substratos e as nanopartículas de TiO₂ e a melhor maneira de o obter é por ligação química (Lei *et al.*, 2012). Esta é utilizada em diversos processos de fixação nos substratos, como o método sol-gel, o tratamento térmico, a deposição de vapor químico e a deposição eletroforética (Lim *et al.*, 2011; P. Lei *et al.*, 2012). Eles estão diretamente relacionados com diversos requisitos de desempenho tais como, a durabilidade do revestimento, atividade catalítica, tempo de vida e possível incrustação do TiO₂ imobilizado (Malato *et al.*, 2009). Além disso é necessário garantir que os fotocatalisadores

sejam recicláveis em multi-ciclos (Lei *et al.*, 2012). Se for garantida elevada atividade fotocatalítica e que os poluentes se agregam à volta das partículas de TiO₂, torna-se numa excelente alternativa dentro da fotocatalise (Lei *et al.*, 2012). No entanto, qualquer um dos substratos e processos de fixação nos substratos (método sol-gel, tratamento térmico, deposição de vapor químico e deposição eletroforética) ainda não garante irradiação de luz constante e limita a transferência de massa (Lim *et al.*, 2011; Lei *et al.*, 2012). Malato *et al.* (2009) afirmaram até que não há estudos até à data que demonstrem sistemas com catalisadores fixos mais eficientes do que os sistemas convencionais sem suporte. Isto acontece porque, comparando com catalisadores não suportados, a imobilização do TiO₂ significa uma redução no desempenho. Isto tem como consequência a necessidade de um coletor solar maior para obter as mesmas eficiências tornando o sistema menos competitivo e custo-efetivo do que os sistemas convencionais (Malato *et al.*, 2009). Além disso, ainda há a questão da durabilidade dos catalisadores imobilizados num fluxo de água real, pois se for necessária substituição frequente os custos só irão aumentar (Malato *et al.*, 2009). Por isso, até que sistemas de Fotocatalise com TiO₂ imobilizado se tornem numa verdadeira alternativa aos não imobilizados é necessária mais pesquisa para ultrapassar os obstáculos ainda existentes (Lei *et al.*, 2012).

c) Aplicações

Antes de se chegar às aplicações propriamente ditas vale a pena fazer referência à versão do fotocatalisador TiO₂ que se tornou no padrão e é o mais utilizado na investigação do tratamento de águas, o Degussa P25 TiO₂ (Malato *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010). Esta distinção deve-se à sua natureza razoavelmente definida (tipicamente uma mistura anatase:rútilo 70:30, não poroso, tamanho de partícula médio 30 nm, área superficial BET 55±15 m².g⁻¹) e à atividade fotocatalítica muito superior a outros TiO₂ comerciais (Malato *et al.*, 2009). E apesar de haver outras partículas semicondutoras como o CdS ou o GaP que absorvem frações maiores do espectro solar e conseguem formar intermediários “surface-bond” quimicamente ativos, o facto de estes se degradarem ao longo de diversos ciclos catalíticos envolvidos na fotocatalise, formando produtos finais tóxicos, torna-os demasiado problemáticos (Malato *et al.*, 2009).

As aplicações da Fotocatalise do TiO₂ são diversas e variadas, indo desde a purificação do ar e conversão de energia solar até ao tratamento de águas residuais (Horikoshi, Hojo, Hidaka, & Serpone, 2004; Lei *et al.*, 2012). Neste campo o foco incide mais nos efluentes industriais, como por exemplo, no tratamento de efluentes das indústrias farmacêuticas, mais especificamente com o objetivo de fotodegradação de diversos produtos farmacêuticos como a furosemida, ranitidina (cloridrato), ofloxacina, fenazona, naproxeno, carbamazepina e ácido clofíbrico (Molinari *et al.*, 2006), no tratamento de efluentes das indústrias têxteis contendo corantes (e.g. azo corantes e laranja de metilo (neste caso com TiO₂ dopado e fixo)) (Singh & Arora, 2011; Gondal *et al.*, 2012) e no tratamento de efluentes que contém EDTA e complexos metal-EDTA (e.g., Cu-EDTA, Pb-EDTA, Zn-EDTA, Cd-EDTA, Ni-EDTA e Cr-EDTA) (Madden *et al.*, 1997). Este sistema também permite remover metais de águas contaminadas de diversas

formas, primeiro é possível retirar chumbo (na forma de complexos orgânicos intermediários) através de uma via redutora em pH neutral. Imobilizando o TiO_2 de forma a revestir placas de vidro foi possível usar o processo fotocatalítico para recolher mercúrio, chumbo, cobre e cádmio de soluções aquosas contendo metais individuais e em mistura (Meeroff *et al.*, 2012). Mesmo que não sejam efluentes industriais é importante fazer referência que este sistema também pode ser aplicado no tratamento dos lixiviados de aterros sanitários (Meeroff *et al.*, 2012) e no tratamento de água potável ou reciclagem de águas residuais (Malato *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2011).

3.1.6. Oxidação eletroquímica (OE)

Os processos eletroquímicos baseiam-se numa transferência de elétrons capaz de alterar a toxicidade de uma espécie química (Ibanez *et al.*, 2007). Sendo o elétron considerado como não poluente, isto torna estes processos muito interessantes para reabilitação de solos e tratamento de águas residuais, sobretudo se contiverem compostos orgânicos refratários. Neste capítulo será apresentada a Oxidação eletroquímica, que por vezes é considerada como fazendo parte dos PAO por produzir radicais hidroxilo.

a) Funcionamento

A Oxidação eletroquímica, tal como os outros processos eletroquímicos, baseia-se na existência de um ânodo e um cátodo. No ânodo as moléculas de água são oxidadas com formação de radicais. No cátodo produz-se hidrogénio gasoso que não participa no processo de oxidação dos poluentes (Wang & Xu, 2012). A oxidação dos poluentes pode ser indireta, por intermédio dos oxidantes apropriados (radicais hidroxilo), ou direta na superfície do eletrodo, o que acontece quando há potencial suficiente e o ânodo é de platina, apresentando atividade eletrocatalítica elevada (Leshem *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2010). Todavia este último mecanismo requer uma área superficial elevada do eletrodo e a própria reação está limitada pela transferência de massa. Assim, considera-se que a oxidação direta costuma dar só uma pequena contribuição para a eletrólise global (Bagastyo *et al.*, 2012).

A eficiência do processo está fortemente ligada ao material do eletrodo (Zhou, Dai, Lei, Chun'an, & Wang, 2005; Rizzo, 2011; Wang & Xu, 2012). E as principais características procuradas no material de eletrodo são: resistência elevada à corrosão e estabilidade física e química em potenciais positivos elevados (Shanthi, Ramanathan, & Basha, 2011).

Tendo em conta os mecanismos associados a esta técnica, há dois grandes grupos de eletrodos. Os ânodos ativos, como por exemplo, os de platina, IrO_2 e RuO_2 , são conhecidos por terem sobretensão com pouco oxigénio, não levarem normalmente à mineralização total dos poluentes, poderem ter como produtos finais polímeros e ácidos carboxílicos e alcançarem baixas eficiências de corrente. Já os ânodos não ativos, como por exemplo, os de PbO_2 , SnO_2 e diamante dopado com boro (DDB), são conhecidos por terem sobretensão com muito oxigénio, possibilitarem normalmente a total mineralização dos poluentes e alcançarem elevadas eficiências de corrente (Cañizares, Sáez, Lobato, & Rodrigo, 2004; Zhou *et al.*, 2005).

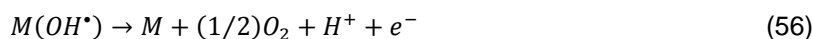
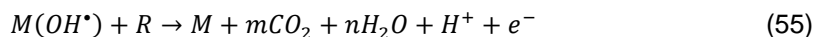
A primeira reação da Oxidação eletroquímica é igual para os dois tipos de ânodos (representados genericamente pela letra M) e diz respeito à oxidação da água com formação de radicais hidroxilo que são adsorvidos na superfície do eletrodo ($M(OH^{\bullet})$) (Zhou *et al.*, 2005; Wang & Xu, 2012):



Nos eletrodos ativos, a sua superfície interage fortemente com os radicais OH^{\bullet} , resultando na transformação em um óxido superior ou superóxido (MO), (reação 52). Assim, quando estados de oxidação mais elevados estão disponíveis para um ânodo de óxido de metal, acima do potencial padrão para a evolução de oxigênio [$E_0=1,23$ V vs eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)], os radicais hidroxilo adsorvidos podem formar oxigênio ativo quimioadsorvido. Apesar dos superóxidos serem oxidantes mais fracos que os radicais OH^{\bullet} , podem reagir com compostos orgânicos poluentes (R) sendo depois reduzidos novamente ao estado M original (reação (53)). Ao mesmo tempo existe uma reação paralela que é a evolução do oxigênio através da decomposição química do superóxido MO (reação 54) (Zhou *et al.*, 2005; Wang & Xu, 2012).



No caso dos ânodos não ativos a situação é diferente pois a superfície não proporciona sítios ativos que permitam a adsorção de compostos orgânicos do meio aquoso, funcionando só como um dissipador de elétrons para a remoção de elétrons dos poluentes. Os radicais hidroxilo têm uma interação tão fraca com a superfície do eletrodo, o que permite interação direta com compostos orgânicos possibilitando a sua oxidação total de forma a obter produtos como o CO_2 (reação 55). Nesta reação R é um composto orgânico com m átomos de carbono e 2n átomos de hidrogênio sem qualquer heteroátomo. A competir com esta reação ocorre a reação 56, que é similar à oxidação direta por O_2 , ou a reação 57 que traduz o consumo indireto de ($M(OH^{\bullet})$) através de dimerização (Zhou *et al.*, 2005; Wang & Xu, 2012).



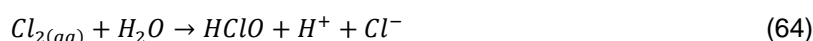
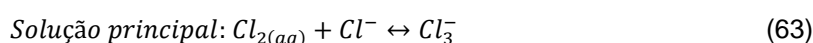
De realçar que muitos investigadores concordam com estes mecanismos, no entanto a maior parte não presta atenção à deteção de espécies ativas que são geradas na Oxidação eletroquímica. Por exemplo Wanber e Grambow (1985) descobriram que os radicais hidroxilo aparecem em ânodos de dióxido de chumbo mas em ânodos de platina aparece peróxido de

hidrogénio e não radicais hidroxilo, demonstrando que o mecanismo de Oxidação eletroquímica será mais complexo do que se pensa (Zhou *et al.*, 2005).

A presença de eletrólitos no sistema influencia substancialmente a eficiência da Oxidação eletroquímica, além do material do elétrodo. Entre estes contam-se sulfatos ou bissulfatos, carbonatos ou bicarbonatos, fosfatos e cloreto de sódio que quando empregues como eletrólitos poderão permitir a formação de espécies oxidativas fracas na oxidação anódica (reações 58 a 61) (Rizzo, 2011; Wang & Xu, 2012).



Para todos os eletrólitos é importante realçar a influência da presença do cloreto pois contribui para a possível melhoria da eficiência de degradação dos compostos orgânicos. As possíveis justificações para tal ocorrência poderão ser a produção de cloro solúvel, iões tricloreto ou hipoclorito (reações 62 a 65) ou de ácido hipoclorito resultante da reação dos radicais OH^\bullet com iões cloreto (reação 66). De referir também que a formação de espécies ativas de cloro ($Cl_{2(aq)}$, Cl_3^- , $HClO$ e ClO^-) depende do pH. Por exemplo o Cl_3^- é formado em muito baixas concentrações até pH 4, enquanto que a espécie predominante até pH perto de 3 é $Cl_{2(aq)}$. O $HClO$ forma-se no intervalo de pH entre 3 e 8 e, por último, o ClO^- forma-se a $pH > 8$. Tendo em conta que $Cl_{2(aq)}$ e $HClO$ têm potenciais padrão ($E_0 = 1,36$ V vs. EPH e $E_0 = 1,49$ V vs. EPH, respetivamente) superiores ao do ClO^- ($E_0 = 0,89$ V vs. EPH) isso significa que a oxidação de compostos orgânicos mediada por estas espécies deverá ser mais rápida em meio ácido do que em meio alcalino (Wang & Xu, 2012).



A importância dada à influência do material do elétrodo e à presença de eletrólitos no sistema sobre a eficiência do processo faz todo o sentido. Mas há outras condições que, apesar de serem menos importantes, vale a pena serem consideradas. Entre elas encontra-se a corrente aplicada, a natureza da matriz contaminante/água, a concentração inicial dos poluentes e o pH da solução (Rizzo, 2011). O pH, em particular, pode influenciar a escolha do material do elétrodo porque nem todos suportam diferentes valores de pH. Exemplo disto são os elétrodos que resultam de combinações como o TiO_2/RuO_2 indicadas para um meio alcalino e como $IrO_2-Ta_2O_5$ que apresentam maior tempo de vida em meio ácido. Este tipo de elétrodos faz

parte de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), que foram descobertos por Beer nos anos 70 e são caracterizados por terem uma resistência elevada à corrosão e estabilidade física e química em potenciais positivos elevados. Esta designação aplica-se a uma classe de elétrodos de óxidos preparados termicamente onde o substrato de titânio é coberto por óxidos metálicos e que tem como exemplos TiO_2 , IrO_2 , RuO_2 e Ta_2O_5 (Shanthi *et al.*, 2011). Além deste tipo de ânodos pode ser usado outro material de elétrodo aplicável a quase todas as águas residuais (Cañizares *et al.*, 2006). Ele é conhecido como diamante dopado com boro e é um diamante condutor (Cañizares *et al.*, 2006). Este elétrodo pode ser usado em quase todo o tipo de efluentes devido à sua grande estabilidade química e eletroquímica que conduz a maior tempo de vida médio deste material (Cañizares *et al.*, 2006; García-Morales, Roa-Morales, Barrera-Díaz, Bilyeu, & Rodrigo, 2013). Além disso, ele permite obter elevadas eficiências de corrente no tratamento de compostos orgânicos levando à sua quase completa mineralização (Cañizares *et al.*, 2006). Mais ainda, estes elétrodos possuem uma ampla janela de potencial de trabalho, baixa corrente voltamétrica de fundo, estabilidade em meio aquoso, e têm uma sobretensão de oxigênio extrema (>3 V) antes do O_2 se formar (Voglar & Lestan, 2010; García-Morales *et al.*, 2013).

A Figura 13 apresenta de forma resumida e estruturada, para melhor compreensão, os mecanismos de oxidação associados a ânodos não ativos e a ânodos ativos (dentro da linha tracejada).

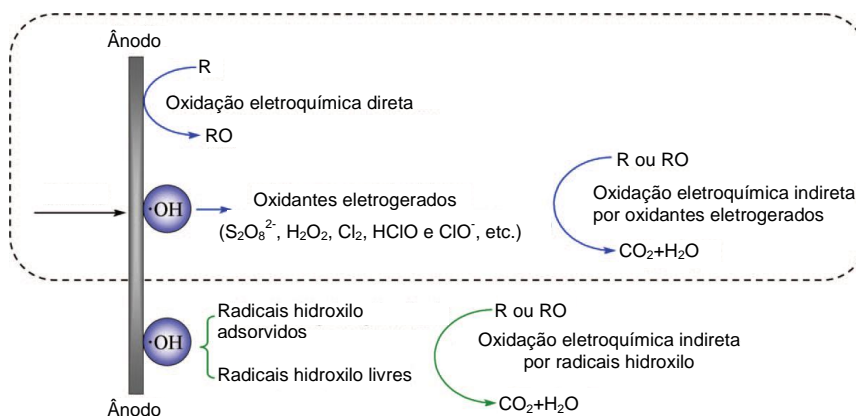


Figura 13: Mecanismos de oxidação de poluentes orgânicos num ânodo activo (dentro da linha tracejada) e num ânodo não activo (adaptado de Wang & Xu, 2012).

Nas figuras 14 e 15 são apresentados dois exemplos da estrutura possível de um tratamento baseado em Oxidação eletroquímica.

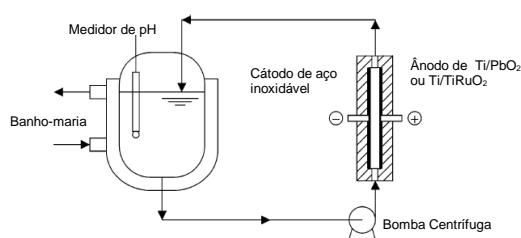


Figura 14: Esquema de uma célula eletroquímica (adaptado de Panizza & Cerisola, 2004).

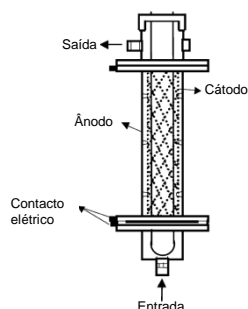


Figura 15: Diagrama de um reator eletroquímico (adaptado de Fukunaga, Guimarães, & Bertazzoli, 2008).

b) Vantagens e desvantagens

As principais vantagens da Oxidação Eletroquímica são: a versatilidade (Bagastyo *et al.*, 2012; Mountassir, Benyaich, Rezrazi, Berçot, & Gebrati, 2012; Qu *et al.*, 2012); a simplicidade de operação (Yang, Wang, & Jia, 2009; Liu *et al.*, 2010; Voglar & Lestan, 2010; Qu *et al.*, 2012); a produção de oxidantes *in situ* (Qu *et al.*, 2012); a receptividade à automação (Zhou & He, 2007; Shanthi *et al.*, 2011; Mountassir *et al.*, 2012; Qu *et al.*, 2012); ser ambientalmente benigna (Zhou & He, 2007; Liu *et al.*, 2010; Mountassir *et al.*, 2012; Qu *et al.*, 2012); o tamanho compacto do equipamento (Voglar & Lestan, 2010); a elevada eficiência energética e de oxidação, dependendo da escolha do material do elétrodo (Zhou & He, 2007; Liu *et al.*, 2010; Shanthi *et al.*, 2011; Mountassir *et al.*, 2012); os baixos custos operacionais e de capital (Voglar & Lestan, 2010; Shanthi *et al.*, 2011); a segurança, porque é operada em condições moderadas (Mountassir *et al.*, 2012); a capacidade de degradação total sem a produção de lamas sólidas (Shanthi *et al.*, 2011); e a capacidade de operar a temperaturas e pressões baixas sem a necessidade de adicionar outros reagentes (Yang *et al.*, 2009).

Apesar das diversas vantagens, este processo também tem as suas desvantagens, isto é, custos elevados, em comparação com tratamentos biológicos (Yang *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010), e baixa eficiência de corrente. A razão principal reside na baixa transferência de massa do contaminante da água para a superfície do elétrodo (Yang *et al.*, 2009). Isto implica que esta técnica também terá um consumo energético maior do que, por exemplo, tratamentos convencionais como o tratamento biológico (Yang *et al.*, 2009). Os custos operacionais e de capital são normalmente baixos mas dependem do custo do material do elétrodo e da necessidade ou não de adicionar eletrólito ao meio.

c) Aplicações

A Oxidação eletroquímica é aplicada em diversas situações diferentes, como por exemplo, no tratamento de diversas águas residuais (Panizza & Cerisola, 2004), no tratamento do concentrado da osmose inversa (Bagastyo *et al.*, 2012), no tratamento de lixiviados de aterros sanitários (Panizza & Cerisola, 2004) e, indiretamente, na recuperação de solos (Voglar & Lestan, 2010).

Todavia, a incidência principal é no tratamento de águas residuais industriais, tendo esta tecnologia sido aplicada em diversos casos. Entre elas está o tratamento de efluentes da indústria do azeite (Panizza & Cerisola, 2004) e também de outras indústrias alimentares (Barrera-Díaz *et al.*, 2006), para além do tratamento de efluentes da indústria do papel (Qu *et al.*, 2012). No entanto, onde este tipo de processos tem tido maior aplicabilidade é no tratamento de efluentes das indústrias têxteis e de curtumes (Panizza & Cerisola, 2004; Leshem *et al.*, 2006). A razão para esta situação é que nos efluentes das duas indústrias existem concentrações razoáveis de iões cloreto que, particularmente no caso do efluente dos curtumes, origina uma boa condutividade (Panizza & Cerisola, 2004; Leshem *et al.*, 2006). Isto significa que, para além da oxidação por radicais hidroxilo, os compostos orgânicos existentes nestas águas também sofrerão oxidação por eletrólise indireta via a eletrogeração do cloro ativo (Panizza & Cerisola, 2004; Leshem *et al.*, 2006). Esta combinação permite certamente uma eficiência superior para este sistema.

Além dos estudos já efetuados com efluentes em geral também foi estudada a remoção de compostos específicos. Exemplos são a remoção de: formaldeído utilizando um ânodo $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (Fukunaga *et al.*, 2008) ou um elétrodo TiO_2 Pd-modificado (Yi, Niu, & Yu, 2011); de hidrazina e glucose utilizando um elétrodo TiO_2 Pd-modificado (Yi *et al.*, 2011); de corantes como o laranja de metilo, vermelho Congo e negro de eriocromo T utilizando elétrodos de diamante condutivo (Cañizares *et al.*, 2006); de vermelho reativo brilhante X-3B utilizando elétrodos de nanotubos de carbono de escorrência (Yang *et al.*, 2009); e de ácidos carboxílicos, como o ácido fórmico, o ácido oxálico e o ácido maleico, utilizando elétrodos de diamante de película fina (Cañizares, García-Gómez, Lobato, & Rodrigo, 2003). Além destes também o fenol, a hidroquinona e o 1,2,4-tri-hidroxibenzeno podem ser removidos num sistema que utiliza um elétrodo de diamante dopado com boro (Cañizares *et al.*, 2004). Por fim há que referir que por vezes o objetivo dos estudos é testar novos elétrodos e não exatamente a capacidade de remoção de um certo composto. Um exemplo foi a utilização do fenol para testar as capacidades de um ânodo de dióxido de chumbo modificado para uma vida mais longa (Zhou *et al.*, 2005).

3.2. Processos Físicos

3.2.1. Ultrassons (US)

As tecnologias avançadas de oxidação têm uma grande importância na remediação ambiental, e dentro destes uma área em particular tem sofrido um desenvolvimento acelerado. É o caso do uso da cavitação, que resulta da aplicação de US para destruir ou acelerar a destruição de contaminantes nas águas. E apesar dos desenvolvimentos nos últimos anos, já passaram muitas décadas desde que Richards e Loomis (1927) usaram pela primeira vez os Ultrassons para produzir cavitação e assim desgaseificar a água e acelerar as reações químicas (Adewuyi, 2005; Mahamuni & Adewuyi, 2010).

A utilização de Ultrassons no tratamento de efluentes tem três categorias principais: o uso de cavitação sozinha como uma fonte de energia limpa; o uso da cavitação para melhorar outros tratamentos; e o uso de cavitação de forma reduzir a utilização de químicos nos tratamentos convencionais (Adewuyi, 2005).

a) Funcionamento

A Sonólise ou US promove a destruição de compostos orgânicos, quer sejam tóxicos ou refratários, diretamente por pirólise ou indiretamente por formação de radicais livres resultantes de termólise de moléculas de água (Fu, Suri, Chimchirian, Helmig, & Constable, 2007). Mahamuni & Adewuyi, (2010) referem que não existe termólise da água mas sim também pirólise. De qualquer forma, estes mecanismos ocorrem por causa de um processo chamado cavitação. Esta ocorre quando as ondas sonoras passam pelo líquido, levando à formação de pressões acústicas oscilantes que conduzem à criação de cavidades feitas de vapor e gases. Estas cavidades ou bolhas depois de formadas, crescem e colapsam de forma implosiva como pode ser observado na figura 16 (Rizzo, 2011; Wang & Xu, 2012).

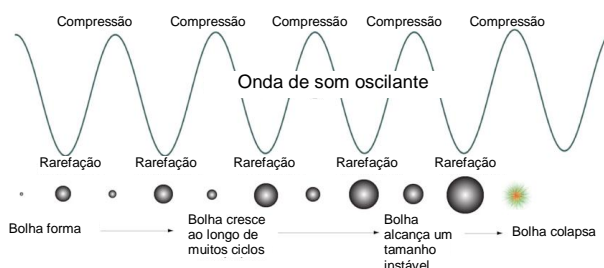
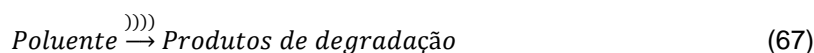


Figura 16: Representação gráfica das etapas da vida de uma bolha durante vários ciclos acústicos. A bolha oscila em fase com a onda sonora aplicada, contraindo entre a compressão e a expansão, durante as rarefações (adaptado de Leong, Ashokkumar, & Kentish, 2011).

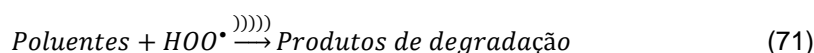
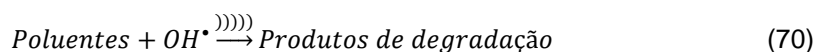
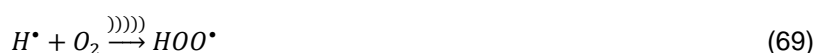
Dentro das bolhas em colapso, os gases e o vapor são comprimidos formando um ponto quente localizado de curta duração. Ai são geradas temperaturas que podem alcançar 5.200 K e pressões superiores a 1.000 atm. Mesmo na região de interface entre a superfície da bolha e o líquido as temperaturas podem alcançar 1.900 K. A esta teoria dá-se o nome de teoria do ponto quente e neste momento é a mais aceite para explicar as reações sonoquímicas no

domínio ambiental (Fu *et al.*, 2007; Mahamuni & Adewuyi, 2010; Golash & Gogate, 2012; Wang & Xu, 2012).

Tendo em conta que compostos orgânicos podem difundir para dentro das cavidades a partir da solução principal, a oxidação direta por pirólise deverá ocorrer devido às elevadas temperaturas, quer dentro da bolha quer na zona de interface, de acordo com a reação 67 (Fu *et al.*, 2007; Golash & Gogate, 2012; Wang & Xu, 2012).



Pela mesma razão água é decomposta produzindo radicais que irão oxidar compostos orgânicos que estejam no interface, ou no líquido perto do interface, dependendo da sua natureza (reações 68 a 71) (Fu *et al.*, 2007; Golash & Gogate, 2012; Wang & Xu, 2012).



As reações apresentadas podem ser consideradas como sendo as principais deste sistema, no entanto podem existir mais. Na figura 17, apresenta-se uma sinopse de tudo o que acontece dentro e à volta das bolhas.

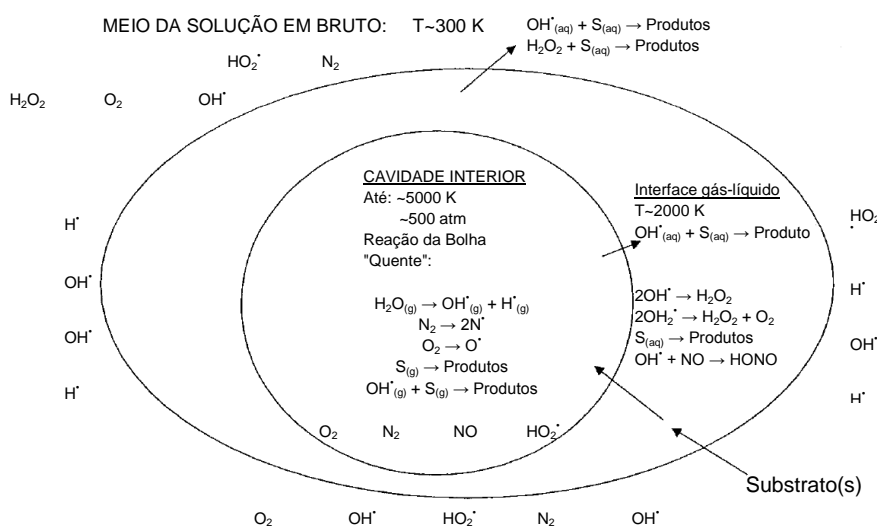


Figura 17: Resumo do processo de cavitação nas três zonas de reação (adaptado de Adewuyi, 2001).

Há diversos fatores que podem influenciar este processo, e entre eles contam-se a geometria do reator, o tipo e natureza do contaminante, a temperatura do efluente, a matriz da água e a

frequência e intensidade dos Ultrassons (Rizzo, 2011). As frequências associadas aos Ultrassons vão normalmente de 20 a 1.000 kHz (Leong *et al.*, 2011; Rizzo, 2011). Quando a frequência é 20 kHz, as bolhas geradas são relativamente grandes e do seu colapso resultam ondas de choque fortes que podem ser úteis em aplicações de cisalhamento mecânico, tais como a emulsificação (Leong *et al.*, 2011). Operando a baixas frequências, efeitos físicos como turbulência, cisalhamento, transmissão de acústica e pontos quentes são dominantes, sendo esperada a obtenção de resultados benéficos especialmente em processos híbridos com outros PAO como os de oxidação com H₂O₂ e OF (Golash & Gogate, 2012). Entre 100 e 1.000 kHz de frequência as bolhas geradas são mais pequenas, no entanto o seu colapso induz um maior aumento da temperatura, que pode ser mais útil na Sonólise (Leong *et al.*, 2011). Todavia a estas frequências também há problemas, porque operar reatores desta forma, pode não ser possível (pelo menos a 500 kHz) (Golash & Gogate, 2012). Isto deve-se a problemas de estabilidade com os transdutores usados na transmissão dos Ultrassons e com o facto das necessidades energéticas serem maiores do que para baixas frequências, o que pode tornar a operação global economicamente inviável (Golash & Gogate, 2012). Por fim, acima de 1 MHz os efeitos cavitacionais são muito mais fracos. No entanto, há algumas aplicações nestas frequências como a limpeza suave de peças eletrônicas e a nebulização de líquidos para criar sprays finos (Leong *et al.*, 2011).

A figura 18 apresenta uma estrutura possível de equipamentos para tratamento com US.

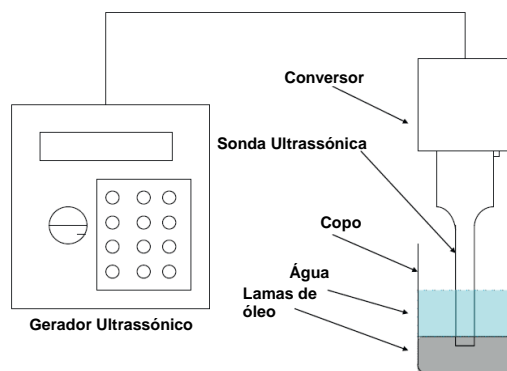


Figura 18: Estrutura de um sistema ultrassônico (adaptado de Zhang, Li, Thring, Hu, & Song, 2012).

b) Vantagens e Desvantagens

As vantagens principais deste processo são: não necessitar da adição de oxidantes ou catalisadores; não gerar fluxos de resíduos adicionais; e, tal como outros PAO (Processos avançados de oxidação), não ser afetado pela toxicidade e baixa biodegradabilidade dos compostos tóxicos (Fu *et al.*, 2007). Além disso, está provado sem dúvida alguma que os Ultrassons podem ser usados no tratamento de qualquer água residual (Mahamuni & Adewuyi, 2010).

As principais desvantagens estão relacionadas com a ineficiente conversão energética na produção da cavitação e com as possíveis dificuldades em passar da escala laboratorial para a

escala industrial (Mahamuni & Adewuyi, 2010). Além disso, tem de se contar com um longo tempo de reação (Wang *et al.*, 2007). Estes problemas poderão ser a razão de ainda não terem sido reportadas na literatura instalações industriais de Ultrassons para tratamento de águas residuais (Mahamuni & Adewuyi, 2010). Para se contrariar estas dificuldades têm-se testado diversos tratamentos híbridos, ou seja, juntar a Sonólise com outros processos avançados de oxidação, como por exemplo a Oxidação de Fenton (Mahamuni & Adewuyi, 2010). Este tipo de soluções também pode ajudar a ultrapassar outra desvantagem dos Ultrassons que é a dos custos, relacionados com as densidades energéticas usadas que são muito elevadas. Por este motivo os tratamentos híbridos são economicamente mais atraentes do que o uso simples de Sonólise (Mahamuni & Adewuyi, 2010). Além dos sistemas híbridos há outra hipótese, que é a utilização de sonocatalisadores como, o TiO_2 em pó, conhecido por propriedades catalíticas e químicas estáveis e únicas (Wang *et al.*, 2007).

Outro problema é o facto da Sonólise ser bastante complicada porque a natureza ou as propriedades físico-químicas do solvente, do soluto ou do gás na bolha têm um efeito dramático no colapso cavitacional. Por exemplo, se o solvente tiver uma elevada pressão de vapor, baixa viscosidade e baixa tensão superficial, as cavidades são formadas mais rapidamente. Porém a intensidade da cavitação é beneficiada se as características do solvente forem exatamente as opostas (Adewuyi, 2001).

c) Aplicações

As aplicações dos Ultrassons são muitas e variadas, como por exemplo, para promoção da rutura celular, cristalização, atomização, desgaseificação, polimerização, emulsificação, nanotecnologia, reações químicas diversas, conservação de alimentos, administração de medicamentos, limpeza, perfuração, corte, solda, medições de fluxo, deteção de falhas, imagem por Ultrassons, deteção por sonar e tratamento de águas residuais. Este último é o mais importante no contexto deste trabalho, e apesar de já ter sido dito que este processo é capaz de tratar qualquer tipo de águas residuais, também se chamou a atenção para o facto de na literatura não se terem encontrado referências a instalações industriais de US para tratamento de águas residuais (Mahamuni & Adewuyi, 2010).

A aplicação dos Ultrassons no tratamento de efluentes industriais, como os da indústria do papel (Eskelinen *et al.*, 2010), ocorre através de processos híbridos com outros PAOs. Neste caso a situação é diferente porque assim poderão ser aplicados US nas mesmas situações que certos processos avançados de oxidação, como a OF, e em substituição da luz nos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV . A aplicação dos Ultrassons na remoção de certos compostos de águas já foi testada em laboratório. Exemplos destes compostos são: carbofurano (Ma *et al.*, 2010); diclorvos (Golash & Gogate, 2012); o azo corante vermelho ácido B, com o auxílio de sonocatalisadores (TiO_2 nanométrico) (Wang *et al.*, 2007) e fenol (Lesko, Colussi, & Hoffmann, 2006). Os Ultrassons foram também testados na remoção de certos tipos de compostos como os estrogénios, onde se inclui 17β -estradiol, 17α -estradiol, etinilestradiol, estrona, equilina, gestodeno, levonorgestrel e norgestrel (Fu *et al.*, 2007), compostos aromáticos,

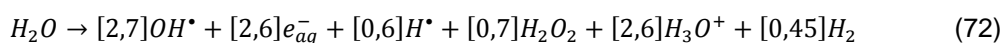
hidrocarbonetos alifáticos clorados, explosivos, herbicidas e pesticidas, corantes orgânicos, poluentes gasosos orgânicos e inorgânicos, compostos orgânicos de enxofre, compostos oxigenados e álcoois e surfactantes (Adewuyi, 2001).

3.2.2. Feixes de Eletrões (FE)

A tecnologia de radiação, como um processo avançado de oxidação, tem chamado muito a atenção, principalmente como um processo capaz de degradar compostos orgânicos perigosos em águas residuais industriais (Wang *et al.*, 2006). Diversos processos utilizam este tipo de tecnologia com feixes de raios gama tendo como fonte, normalmente, Cobalto-60 ou Césio-137 e FE recorrendo a um acelerador de eletrões (Wang & Xu, 2012). Estes utilizam a força dos radicais OH[•] formados por radiólise da água e que causam sequências de reações capazes de decompor os compostos até se tornarem substâncias mais simples e menos perigosas, dependendo da quantidade de radiação emitida (Vahdat *et al.*, 2010; Han, Kyu Kim, Kim, Seung Choi, & Young Jeong, 2012; Tae-Hun Kim *et al.*, 2012). Relativamente ao FE, este tipo de processo não foi desenvolvido inicialmente com este tipo de objetivos, sendo utilizado em muitas outras etapas da atividade industrial (Han *et al.*, 2012). Porém a sua capacidade de decomposição de compostos orgânicos, aliada a restrições cada vez maiores da qualidade dos efluentes e por poder ser utilizado como pré tratamento de tratamentos biológicos, faz com que seja cada vez mais considerado para tratamento de águas residuais (Park, Hwang, Kim, Lee, & Kim, 2009; Han *et al.*, 2012).

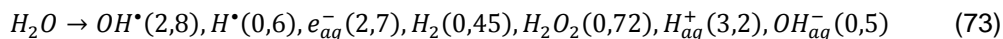
a) Funcionamento

O processo do FE começa quando a água a tratar é irradiada com uma certa dose de radiação (Petrovic, Gehringer, Eschweiler, & Barceló, 2007). A energia destes eletrões, altamente energéticos, é depositada nas moléculas de água resultando na formação de várias espécies de radicais livres, como por exemplo, OH[•], H[•], e_(aq)⁻, H₂O₂, H₂, etc. (Martin *et al.*, 2005; Petrovic *et al.*, 2007; Wang & Xu, 2012). A isto se chama radiólise da água que recorre às interações de Coulomb entre os eletrões acelerados e moléculas de água (estas interações também funcionam com outras moléculas ou átomos) (Martin *et al.*, 2005). Entre estas interações e a produção de radicais livres passa normalmente cerca de 10⁻⁷ s (Vahdat *et al.*, 2010). Em condições normais, a radiação não tem um efeito direto nos compostos orgânicos ou microrganismos contidos na água, o que significa que a degradação e a desinfecção irão ocorrer indiretamente recorrendo às espécies de radicais livres (Petrovic *et al.*, 2007). Esta produção de radicais livres e até outros iões e moléculas pode ser descrita pela reação 72 (Kwon *et al.*, 2012):



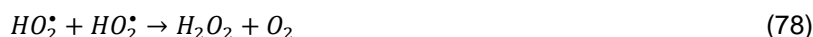
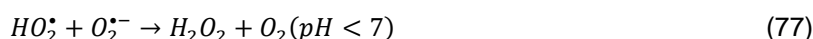
Onde os valores numéricos dentro de [], são valores G, ou seja, dizem respeito ao rendimento de cada espécie por 100 eV de dose absorvida (Kwon *et al.*, 2012).

Esta não é a única reação que representa a produção de espécies na radiólise da água. Wang & Xu (2012) têm uma versão ligeiramente diferente apresentada como reação 73 em que os valores dentro de () têm o mesmo significado dos valores dentro de [] na reação 72.

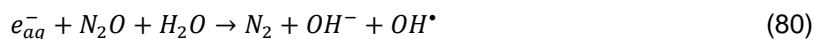


A diferença pode ter a ver com o facto de que em Wang & Xu (2012) a produção de espécies é feita em soluções aquosas diluídas e num intervalo de pH entre 6 e 8,5 e em Kwon *et al.* (2012) não há grande referência às condições operacionais utilizadas.

A produção de espécies de radicais livres leva à ocorrência de inúmeras reações que, todavia, dependem das condições existentes. Quando há ar, os radicais redutivos, H^\bullet e $e_{(aq)}^-$ são convertidos em radicais peróxilo (HO_2^\bullet) (reações 74 e 75) (Wang & Xu, 2012; Homlok, Takács, & Wojnárovits, 2013). Os radicais peróxilo e a sua base conjugada existem num equilíbrio dependente do pH (reação 76) (Wang & Xu, 2012). Na ausência de iões metálicos, estes radicais têm uma reatividade muito baixa com muitos compostos orgânicos, por isso a sua transformação em H_2O_2 e O_2 a $pH < 8$ é de grande importância (reações 77 a 79) (Wang & Xu, 2012).



No caso de se querer aumentar a eficiência de oxidação do sistema, utiliza-se o óxido nitroso que permite reações só com o radical hidroxilo. Isto acontece porque uma solução saturada de óxido nitroso converte quantitativamente H^\bullet e $e_{(aq)}^-$ em OH^\bullet (reações 80 e 81) (Wang & Xu, 2012).



Nestas condições admite-se que as eficiências de remoção de compostos orgânicos aumentem (Wang & Xu, 2012).

Na situação em que as taxas de dosagem da radiação são maiores, a probabilidade de acontecerem reações de recombinação radical-radical aumenta. Estas reações dizem respeito à reação dos radicais hidroxilo com OH^\bullet , H^\bullet e $e_{(aq)}^-$ produzindo iões negativos OH^- , H_2O e H_2O_2 (reações 82 a 84). No entanto, as espécies redutivas também podem sofrer reações de

recombinação (reações 85 a 87). Isto leva a uma diminuição da eficiência da degradação dos compostos orgânicos porque a concentração de radicais hidroxilo diminui (Wang & Xu, 2012).



Em relação à eficácia de funcionamento do FE, já foi demonstrado que este é capaz de remover 90 % da maior parte de compostos orgânicos de um efluente industrial com uma dose de radiação de 20 kGy (gray (Gy) é uma unidade de medida da dose de radiação absorvida) (Kim, Lee, & Lee, 2007).

A figura 19 apresenta um exemplo de como poderá ser a estrutura do tratamento com feixes de elétrons.

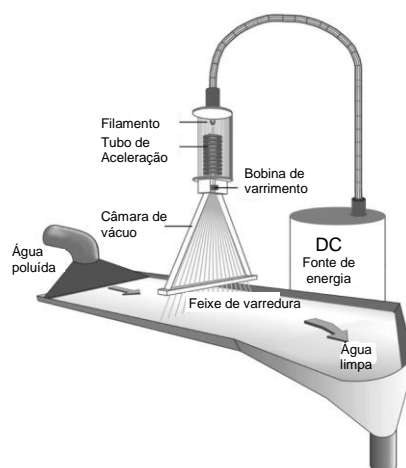


Figura 19: Esquema do tratamento de água com FE (adaptado de Petrovic *et al.*, 2007).

b) Vantagens e Desvantagens

As grandes vantagens associadas a este processo são: a simplicidade (Petrovic *et al.*, 2007); a eficácia (Martin *et al.*, 2005; Petrovic *et al.*, 2007); não haver necessidade de adicionar químicos (Park *et al.*, 2009); não haver produção de materiais residuais (Park *et al.*, 2009) e na generalidade não ser afetado pela matriz da água (Han *et al.*, 2012).

As desvantagens principais deste processo são a necessidade de proteção dispendiosa e os custos associados elevados (por exemplo custos energéticos e custos de manutenção) (Martin *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2007). A solução normalmente passa por combinar este processo com outros, como por exemplo o tratamento biológico (Han *et al.*, 2012). Isto porque a dose de radiação será menor e os custos energéticos também visto não ser necessário decompor totalmente os compostos poluentes (Han *et al.*, 2012).

c) Aplicações

As aplicações deste processo ainda não são muitas, em termos de tratamento de águas residuais industriais, estando, na maior parte dos casos, em fase de pesquisa. Há estudos sobre a possibilidade de tratar, com este processo, efluentes da indústria têxtil (Vahdat *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2012), efluentes da indústria petrolífera que contenham benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e fenol (Duarte *et al.*, 2004; Mohd Nasir, Teo Ming, Ahmadun, & Sobri, 2010) e efluentes da indústria do papel (Mohd Nasir *et al.*, 2010). No que respeita à indústria do papel, o FE já terá sido aplicado na Coreia (Shin *et al.*, 2002). Há igualmente estudos sobre a remoção de certos compostos por Feixe de eletrões. Como por exemplo: do tiocianato que é usado em diversos processos industriais como a fabricação de coque, separação de metais, produção de tiouréia e foto acabamento (Zhu, Huang, Hu, Yang, & Wu, 2010); de diversos corantes, entre eles dois com estrutura azo (azul direto 4GL e amarelo reativo 3RF) e dois com estrutura antraquinona (verde direto 5GLL e azul reativo RB19) (Abdou, Hakeim, Mahmoud, & El-naggar, 2011); de outros corantes como vermelho reativo KE-3B e de azul reativo XBR, que foram irradiados na presença de H₂O₂ (Wang *et al.*, 2006) e preto direto 22 (Vahdat *et al.*, 2010); de iopromida que é um agente farmacêutico usado em hospitais (Kwon *et al.*, 2012) e de surfactantes multi-classe como os alquilfenóis etoxilados e seus produtos de biotransformação, sulfonatos lineares de alquilbenzeno, sulfatos alquílicos, sulfatos alquiléteres, coco amidas dietanol, etoxilados de álcool e glicóis de polietileno, além dos etoxilatos de nonilfenol com cadeia etoxi mais longa (Petrovic *et al.*, 2007). Os exemplos de compostos não param por aqui pois também se testou a degradação com FE de dois antibióticos, sulfametoxazol e clortetraciclina (Kim *et al.*, 2012) e de dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados existentes em gases de combustão de um incinerador de resíduos sólidos urbanos (Hirota *et al.*, 2003).

Além do tratamento de efluentes industriais, também já foram feitos estudos sobre a aplicação deste processo no tratamento de águas residuais urbanas, quer para a degradação de compostos quer para desinfecção (Petrovic *et al.*, 2007; Han *et al.*, 2012), e de águas lixiviantes de um aterro sanitário (Mohd Nasir *et al.*, 2010).

Fora do tratamento de águas, o FE também tem aplicações no tratamento de gases de combustão (Hirota *et al.*, 2003) e no processamento industrial de produtos de polímero como cabos (Kim *et al.*, 2007).

3.3. Combinação de diversas técnicas

As combinações mais conhecidas envolvem diversas técnicas avançadas de tratamento e tratamento biológico. Nestas situações as técnicas avançadas servem como pré-tratamento, decompondo os compostos tóxicos e refratários em intermediários mais biodegradáveis e diminuindo a concentração dos poluentes, o que também pode ser um problema para o normal funcionamento do tratamento biológico (Mantzavinos *et al.*, 1999; Mohd Nasir *et al.*, 2010). A principal vantagem destas combinações reside nos custos associados que seriam menores porque o tempo de retenção seria menor, o que significa que o equipamento poderá ser mais

pequeno, e a quantidade necessária de reagentes, se a técnica assim o exigir, seria menor. No entanto, cada caso é um caso e a aplicação deste tipo de combinações dependerá bastante das características do efluente (Collado *et al.*, 2012). Exemplos de processos avançados utilizados neste tipo de combinações com tratamento biológico são: Feixe de elétrons; Oxidação em fase líquida; Oxidação de Fenton; Oxidação eletroquímica; etc..

Há também combinações de vários processos avançados, especificamente criadas para operar com os tratamentos biológicos. Exemplos disso são a integração da Oxidação em fase líquida e da Nanofiltração. A Nanofiltração é uma filtração por membranas que usa pressão para obrigar a água a passar pelos orifícios da membrana, ficando retidos os compostos maiores e passando os mais pequenos. É esta característica que levou à combinação com a Oxidação em fase líquida, pois nem todos os compostos degradam à mesma velocidade sendo possível que compostos que podem prejudicar o tratamento biológico alcancem este. É aqui que a Nanofiltração entra em jogo porque permite separar os compostos maiores, que costumam ser mais refratários, e que por isso são recirculados de novo para a OL, dos compostos mais pequenos que já deverão ser biodegradáveis e por isso encaminhados para o reator biológico (Hellenbrand, Mantzavinos, Metcalfe, & Livingston, 1997).

Uma razão muito comum para se desenvolverem tratamentos híbridos é a necessidade de aumentar a eficiência das técnicas avançadas. No caso das técnicas apresentadas isso normalmente significa o aumento da produção de radicais hidroxilo. Há diversos exemplos, como a adição dos Ultrassons a outras técnicas, como a Oxidação de Fenton, Eletro-Fenton, UV/H₂O₂ e UV/O₃. O que os Ultrassons fazem é fornecer energia ao sistema, podendo degradar os compostos por cavitação diretamente ou produzindo radicais hidroxilo ao decompor a água. Mas também podem interagir com os reagentes já existentes como o H₂O₂, o O₃ e os iões ferrosos ou férricos, acelerando as reações características destes e produzindo mais radicais hidroxilo. No caso de técnicas com UV, os US chegam a substituir esta radiação. No caso do Feixe de elétrons, poderá adicionar-se óxido nitroso, H₂O₂ ou O₃ para aumentar a eficiência da produção de radicais hidroxilo, porque assim fornecem-se novas moléculas para serem irradiadas (Wang *et al.*, 2006; Abdou *et al.*, 2011; Kwon *et al.*, 2012; Wang & Xu, 2012).

4. Discussão

A variedade de soluções para o tratamento encontradas é bastante elevada, cada uma com as suas vantagens e desvantagens, com aplicações iguais em muitos casos mas também algumas específicas. Para se poder comparar melhor as diversas soluções construiu-se um organigrama (figura 20) e as tabelas 3, 4 e 5 que apresentam as diversas técnicas, as suas aplicações e as suas eficiências.

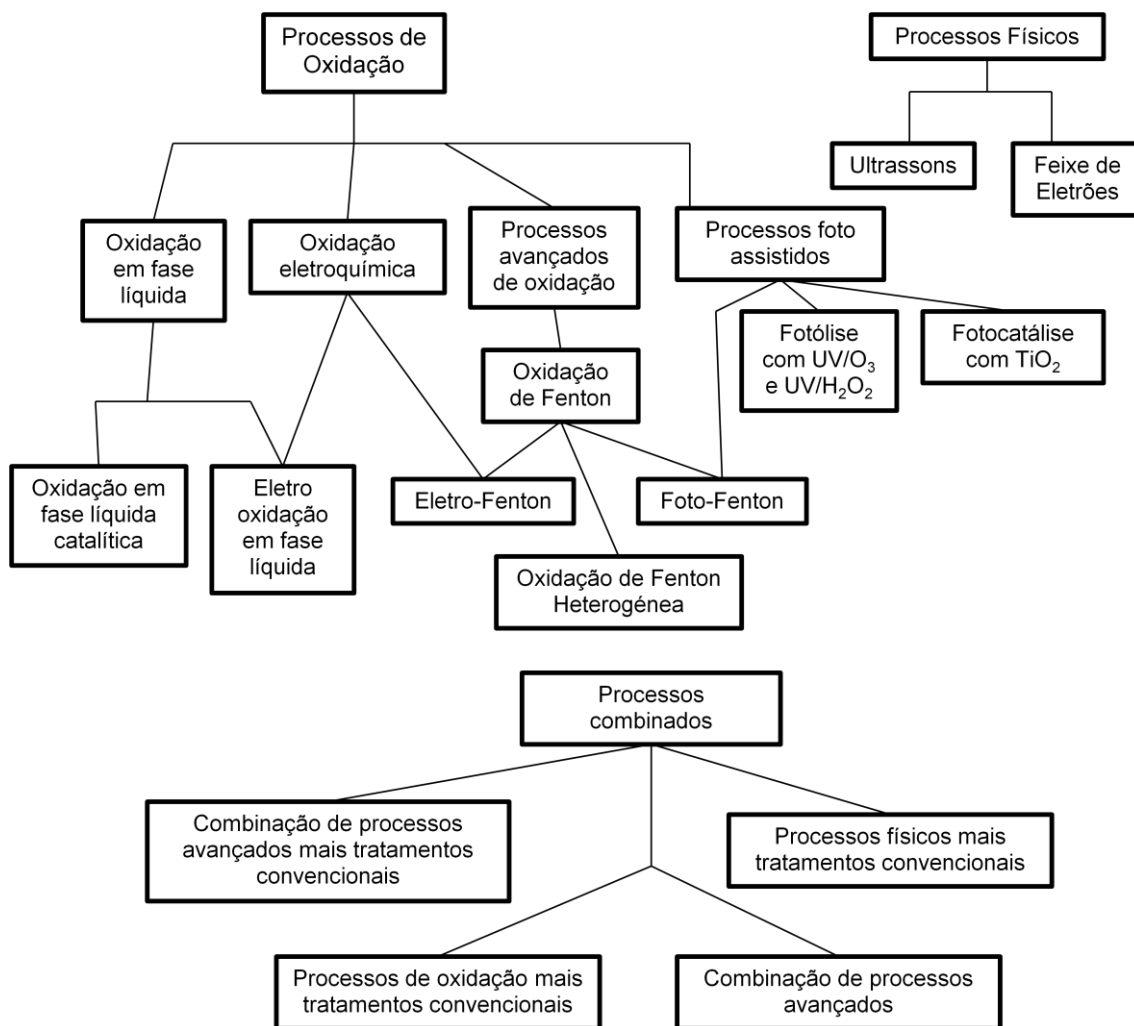


Figura 20: Organigrama das diversas técnicas apresentadas ao longo do trabalho.

Tabela 3: Resumo das diferentes técnicas estudadas referentes aos processos de oxidação e suas aplicações.

Técnicas	Aplicações	Eficiências	Ref. ^{as}
Oxidação em fase líquida (OL)	Degradação do corante X-GRL	Remoção de CQO (a 180 °C): 30 % Remoção de cor (a 180 °C): perto de 100 %	(Zhou & He, 2007)
	Remoção de fenol	Remoção de CQO: cerca de 95 % Remoção do poluente (concentração): cerca de 95 %	(Collado <i>et al.</i> , 2013)
	Remoção de ácido salicílico	Remoção de CQO: cerca de 90 % Remoção do poluente (concentração): cerca de 95 %	
	Remoção de ácido p-hidroxibenzoico	Remoção de CQO: cerca de 60 % Remoção do poluente (concentração): mais de 95 %	
	Remoção de ácido 5-hidroxiisotáltico	Remoção de CQO: cerca de 40 % Remoção do poluente (concentração): cerca de 80 %	
	Tratamento de efluentes da indústria do azeite	Remoção de CQO: 34 % Remoção de fenóis totais: 94 % Remoção de cor: 74 % Condições: 180 °C por 1 h; CQO inicial 8.100mg/L	(Chatzisyneon <i>et al.</i> , 2009)
	Tratamento de efluentes de fábrica de alcaloide	Remoção de CQO: 26 % Condições: 150 °C por 2 h; pressão 0,65MPa; taxa de fluxo de ar $1,57 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$	(Kaçar <i>et al.</i> , 2003)
	Degradação da metilamina em condições supercríticas	Conversão quase total obtendo como produtos finais CO ₂ , CO, CH ₃ OH, NH ₃ , N ₂ O e N ₂ Condições: 500 °C por 50 s; pressão 249atm	(Benjamin & Savage, 2005)
	O tratamento de águas residuais de elevada resistência de coque em condições supercríticas	Destruição do fenol: quase total em todas as condições experimentais Remoção de CQO acima de 97,5 % em todas as condições experimentais exceto sem oxigénio Destruição completa de todos os poluentes nas seguintes condições: 650 °C por 24 s; pressão 25 MPa e oxigénio em excesso 300%	(Du <i>et al.</i> , 2013)
Tratamento de efluentes oleosos industriais	Remoção de CQO: 70 % Condições 260 °C por 90 min (temperatura mais elevada com maior tempo de reação)	(Zerva <i>et al.</i> , 2003)	
Eletro Oxidação em fase líquida (EOL)	Degradação do corante X-GRL	Remoção de CQO: cerca de 40 % Remoção de cor: cerca de 97 % Condições: pH 5,0; intensidade de corrente 0,5 A; Na ₂ SO ₄ 3 g/L; O ₂ 0,5 MPa; temperatura 160 °C	(Zhou & He, 2007)

	Degradação do corante X-GRL	Remoção de CQO: cerca de 35 % Remoção do poluente: cerca de 97 % Condições: densidade de corrente 1,77mA/cm ² ; O ₂ 0,28 MPa; 160 °C por 120min; concentração inicial do poluente 1.000 mg/L; N ₂ 0,50 MPa; condutividade 3,15mS/cm	(Lei & Dai, 2007)
	Degradação do p-nitrofenol	Remoção do poluente: 95 % Condições: 120 °C por 120 min; pH 4,8; densidade de corrente 1,77 mA/cm ²	(Dai <i>et al.</i> , 2008)
	Degradação do fenol	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	(Serikawa <i>et al.</i> , 2000)
	Degradação do 2-amino-4-clorofenol	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	
	Degradação do β-naftol	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	
	Degradação do ácido H	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	
	Degradação do n-dodecilbenzensulfonato de sódio	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	
	Degradação do azofloxina	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	
	Degradação do ácido acético	Remoção do carbono orgânico total: acima de 90 % Condições: 250 °C por 60 min; intensidade de corrente 2 A; pressão 7 MPa	
	Tratamento de lamas orgânicas	CBO/CQO final: acima de 50 % Remoção de CQO: 80 % Remoção de "MLSS": 98 % Condições: temperatura 250 °C; pressão 7MPa; carga elétrica 10 Ah/L; rácio de ar de 0,5	

Oxidação catalítica em fase líquida (OCL)	Degradação de formaldeído utilizando como catalisador Mn/Ce	Remoção de COT: 99,4 %	(Silva <i>et al.</i> , 2003)
	Degradação de formaldeído utilizando como catalisador CuO–ZnO/Al ₂ O ₃	Remoção de COT: 78,7 %	(Silva <i>et al.</i> , 2003)
	Degradação de formaldeído utilizando como catalisador Co/Ce	Remoção de COT: 71,3 %	
	Degradação de formaldeído utilizando como catalisador Ag/Ce	Remoção de COT: 54,2 %	
	Tratamento de um efluente industrial com uma concentração elevada de formaldeído de uma indústria de síntese de formalina e de processamento de madeira para a produção de resina-ureia-formaldeído utilizando como catalisador Mn/Ce	Remoção de COT: 91,7 % Redução de nitrogênio amoniacal: 63,1 %	
	Tratamento de efluentes da indústria do azeite utilizando como catalisador Pt/C ou Ir/C	Completa remoção de matéria orgânica e cor utilizando como catalisador Pt/C a 200 °C durante 8 h com 6,9 bar de pressão parcial do oxigênio; No caso do Ir/C a remoção completa não é alcançada	(Gomes <i>et al.</i> , 2007)
	Tratamento de efluentes da produção de vitamina B6 utilizando como catalisador CuO/Al ₂ O ₃	Remoção de CQO: entre 35 e 50 % CBO ₅ /CQO final: todos acima de 0,5 Condições: 250 °C	(Kang <i>et al.</i> , 2011)
Oxidação de Fenton (OF)	Remoção de citrato	Eficiência de oxidação: 75,5 % com tempo de reação de 420 min	(Huang <i>et al.</i> , 2009)
	Remoção de componentes binários de hipofosfito	Eficiência de oxidação: 54,4 % com tempo de reação de 420 min	
	Remoção do corante preto reativo B	Remoção de CQO: 68,5 %	(Huang <i>et al.</i> , 2008)
	Tratamento de taninos sintéticos tipo 1	Remoção de CQO: 85 % Condições: pH 3,0; temperatura 40-45 °C; concentração inicial 300 mg/L de CQO equivalente de cada composto; rácio de H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500 (mg/mg); tempo de reação 5 min	(Lofrano <i>et al.</i> , 2007)
	Tratamento de taninos sintéticos tipo 2	Remoção de CQO: 85 % Condições: pH 3,0; temperatura 40-45 °C; concentração inicial 300 mg/L de CQO equivalente de cada composto; rácio de H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500 (mg/mg); tempo de reação 5 min	

	Tratamento de taninos sintéticos tipo 3	Remoção de CQO: 75 % Condições: pH 3,0; temperatura 40-45 °C; concentração inicial 300 mg/L de CQO equivalente de cada composto; rácio de H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500 (mg/mg); tempo de reação 5 min	(Lofrano <i>et al.</i> , 2007)
	Tratamento de taninos sintéticos tipo 4	Remoção de CQO: 90 % Condições: pH 3,0; temperatura 40-45 °C; concentração inicial 300 mg/L de CQO equivalente de cada composto; rácio de H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500 (mg/mg); tempo de reação 5 min	
	Tratamento de efluentes da indústria petroquímica	Remoção de CQO: 97,5 % Condições: CQO inicial-11.500 mg/L; pH 3; concentração de H ₂ O ₂ 3 M; concentração de Fe ²⁺ 0,06 M; temperatura 30 °C; rácio molar ótimo [H ₂ O ₂ /Fe ²⁺] 50:1	(Ghosh <i>et al.</i> , 2010)
	Tratamento de águas residuais de cosméticos	Remoção de COT a 25 °C: 45 % Remoção de COT a 50 °C: 60 % Condições: pH inicial 3,0; concentração de Fe ²⁺ 200 mg/L; relação de peso de H ₂ O ₂ /CQO inicial correspondente ao valor estequiométrico teórico (2,12)	(Bautista <i>et al.</i> , 2007)
	Tratamento de lixiviados de aterro sanitário municipal	Remoção de CQO: 80 % Condições: tempo de reação 5 min; rácio molar dos reagentes Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ 1/1,33; temperatura 20-49 °C (não há grande variação com as temperaturas)	(Žgajnar Gotvajn, Zagorc-Končan, & Cotman, 2011)
	Degradação de carbofurano	Degradação de carbofurano: 81 % Remoção de COT: 10 % Condições: concentração inicial de carbofurano 10 mg/L; tempo de reação 30min; Dosagem de Fe ²⁺ 1 mg/L; Dosagem de H ₂ O ₂ 100 mg/L Degradação de carbofurano: 15 % Remoção de COT: 6 % Condições: concentração inicial de carbofurano 200 mg/L; tempo de reação 30min; Dosagem de Fe ²⁺ 1 mg/L; Dosagem de H ₂ O ₂ 100 mg/L	(Ma <i>et al.</i> , 2010)
	Degradação de catecol	Remoção de CQO: 83 % Remoção de aromaticidade: 93 % Condições: rácio H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500(p/p); pH 3,0; 30 rpm misturando por 30 min	(Lofrano <i>et al.</i> , 2009)

	Tratamento do efluente do tratamento biológico de águas residuais de coque	Remoção de COT: 75 % Condições: pH 4,0; tempo de reação 1,2 h; 40 mM de Fe ²⁺ ; 40 mM de H ₂ O ₂	(Zhu <i>et al.</i> , 2011)
	Degradação de 4-nitrofenol	Remoção de CQO: cerca de 55 % Condições: concentração de H ₂ O ₂ 9,12mmol/L; tempo de alimentação de H ₂ O ₂ 60 min; pH inicial 5; Fe(II)/H ₂ O ₂ 0,050; tempo de reação 120 min	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
Foto-Fenton	Remoção de citrato	Eficiência de oxidação: 87,0 % com tempo de reação de 420 min	(Huang <i>et al.</i> , 2009)
	Remoção de componentes binários de hipofosfito	Eficiência de oxidação: 92,5 % com tempo de reação de 420 min	
	Remoção do corante preto reativo B	Remoção de CQO: 98,6 %	(Huang <i>et al.</i> , 2008)
	Degradação do fenol	Mineralização do fenol: 96 % Condições: pH 3,0±0,2; relação de peso H ₂ O ₂ /CQO 2,2; Rácio molar de Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ 0,013; tempo de reação 15 min (utilizando luz UV) e 25 min (utilizando luz solar)	(Kavitha & Palanivelu, 2004)
	Degradação de catecol	Remoção de CQO: 98 % Remoção de aromaticidade: 96 % Condições: rácio H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500(p/p); pH 3,0; 30 rpm misturando por 30 min	(Lofrano <i>et al.</i> , 2009)
Eletro-Fenton	Remoção de citrato	Eficiência de oxidação: 95,0 % com tempo de reação de 420 min	(Huang <i>et al.</i> , 2009)
	Remoção de componentes binários de hipofosfito	Eficiência de oxidação: 95,0 % com tempo de reação de 420 min	
	Remoção do corante preto reativo B	Remoção de CQO: 92,7 %	(Huang <i>et al.</i> , 2008)
	Degradação do poluente corante rodamina B	Degradação da rodamina B em Fe@Fe ₂ O ₃ / fibra de carbono ativa: 74,1 % Degradação da rodamina B em Fe ⁰ / fibra de carbono ativa: 47,6 % Degradação da rodamina B em Fe ²⁺ / fibra de carbono ativa: 25,5 % Condições: tempo de reação 120 min; pH neutral	(Li <i>et al.</i> , 2009)
	Tratamento de lixiviados de um aterro	Remoção de CQO: cerca de 80 % Condições: tempo de reação 75 min; concentração de H ₂ O ₂ 0,34 mol/L; concentração de Fe(II) 0,11 mol/L; pH 3; I=2A; distância entre elétrodos = 2,1 cm	(Zhang <i>et al.</i> , 2006)

Tratamento de lixiviados de um aterro	<p>Remoção de CQO: 72 %</p> <p>Remoção de cor: 90 %</p> <p>Remoção de PO₄-P: 87 %</p> <p>Remoção de NH₄-N: 28 %</p> <p>Condições: tempo de reação 20 min; intensidade de corrente DC 3 A; concentração de H₂O₂ 2.000 mg/L; pH inicial 3</p>	(Atmaca, 2009)
Oxidação da 2,6-dimetilanilina	<p>Índice de biodegradabilidade (CBO₅/COT): 0,9</p> <p>Condições: tempo de reação 2 h; 1mM de 2,6-dimetilanilina; 1 mM de Fe²⁺; 20 mM H₂O₂</p>	(Ting, Huang, & Lu, 2011)
Degradação da m-fenilenodiamina	<p>Degradação da m-fenilenodiamina: 100 %</p> <p>Remoção de CQO: 30 %</p> <p>Condições: pH 3,2; tempo de reação 60 min; presença de 10 mM de m-fenilenodiamina; presença de 0,268 mM de Fe²⁺; presença de 43,2 mM H₂O₂; intensidade de corrente 4 A</p>	(Su <i>et al.</i> , 2013)
Tratamento do efluente do tratamento biológico de águas residuais de coque	<p>Remoção de COT: 55 %</p> <p>Condições: pH 4,0; tempo de reação 1,8 h; 0,6 mM de Fe²⁺; densidade de corrente 3,7mA/cm²</p>	(Zhu <i>et al.</i> , 2011)
Remoção de "propham"	<p>Remoção de COT: 94 %</p> <p>Condições: tempo de reação 8 h; rácio entre a área do cátodo e o volume de solução 3,33dm⁻¹; 0,25 mM de "propham"; intensidade de corrente 300 mA; 0,5 mM de Fe³⁺</p>	(Ozcan <i>et al.</i> , 2008)
Degradação de 4-nitrofenol	<p>Remoção de CQO: cerca de 70 %</p> <p>Condições: concentração de H₂O₂ 9,12mmol/L; tempo de alimentação de H₂O₂ 60 min; pH inicial 5; Fe(II)/H₂O₂ 0,050; intensidade de corrente 1,0 A; tempo de reação 120 min</p>	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
Degradação do poluente alvo (citrato de níquel) nas águas residuais de revestimento químico com níquel	<p>Remoção de CQO: 95 %</p> <p>Condições: concentração inicial de ácido cítrico 100 mM; concentração de iões ferrosos 20 mM; densidade de corrente 190A/m²; dose total de H₂O₂ 1080 mM adicionado continuamente ao longo de 180min</p> <p>99,9 % do níquel libertado</p>	(Shih <i>et al.</i> , 2013)
Degradação de águas residuais de revestimento químico com níquel reais	<p>Remoção de CQO: 93 %</p> <p>Condições: CQO inicial 45.000 ppm; concentração inicial de compostos de níquel 8.000 ppm; tempo de reação 6 h</p>	

	Degradação do ácido cumárico	Remoção de COT: 95 % Condições: intensidade de corrente 300 mA; concentração de Fe ²⁺ 0,3 mM; pH 3; tempo de reação 360 min	(Elaoud <i>et al.</i> , 2012)
Oxidação de Fenton (OF) e Foto-Fenton heterogênea	Degradação do azo corante azul reativo 137 utilizando um catalisador baseado em zeólitos do tipo ZSM5	Remoção de COT: 58 % Condições: dosagem do catalisador FeZSM5 1,49 g/L; dosagem de H ₂ O ₂ 10 mM; pH 5; tempo de reação 1 h Remoção de COT utilizando UV: 81,1 % Condições: dosagem do catalisador FeZSM5 1,49 g/L; dosagem de H ₂ O ₂ 10 mM; pH 6; tempo de reação 1 h	(Aleksić <i>et al.</i> , 2010)
	Remoção de vermelho reativo HE-3B utilizando como catalisador o nanocompósito Fe baseado na argila de laponite sintética pilarizada	Remoção de cor: 100 % em 30 min Mineralização: 76 % em 120 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 100mg/L corante; 500 mg/L H ₂ O ₂ ; 2x8 W UVC; 25 °C	(Soon & Hameed, 2011)
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador o nanocompósito Fe baseado na argila de laponite sintética pilarizada	Remoção de cor: 100 % em 45 min Mineralização: 70 % em 90 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,2mM corante; 9,6 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC; 25°C	
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador nanocatalisadores Fe baseados na argila de bentonite pilarizada	Remoção de cor: 100 % em 30 min Mineralização: 100 % em 120 min Condições: pH 3,0; 1,0 g catalisador; 0,2 mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC; 30 °C	
	Remoção de carmim índigo utilizando como catalisador nanocatalisadores Fe baseados na argila de bentonite pilarizada	Mineralização: 76 % em 120 min Condições: pH 7,0; 1,0 g catalisador; 0,2 mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC; 30 °C	
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador o nanocompósito Fe baseado na argila de bentonite pilarizada	Remoção de cor: 100 % em 60 min Mineralização: 65 % em 120 min Condições: pH 6,6; 1,0 g/L catalisador; 0,2mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC; 30°C	
	Remoção de preto ácido 1 utilizando como catalisador o nanocompósito Fe baseado na argila de laponite pilarizada	Mineralização: 100 % em 120 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,1mM corante; 6,4 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC	
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador o filme (Fe-B) nanocompósito Fe baseado na argila de bentonite pilarizada	Remoção de cor: 100 % Mineralização: 50-60 % Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,2mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC	
	Remoção de preto ácido 1 utilizando como catalisador o Fe baseado na argila de laponite ativada por ácido pilarizada	Remoção de cor: 100 % em 60 min Mineralização: 85 % em 120 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,2mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC	

Remoção de laranja II utilizando como catalisador o nanocompósito Fe suportados por argila de bentonite	Remoção de cor: 100 % em 60 min Mineralização: 100 % em 120 min Condições: pH 3,0; 0,2 mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 1,0 g/L catalisador; 8 W UVC	(Soon & Hameed, 2011)
Remoção de laranja II utilizando como catalisador o nanocompósito Fe suportados por argila de laponite	Remoção de cor: 100 % em 60 min Mineralização: 90 % em 120 min Condições: pH 3,0; 0,2 mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 1,0 g/L catalisador; 8 W UVC	
Remoção de vermelho brilhante reativo X-3B utilizando como catalisador o Fe bentonite pilarizada pilarizada (Fe-B)	Remoção de cor: >98 % depois de 100 min Condições: pH 3,0; 10 ⁻⁴ mol/L corante; 0,5g/L catalisador; 10 ⁻² mol/L H ₂ O ₂ ; UV ⁺	
Remoção de vermelho brilhante reativo X-3B utilizando como catalisador o Al-Fe bentonite pilarizada pilarizada (Al/Fe-B)	Remoção de cor: >98 % depois de 100 min Condições: pH 3,0; 10 ⁻⁴ mol/L corante; 0,5g/L catalisador; 10 ⁻² mol/L H ₂ O ₂ ; UV ⁺	
Remoção de amarelo claro ácido G utilizando como catalisador bentonite hidroxilo-Fe-pilarizada por troca de cátions	Remoção de cor: >98 % em 120 min Mineralização: 76 % em 120 min Condições: pH (3–9); 1,0 g/L catalisador; 50mg/L corante; 10 mmol/L; 6 W UVA	
Remoção de rodamina B utilizando como catalisador o híbrido argila-complexo em camada Fe (II) bipyridina por intercalação (Fe (bpy) ₃ ²⁺ - argila de laponite)	Mineralização: 41 % em 450 min Condições: pH 7,0, 4,4×10 ⁻⁵ M Fe(bpy) ₃ ²⁺ ; 5,0 mg FeBL; 2,0 mM H ₂ O ₂ ; 2×10 ⁻⁵ M corante; radiação de luz visível (λ>420 nm)	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador bentonite hidroxilo-Fe-pilarizada por troca de cátions	Remoção de cor: 100 % em 40 min Mineralização: 95 % em 120 min Condições: pH (3,0–9,0); 1,0 g/L catalisador; 0,2 mM corante; 10 mmol/L; 6 W UVC	
Remoção de preto ácido 1 utilizando como catalisador argila bimetálica Cu/Fe pelo método CVD	Remoção de cor (pH 3): 100 % em 30 min Mineralização (pH 3): 93 % em 120 min Remoção de cor (pH 9): 97 % em 30 min Mineralização (pH 9): 94 % em 120 min Condições: 0,5 g/L catalisador; 0,1 mM corante; 6,4 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC; 30 °C	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador Al-PILC impregnada com Fe (saponite natural)	Remoção de cor (70 °C): 99 % em 4 h Mineralização (70 °C): 91 % em 4 h Remoção de cor (30 °C): 96 % em 4 h Mineralização (30 °C): 82 % em 4 h Condições: pH 3,0; 90 mg/L catalisador; 0,1mM corante; 6 mM H ₂ O ₂	

Remoção de azul-de-metileno utilizando como catalisador montemorilonite de ferro pilarizado <250 µm	Remoção de cor: 93 % em 180 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,2mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; UV ⁺	(Soon & Hameed, 2011)
Remoção de azul-de-metileno utilizando como catalisador montemorilonite de ferro pilarizado para (250-450) µm	Remoção de cor: 85 % em 180 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,2mM corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; UV ⁺	
Remoção de laranja brilhante X-GN utilizando como catalisador montemorilonite de ferro pilarizado via pilarização	Remoção de cor (UV ⁺): 98,6 % em 140 min Mineralização (UV ⁺): 52,9 % em 140 min Remoção de cor (radiação visível): ~80 % em 140 min Mineralização (radiação visível): 40,7 % em 140 min Condições: pH 3,0; 0,6 g/L catalisador; 100mg/L corante; 4,9 mmol/L H ₂ O ₂ ; 30 °C	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador bentonite hidroxilo-Fe-pilarizada (H-Fe-P-B)	Remoção de cor: 100 % em 120 min Mineralização: >60 % em 120 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 56mg/L corante; 10 mM H ₂ O ₂ ; 30 °C; 6 W UVA	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador nanocomposito Fe baseado na argila laponite (Fe-Lap-RD)	Remoção de cor: 100 % em 120 min Mineralização: 98 % em 300 min Condições: pH 3,0; 1,0 g catalisador; 2 mM corante; 100 mM H ₂ O ₂ ; 2x8 W UVC	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador nanocomposito Fe baseado na argila bentonite (Fe-B)	Remoção de cor: 100 % em 210 min Mineralização: 93 % em 300 min Condições: pH 3,0; 1,0 g catalisador; 2 mM corante; 100 mM H ₂ O ₂ ; 2x8 W UVC	
Remoção de "Procion Marine H-EXL" utilizando como catalisador Fe-permutado zeólito Y	Remoção de cor: ~100 % em 120 min Mineralização: 42,73 % em 120 min Condições: pH 5,0; 1,0 g/L catalisador; 100mg/L corante; 20 mmol/L H ₂ O ₂ ; 50 °C	
Remoção de amarelo reativo 84 utilizando como catalisador zeólito Fe-Y (11,5 wt.% Fe)	Remoção de cor: 96,90 % em 60 min Mineralização: 34,52 % em 60 min Condições: pH 5,0; 1,0 g/L catalisador; 100mg/L corante; 20 mmol/L H ₂ O ₂ ; 50 °C	
Remoção de vermelho Congo utilizando como catalisador Fe-permutado em zeólito Y	Remoção de cor: 97 % em 4 h Condições: pH 7,0; 1,0 g/L catalisador; 0,6mL de H ₂ O ₂ in 350 mL de solução; 90 °C	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador Fe/MCM-41 por MOCVD	Mineralização: 85 % em 90 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 0,3mM corante; 14,4 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC	
Remoção de laranja II utilizando como catalisador FeCu bimetálico/MCM-41 por MOCVD	Mineralização: 78-93 % em 120 min Condições: pH (3,0–7,0); 1,0 g/L catalisador; 0,3 mM corante; 14,4 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC	

	Remoção de laranja reativo 16 utilizando como catalisador Fe(III)-permutado em zeólito natural	Remoção de cor: 100 % em 120 min Mineralização: ~90 % em 120 min Condições: pH 5,2; 1,0 g/L catalisador; 50mg/L corante; 15 mmol H ₂ O ₂ ; 35 °C; luz UVA	(Soon & Hameed, 2011)
	Remoção de azul ácido 74 utilizando como catalisador Fe-ZSM5 em zeólito sintético	Remoção de cor: >99 % em 10 min Mineralização: 57,1 % em 120 min Condições: pH 5,0; 0,5 g/L catalisador; 8,56×10 ⁻⁵ mol/L corante; 21,4 mmol/L H ₂ O ₂ ; 15 W UVC	
	Remoção de vermelho ácido 14 utilizando como catalisador Fe-ZSM5	Mineralização: ~76 % em 120 min Condições: pH 7,0; 0,5 g/L catalisador; 40mg/L corante; 20 mmol/L H ₂ O ₂ ; 15 W UVC	
	Remoção de azul brilhante reativo KN-R utilizando como catalisador Fe-ZSM5 _{co}	Remoção de cor: 90 % em 20 min Condições: pH 2,5; 4,0 g/L catalisador; 250mg/L corante; 30 mmol/L H ₂ O ₂	
	Remoção de azul brilhante reativo KN-R utilizando como catalisador Fe-Y _{1e}	Remoção de cor: ~90 % em 30 min Condições: pH 2,5; 4,0 g/L catalisador; 250mg/L corante; 50 mmol/L H ₂ O ₂	
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador uma barra de óxido de ferro-Al ₂ O ₃ (classe comercial)	Remoção de cor: 70 % em 4 h Mineralização: 45 % em 4 h Condições: pH 7,0; 5,0 g/L catalisador; 55mg/L corante; 29,4 mmol/L H ₂ O ₂ ; 5,0 mM NaClO ₄ , 15 W UVA	
	Remoção de violeta ácido 7 utilizando como catalisador uma Fe-Al ₂ O ₃ (classe comercial)	Remoção de cor: 70 % em 60 min Mineralização: 45 % em 60 min Condições: pH 3,0; 1,0 g/L catalisador; 50mg/L corante; 10 mmol/L H ₂ O ₂ ; 6×8 W UVA	
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador aerogel Fe-carbono	Remoção de cor: 100 % em 4 h Mineralização: 90 % em 4 h Condições: pH 4,0; 0,2 g/L catalisador; 100mg/L corante; 6 mmol/L H ₂ O ₂	
	Remoção de laranja II utilizando como catalisador Fe-carbono ativado	Remoção de cor: 100 % em 4 h Mineralização: 90 % em 4 h Condições: pH 4,0; 0,2 g/L catalisador; 100mg/L corante; 6 mmol/L H ₂ O ₂	
	Remoção de preto reativo 5 utilizando como catalisador Fe-cinzas volantes	Remoção de cor: 100 % em 195 min Condições: pH 2,8; 1,0 g/L catalisador; 60mg/L corante; 5,5 mmol/L H ₂ O ₂	
	Remoção de fenol utilizando como catalisador Fe ₃ O ₄ /MSU-F-C	Degradação do fenol: 95 % Condições: tempo de reação 4 h; [Fe ₃ O ₄ /MSU-F-C] inicial 0,1 g/L; [H ₂ O ₂] inicial 10 mM; [fenol] inicial 0,1 mM; pH inicial 3,0	(Chun <i>et al.</i> , 2012)
UV/H ₂ O ₂ e UV/O ₃	Descoloração do corante azul reativo 19 por UV/H ₂ O ₂	Remoção de cor: 100 % Condições: dose de H ₂ O ₂ 2,5 mmol/L; lâmpadas de mercúrio de baixa pressão UV-C 55 W; tempo de reação menos de 30 min; pH 7	(Rezaee <i>et al.</i> , 2008)

	Tratamento do concentrado de osmose inversa por UV/O ₃	Remoção de CQO: 19 % CBO/CQO: aumentou 38 % Remoção de AOX: 70 % Condições: dosagem de ozono 1,5gO ₃ /gCQO inicial; dose de UV de 425 W; tempo de reação 90 min	(Aken <i>et al.</i> , 2013)
	Tratamento do concentrado de osmose inversa por UV/H ₂ O ₂	Remoção de COD: 40 % Condições: dose de UV 11,8 kWh/m ³ ; dose de H ₂ O ₂ 10 mM	(Pérez-González, Urtiaga, Ibáñez, & Ortiz, 2012)
	Remoção de matéria orgânica natural por UV/H ₂ O ₂	Remoção de COT: 23 % Remoção de UV ₂₅₄ : 60 % Potencial de formação de trihalometanos: redução de 77 % Potencial de formação do ácido haloacético: redução de 62 % Condições: COT inicial 3,10±0,3 mg/L; CQO inicial 2,85±0,13 mg/L; UV ₂₅₄ inicial 0,090±0,003 cm ⁻¹	(Lamsal, Walsh, & Gagnon, 2011)
	Remoção de matéria orgânica natural por UV/O ₃	Remoção de COT: 50 % Potencial de formação de trihalometanos: redução de 80 % Potencial de formação do ácido haloacético: redução de 70 % Condições: COT inicial 1,8±0,1 mg/L; pH inicial 6,6±0,3; UV ₂₅₄ inicial 0,074±0,010 cm ⁻¹	(Chin & Bérubé, 2005)
	Remoção de matéria orgânica natural por UV/ O ₃	Remoção de COT: 31 % Remoção de UV ₂₅₄ : 88 % Potencial de formação de trihalometanos: redução de 75 % Potencial de formação do ácido haloacético: redução de 52 % Condições: COT inicial 3,10±0,3 mg/L; Carbono orgânico dissolvido COD inicial 2,85±0,13mg/L; UV ₂₅₄ inicial 0,090±0,003cm ⁻¹	(Lamsal <i>et al.</i> , 2011)
	Remoção do metacrilato de metilo (MCM) de águas residuais de produção de semicondutores	Remoção de metacrilato de metilo (30 min): 96 % Remoção de CQO (30 min): 22 % Remoção de CQO (120 min): 51 % Condições: MCM inicial 505,3 mg/L; CQO inicial 906,7 mg/L; caudal de ozono 1,78L/min; [O ₃] 10 mg/L; intensidade da luz 35,96 W/m ²	(Shang <i>et al.</i> , 2007)

Fotocatálise com TiO ₂	Tratamento do concentrado de osmose inversa	Remoção de COD ([TiO ₂]=0,5 g/L): 41 % Remoção de COD ([TiO ₂]=1,0 g/L): 49 % Condições: tempo de reação 1 h; luz UVA	(Pérez-González <i>et al.</i> , 2012)
	Remoção de laranja de metilo	Remoção de laranja de metilo (C _{10%} /TiO ₂ /Ni): 81,1 % Remoção de laranja de metilo (C _{1%} /TiO ₂ /Ni): 30,1 % Remoção de laranja de metilo (TiO ₂ P25): ~31,4 % Condições: dosagem do catalisador 0,5 g/L; tempo de reação 2 h; radiação de UV Para Remoção de laranja de metilo (TiO ₂ P25): ~81,8 %, dosagem do catalisador 1 g/L	(Gondal <i>et al.</i> , 2012)
	Tratamento de lixiviado de aterro (simulado)	Remoção de CQO: 94-99 % Condições: Concentração inicial de CQO 1.060 mg/L; tempo de reação 4 h	(Meeroff <i>et al.</i> , 2012)
	Tratamento de lixiviado de aterro (real)	Remoção de CQO: >70 % Condições: Concentração inicial de CQO (140-330) mg/L; tempo de reação 4 h	
Oxidação Eletroquímica (OE)	Degradação de 4-nitrofenol	Remoção de CQO: cerca de 5 % Condições: pH inicial 5; intensidade de corrente 1,0 A; tempo de reação 120 min	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
	Degradação do formaldeído	Remoção de COT: 97 % Concentrações finais de CQO e formaldeído abaixo do limite de detecção Condições: ânodo de titânio revestido com óxidos metálicos (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂); concentração inicial de formaldeído 0,4 g/L; densidade de corrente 150 mA/Cm ² ; tempo de reação 300 min	(Fukunaga <i>et al.</i> , 2008)
	Tratamento final de águas residuais de curtumes	Remoção completa do CQO, dos taninos, do amônio e da cor Condições: ânodo de Ti/TiRuO ₂ ; temperatura 40 °C; pH 10; densidade de corrente 600A/m ² ; tempo de reação cerca de 2 h	(Panizza & Cerisola, 2004)
	Tratamento do concentrado da osmose inversa com elétrodos de diamante dopado com boro	Remoção completa da cor e de CQO Remoção de COD: 48 % Condições: carga elétrica específica 5,2Ah/L; pH 1-2; consumo energético 43 kWh/m ³ Remoção completa da cor e de CQO Remoção de COD: 59 % Condições: carga elétrica específica 6,6Ah/L; pH 6-7; consumo energético 50 kWh/m ³	(Bagastyo <i>et al.</i> , 2012)
	Tratamento de azo corantes (laranja de metilo, vermelho Congo, preto eriocromo T) com ânodos de diamantes condutivos	Tratamento de águas com corantes economicamente viável até a remoção de CQO atingir 80 % Condições: CQO inicial >500 mg/L; densidade de corrente 300 A/m ² ; temperatura 25 °C; pH natural	(Cañizares <i>et al.</i> , 2006)

	Oxidação de resíduos aquosos de ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido oxálico, ácido maleico)	A Oxidação eletroquímica utilizando elétrodos de diamante de película fina permite alcançar quase total mineralização. E isto acontece independentemente da intensidade de corrente, da concentração inicial do ácido orgânico (dentro da faixa estudada) e da temperatura	(Cañizares <i>et al.</i> , 2003)
	Teste de reator de elétrodo de nanotubos de carbono de infiltração recorrendo a vermelho brilhante reativo X-3B	Este processo em comparação com os processos de Oxidação eletroquímica convencionais nas mesmas condições melhora o coeficiente de transferência de massa geral em 116-161 %, a eficiência da corrente em 340-519 % e só consome 16,5 a 22,3 % da energia dos processos convencionais para mineralizar a mesma quantidade de compostos orgânicos	(Yang <i>et al.</i> , 2009)
	Descontaminação de efluentes têxteis sintéticos	Remoção de CQO: 92 % Remoção de cor: 98 % Produção de lamas em volume: 2 % Condições: elétrodos de titânio; pH-3; densidade de corrente 133,4 A/m ² ; tempo de reação 40 min	(Mountassir <i>et al.</i> , 2012)
	Oxidação de polihidroxibenzenos utilizando ânodos de diamante dopados com boro	A mineralização total do resíduo é obtida independentemente da intensidade de corrente, da concentração inicial e da temperatura	(Cañizares <i>et al.</i> , 2004)

Tabela 4: Resumo das diferentes técnicas estudadas referentes aos processos físicos e suas aplicações.

Técnicas	Aplicações	Eficiências	Ref. ^{as}
Ultrassons (US)	Degradação de vermelho ácido B na presença de catalisador (TiO ₂ nanométrico)	Remoção do corante: 100 % Condições: tempo de reação 150 min; 1,5 g/L de pó de TiO ₂ anatase nanométrico; potência de US 30 W; pH 3; temperatura 30 °C; [vermelho ácido B] 10mg/L	(Wang <i>et al.</i> , 2007)
	Tratamento de lamas e remoção de alquilbenzenosulfonatos lineares (ASL) e bisfenol A	Remoção do ASL total: varia entre 17 e 42 % Condições: tempo de reação 40 min; Maior remoção no caso de entrada de energia específica elevada e alto teor de sólidos de lodo Degradação de bisfenol A: 12 % (energia específica 4.800 kJ/kg sólidos totais (ST)) 35 % (77.000 kJ/kg ST) 66 % (115.000 kJ/kg ST) Condições: concentração de lamas 33 g/L	(Gallipoli & Braguglia, 2012)
	Recuperação de óleo das lamas oleosas da refinaria	Recuperação de hidrocarbonetos totais de petróleo: 58,9 % Concentração do recuperado: 933 mg/g	(Zhang <i>et al.</i> , 2012)
Feixe de elétrons	Decomposição de poluentes em efluentes de produção de produtos orgânicos intermediários, acetato de vinila, resinas, produtos especiais, detergentes, etc.	A maior parte dos poluentes tem uma taxa de remoção de 90 % com uma dose de radiação de 20kGy	(Duarte <i>et al.</i> , 2002)
	Decomposição de tiocianato	Eficiência de decomposição (pH 7): 98,61 % Eficiência de decomposição (pH 12): 99,46 % Condições: dose de radiação 550 kGy; concentração inicial 500 mg/L	(Zhu <i>et al.</i> , 2010)
	Tratamento de soluções de corantes (azul direto 4GL e verde direto 5GLL)	Remoção de CQO: 91 % Remoção de COT: 93 % Condições: dose de radiação 7 kGy; presença de H ₂ O ₂ 1,2 mmol/L; [corante] 1 mg/L; pH 9	(Abdou <i>et al.</i> , 2011)
	Tratamento de soluções de corantes (amarelo reativo 3RF e azul reativo RB19)	Remoção de CQO: 82 % Remoção de COT: 79 % Condições: dose de radiação 7 kGy; presença de H ₂ O ₂ 1,2 mmol/L; [corante] 1 mg/L; pH 9	
	Remoção de iopromida	Taxa de degradação: 90 % Condições: dose de radiação 19,6 kGy; [iopromida] inicial 100 µM Adição de H ₂ O ₂ aumenta a taxa de remoção entre 1,70 e 3,47 vezes Taxa de degradação com eliminadores de OH [•] : 90 % Condições: dose de radiação 0,9 kGy; [iopromida] inicial 100 µM	(Kwon <i>et al.</i> , 2012)

	Decomposição de corantes reativos (vermelho reativo KE-3B e azul reativo XBR)	<p>Remoção de cor KE-3B: 67 % Remoção de cor KE-3B ([H₂O₂]=8,94 mmol/L): 85 %</p> <p>Remoção de cor XBR: 31 % Remoção de cor XBR ([H₂O₂]=8,94 mmol/L): 51 %</p> <p>Condições: dose de radiação 10 kGy</p> <p>Remoção de CQO KE-3B: 8,4 % Remoção de CQO KE-3B ([H₂O₂]=8,94 mmol/L): 37 %</p> <p>Remoção de CQO XBR: 6,2 % Remoção de CQO XBR ([H₂O₂]=8,94 mmol/L): 37 %</p> <p>Condições: dose de radiação 20 kGy</p>	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
	Tratamento de águas residuais domésticas e industriais com compostos como os surfactantes	Com uma dose de radiação de 2-3 kGy foi possível decompor alquilfenoletoxilatos e os seus metabolitos para concentrações residuais de 0,1 µg/L e <1 µg/L, por exemplo	(Petrovic <i>et al.</i> , 2007)
	Decomposição do corante preto direto 22	<p>Remoção de CQO: 32 %</p> <p>Remoção de cor: 59,6 %</p> <p>Condições: [corante] 150 ppm; dose de radiação 9kGy</p>	(Vahdat <i>et al.</i> , 2010)
	Tratamento de efluentes da produção de petróleo	<p>Independentemente das amostras, o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o xileno e o fenol são mais ou menos removidos a 100 %, com doses de radiação iguais ou superiores a 50 kGy</p> <p>Mas dependendo das amostras tanto pode ser necessário uma dose de radiação de 20 kGy para remover 90 % dos compostos orgânicos como 100kGy</p>	(Duarte <i>et al.</i> , 2004)

Tabela 5: Resumo das diferentes técnicas estudadas referentes aos processos combinados e suas aplicações.

Técnicas	Aplicações	Eficiências	Ref. ^{as}
Combinação entre OCL e tratamento biológico	Tratamento de efluentes da produção de vitamina B6	O OCL melhorou a biodegradabilidade (CBO ₅ /CQO) de 0,1 para 0,8. O efluente oxidado com CQO de 10.000 mg/L passou então para o tratamento biológico onde a remoção de CQO foi de 99,3 %	(Kang <i>et al.</i> , 2011)
Processo híbrido entre OL de baixa pressão e nanofiltração	Recuperação de fósforo de lamas de ETAR	Foi obtida uma recuperação de fósforo de 54% e os custos deste processo encontram-se na mesma linha que os processos tradicionais de tratamento de lamas	(Blöcher, Niewersch, & Melin, 2012)
OF/US	Oxidação do p-nitrofenol	Remoção de p-nitrofenol quase total em 2 h Condições: pH 3; Rácio molar H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ 5:1; temperatura 20 °C; [Fe ²⁺] inicial 8,8x10 ⁻⁴ mol/L; Ultrassons 22 kHz	(Zhao <i>et al.</i> , 2012)
	Degradação de carbofurano	Remoção de carbofurano: 99 % Remoção de COT: 46 % Condições: tempo de reação 30 min; pH 3; [carbofurano] inicial 20 mg/L; dosagem de H ₂ O ₂ 100 mg/L; dosagem de Fe ²⁺ 20 mg/L	
Combinação entre Foto-Fenton e tratamento biológico	Remediação de água contaminada com pesticidas	O Foto-Fenton conseguiu reduzir a inibição da atividade da bactéria <i>Vibrio fischeri</i> de 96 para 50 % e aumentar a biodegradabilidade de 50 para 95 %; A eficiência da combinação em termos de mineralização foi de 94 %. E à escala industrial foi de 84 %	(Zapata, Malato, Sánchez-Pérez, Oller, & Maldonado, 2010)
Foto-eletroquímico/Eletro-Fenton numa célula não dividida	Degradação da rodamina B	Ânodo: nanoplacas de Bi ₂ WO ₆ depositadas em vidro FTO Cátodo: Fe@Fe ₂ O ₃ suportado por fibra de carbono ativado Remoção de rodamina B: 76,7 % Remoção de rodamina B (Foto-eletroquímico): 34,8 % Remoção de rodamina B (Eletro-Fenton): 11,6% Condições: pH 6,2; tempo de reação 120 min; luz visível	(Ding <i>et al.</i> , 2012)
Foto-eletro-Fenton	Oxidação de fenol	Remoção completa de fenol Mineralização: 64,19 % Condições: tempo de reação 30 min; lâmpadas UV de 8 W; [fenol] inicial 200 mg/L; [Fe ²⁺] 4mg/L; densidade de corrente 12mA/cm ² ; [H ₂ O ₂] 500 mg/L; pH 3	(Babuponnusami & Muthukumar, 2012)

Sono-eleto-Fenton	Oxidação de fenol	Remoção completa de fenol Mineralização: 67,93 % Condições: tempo de reação 40 min; Ultrassons 34 kHz; [fenol] inicial 200 mg/L; [Fe ²⁺] 4 mg/L; densidade de corrente 12mA/cm ² ; [H ₂ O ₂] 500 mg/L; pH 3	(Babuponnusami & Muthukumar, 2012)
UV/H ₂ O ₂ integrado com tratamento biológico de carvão ativado	Redução dos subprodutos da desinfecção (SPD)	Redução dos SPD: 43 % Redução de COT: 52 % Redução de UV ₂₅₄ : 59 % Condições: fluência de UV 500 mJ/cm ² ; [H ₂ O ₂] 20 mg/L	(Toor & Mohseni, 2007)
Processos de adsorção-fotocatálise sinérgicos (TiO ₂ /carvão ativado (AC))	Degradação da rodamina B	Remoção por TiO ₂ /AC: total Remoção por TiO ₂ : 80 %	(Lim <i>et al.</i> , 2011)
	Degradação de azul-de-metileno	Remoção por TiO ₂ /AC: total em 1 h Remoção por TiO ₂ : 25 % em 3 h	
	Degradação do fenol	Perda de eficiência TiO ₂ /AC no oitavo ciclo de reuso: 10 % Perda de eficiência TiO ₂ no oitavo ciclo de reuso: >70 %	
Sinergia entre OE e ozonização	Tratamento de efluentes industriais	Remoção de CQO: 99,9 % Condições: tempo de reação 60 min; pH 8,24; [O ₃] 5±0,5 mg/L; densidade de corrente 30mA/cm ² ; elétrodos de diamante dopado com boro	(García-Morales <i>et al.</i> , 2013)
Integração de tratamento biológico e Oxidação eletroquímica	Degradação de Acetamiprida (pesticida altamente tóxico)	Condições iniciais: CBO ₅ /COT 0,0057; [acetamiprida] 1000 mg/L Valor de CBO ₅ /COT após tratamento: 1,17 Redução de toxicidade: 40 % Tempo de reação 3 h Remoção de COT: 85 % em 7 h 40 % mais eficiente na remoção de COT do que a OE Consumo energético em 5 h: 53,3 kWh/m ³ Consumo 44,5 % menos do que no OE	(Liu <i>et al.</i> , 2010)
Biorreator aeróbio com membrana submersa termofílico (BAMST) integrado com OE	Tratamento de efluentes da indústria do papel (objetivo fechar o sistema)	Remoção de CQO em BAMST: 88,6±1,9-92,3±0,7 % Condições: carga orgânica 2,76±0,13-3,98±0,23 kgCQO/(m ³ .d); tempo de retenção hidráulico 1,1±0,1 d Após 6 h de permeado de BAMST na EO com elétrodos de Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -IrO ₂ obteve-se CQO final: 96,2±1,2-98,2±0,3 %	(Qu <i>et al.</i> , 2012)

Sinergia entre OS e ozono	Decomposição do fenol	Mineralização: total Condições: tempo de reação 5 h; [O ₃] 350 µM; Ultrassons 358 kHz e 100 W; temperatura 15°C; volume 0,605 L; [fenol] ~1mM	(Lesko <i>et al.</i> , 2006)
US-Fenton	Degradação de 2-clorofenol	Decomposição de 2-clorofenol: 99 % Mineralização de 2-clorofenol: 86 % Condições: Ultrassons 20 kHz e 160 W; [Fe ²⁺] 10 mg/L; [H ₂ O ₂] 500 mg/L	(Adewuyi, 2005)
US/O ₃	Tratamento de água subterrânea (remoção de ácido fulvico)	Remoção de COT: 91 % Mineralização: 87 % Condições: pH 8,6; [ácido fulvico] inicial 10mg/L; tempo de reação 30 min	
Combinação entre Feixe de elétrões e lamas ativadas	Decomposição e melhoria da biodegradabilidade do efluente de indústria têxtil	Sem Feixe de elétrões: Remoção de CQO: entre 72 e 83 % Remoção de CBO ₅ : entre 80 e 87 % Biodegradabilidade (CBO ₅ /CQO): entre 0,34 e 0,61 Com Feixe de elétrões: Remoção de CQO: entre 94 e 99 % Remoção de CBO ₅ : entre 83 e 99,2 % Biodegradabilidade (CBO ₅ /CQO): entre 0,87 e 0,96	(Kim <i>et al.</i> , 2007)

Estas tabelas permitem perceber um pouco melhor a aplicação das diversas técnicas. É possível tentar perceber quais são as técnicas mais eficazes, no entanto o que aparente é que não há técnicas perfeitas para todas as situações. Daí a importância da grande quantidade de estudos e aplicações que têm sido desenvolvidos.

Algo que se salienta é a evolução que algumas das técnicas mais antigas como a OF e a OL têm sentido. A motivação principal foi sempre fazer face às desvantagens inerentes a cada sistema.

A OF recorreu por exemplo a uma fonte de luz que tanto pode ser radiação visível como UV que permitiu aumentar a produção de radicais hidroxilo e conter a produção de lamas férricas. Com vista a obter os mesmos resultados também se introduziram elérodos no sistema. Estes têm várias formas de funcionamento e os diferentes materiais que podem constituir os elérodos dão uma maior adaptabilidade ao sistema. Estas vantagens são comprovadas quando se olha para as eficiências que são maiores do que na OF original. E apesar de também terem as suas desvantagens, não deixam de ser um passo em frente no tratamento de águas residuais industriais. Outro passo que pode ser considerado positivo é a utilização dos catalisadores que permitirão que as condições em que ocorrem as reações possam ser mais moderadas, o que pode tornar o processo mais eficaz e até mais barato. Além disso estes podem funcionar em conjunto com o Foto-Fenton e Eletro-Fenton, alcançando um novo patamar de eficiência.

A OL teve uma evolução similar recorrendo também à utilização de elétrodos para aumentar a eficiência do sistema, diminuir o tempo de reação e moderar as condições do processo que costuma funcionar a temperatura e pressão elevadas. Por isso, também se recorre aos catalisadores que têm como principal objetivo possibilitar que a técnica funcione em condições mais moderadas permitindo um investimento menor em equipamento. Todavia pode-se ir no sentido contrário, aumentar mais a temperatura e a pressão e atingir o estado supercrítico da água tornando-a no solvente ideal e permitindo que a degradação dos compostos ocorra em muito menos tempo o que significa que os equipamentos serão de tamanho menor.

Esta evolução tem acontecido em boa parte devido à necessidade de tratar mais eficazmente os efluentes industriais que são bastante diferentes dos efluentes domésticos porque as suas características são muito mais variáveis, podem ter concentrações muito elevadas de compostos orgânicos e muitas vezes contêm compostos orgânicos refratários e tóxicos. Também a presença de compostos inorgânicos e metais pesados tornaram óbvia a necessidade de procurar tratamentos menos convencionais.

Por isso exploraram-se mais processos como UV/H₂O₂, que também é encontrado na natureza, e UV/O₃. Estas técnicas, além de já conterem bons oxidantes, são capazes de produzir, como as outras técnicas, radicais hidroxilo, um dos oxidantes mais poderosos que existe. No entanto o O₃, por exemplo, não é fácil de lidar e se for necessário fornecer luz artificial o processo pode ficar mais caro.

As técnicas baseadas em luz não acabam por aqui, porque existe também o processo de fotocatalise, com especial enfoque no catalisador considerado mais equilibrado, o dióxido de titânio. Este sistema tem como um dos atrativos não ter necessidade de reagentes, baseando-se nas reações do catalisador e na luz para, entre outras coisas, produzir radicais hidroxilo. Além disso o facto de poder funcionar à temperatura ambiente torna-o bastante aliciante. E apesar de aplicações poderem não dar essa ideia, este processo é muito eficaz e capaz de atingir a mineralização total.

Como já se viu, em processos mais evoluídos de OL e OF pode-se utilizar os elétrodos para degradar compostos. Mais precisamente considera-se a Oxidação eletroquímica onde o foco é o ânodo, porque é aí que se formam os radicais ativos como os radicais OH[•]. É considerado também um processo bastante limpo porque não precisa de reagentes e é bastante adaptável. Todavia é mais efetivo em efluentes industriais que tenham concentrações razoáveis de iões cloreto, sendo porém já muito efetivo, como foi demonstrado, mesmo em situações menos favoráveis.

Este processo é o último dos chamados Processos Avançados de Oxidação, que se centram na produção de radicais ativos como os radicais hidroxilo. Porém a OL e afins não são normalmente considerados como fazendo parte deste grupo, apesar de, como foi demonstrado também conduzirem à produção de radicais ativos. Também os processos físicos produzem radicais ativos apesar de não serem considerados como fazendo parte dos PAO.

Os processos físicos, baseados no uso de Ultrassons e de Feixe de elétrões, são dos tratamentos de águas residuais mais recentes. Fundamentalmente baseiam-se na ideia de

fornecer energia ao sistema para que as reações ocorram. Os Ultrassons atuam através de um processo específico chamado cavitação que cria bolhas onde ocorrem as reações e a produção de radicais. Já os feixes de elétrons baseiam-se simplesmente na sua densidade energética. Qualquer uma destas técnicas é bastante poderosa, no entanto podem ser bastante dispendiosas.

E este é o grande problema de todas as técnicas apresentadas, pois são todas caras em comparação com os tratamentos convencionais. Por isso, fazem-se combinações entre diversas técnicas tornando os sistemas mais eficientes, como foi demonstrado, por necessitarem de menos reagentes, de menos energia e/ou de equipamentos de menores dimensões.

Os processos apresentados produzem muito pouca poluição secundária mas, isso só acontece realmente com a mineralização total dos compostos, o que normalmente implica maiores custos para alcançar. Na combinação destas técnicas com tratamento convencionais, como o tratamento biológico, estas normalmente funcionam como pré-tratamento degradando os compostos refratários e tóxicos e criando as condições para um tratamento biológico. Isto permite diminuir significativamente os custos.

Desta forma, a motivação para a maior parte dos estudos mais recentes referentes a estas técnicas tem sido melhorar a eficiência diminuindo os custos, correspondendo aos desígnios da legislação cada mais restritiva em relação à qualidade das descargas.

5. Conclusão

Os efluentes industriais são cada vez mais um motivo de preocupação, os efeitos que têm quer no ambiente quer na saúde pública são nefastos e os tratamentos convencionais já não são suficientes para impedir a descarga dos poluentes no ambiente, sobretudo em concentrações que cumpram as leis cada vez mais restritivas de descarga de efluentes. Além disso as indústrias procuram cada vez mais diminuir custos, tornando-se mais importante a recirculação de água dentro do processo industrial. Por isso, o desenvolvimento de técnicas avançadas de tratamento tem sido tão grande. Porém, apesar das elevadas eficiências que apresentam e de muitas vezes não criarem fluxos secundários, a implementação destas técnicas ainda apresenta algumas restrições. Isto mesmo tendo em conta a grande versatilidade que várias destas técnicas demonstraram, olhando para o número de aplicações a diferentes indústrias e aos estudos de degradação de vários compostos que têm sido apresentados.

O problema está nos custos que ainda são bastante elevados, ao ponto de as indústrias por vezes escolherem pagar as multas em vez de instalar tratamentos compatíveis com a qualidade necessária para os seus efluentes. Como exemplos das diferenças de custo entre as técnicas avançadas e os tratamentos convencionais, refira-se que o tratamento de águas residuais por lamas ativadas custa 0,25 €/m³, enquanto a utilização de Foto-Fenton solar custa 14,1 €/m³ (Sánchez Pérez *et al.*, 2013). Mas este nem é o tratamento mais caro, os Ultrassons utilizados para degradar o fenol a 90 % custam 3.096 €/m³ (Mahamuni & Adewuyi, 2010). Este tipo de situações levou à procura de formas para baixar os custos. Uma delas é a combinação de técnicas avançadas, por exemplo, uma combinação entre os Ultrassons e a Fotólise com UV/O₃ na situação anteriormente referida, em que os Ultrassons tinham sido aplicados isoladamente, custa apenas 18 €/m³ (Mahamuni & Adewuyi, 2010). Esta diferença de custos é uma das razões para se estudarem diversas combinações de técnicas, não menosprezando nunca a necessidade de eficiência. Além da combinação de técnicas, a utilização de catalisadores também tem sido uma forma de baixar custos e aumentar eficiências.

No entanto, olhando para os custos das lamas ativadas, verifica-se que mesmo combinadas entre si as técnicas avançadas são mais caras. Por isso a solução encontrada foi integrar os dois tipos de processos com a eficiência das técnicas avançadas e os custos dos tratamentos convencionais.

Apesar de haver atualmente técnicas avançadas bastante interessantes do ponto de vista de características e aplicações, como a Fotocatálise com TiO₂ e a Oxidação eletroquímica, por não produzirem lamas, por não necessitarem de químicos adicionais e por serem até bastantes simples, com a fotocatalise a ser um pouco mais complicada, o futuro é a combinação de técnicas, a sinergia entre elas. Mesmo técnicas de futuro como os Ultrassons e o Feixe de eletrões, só são realmente de futuro por serem capaz de se combinar facilmente com outras técnicas, por serem extremamente eficazes e bastante simples.

Os motivos que têm levado aos grandes desenvolvimentos anteriormente referidos na área do tratamento de efluentes industriais, foram as cada vez maiores restrições legais colocadas à descarga de águas residuais. Atualmente, a necessidade de recirculação da água para tornar

os processos industriais mais eficientes é também um motivo para a utilização de técnicas mais avançadas. Isto tem facilitado a obtenção de maior investimento por parte das indústrias pois permitirá maior recuperação de água, um bem cada vez mais caro e, dependendo dos processos industriais, a recuperação de reagentes que pesam bastante na despesa das empresas.

Em suma, o futuro do tratamento das águas residuais industriais parece residir na sinergia entre as técnicas avançadas e os tratamentos convencionais, muitas vezes funcionando as primeiras como pré-tratamento das segundas. Prevê-se também a realização de mais estudos, mais investimento no desenvolvimento de técnicas já existentes e o aprofundamento do conhecimento de técnicas recentes ainda pouco utilizadas. Com restrições de descarga mais exigentes e o preço da água e dos reagentes a aumentar, este campo de investigação tem fortes perspectivas de crescimento, quer em termos de investigação quer em termos de desenvolvimento de tecnologias e aplicações comerciais.

6. Bibliografia

- Abdel-Halim, S. H., Shehata, A. M. A., & El-Shahat, M. F. (2003). Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water research*, 37(7), 1678–1683.
- Abdou, L. A. W., Hakeim, O. A., Mahmoud, M. S., & El-naggar, A. M. (2011). Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 752–758.
- Adeyuyi, Y. G. (2001). Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4681–4715.
- Adeyuyi, Y. G. (2005). Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3409–3420.
- Aken, P. Van, Eyck, K. Van, Degreé, J., Liers, S., & Luyten, J. (2013). COD and AOX Removal and Biodegradability Assessment for Fenton and O₃/UV Oxidation Processes: A Case Study from a Graphical Industry. *Ozone: Science & Engineering*, 35, 16–21.
- Akmehmet Balcioglu, I., & Otker, M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 50(1), 85–95.
- Aleksić, M., Kušić, H., Koprivanac, N., Leszczynska, D., & Božić, A. L. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, 257(1-3), 22–29.
- Amirsardari, Y., Yu, Q., & Williams, P. (2001). Effect of ozonation and UV irradiation with direct filtration on disinfection and disinfection by-product precursors in drinking water treatment. *Environmental technology*, 22(9), 1015–1023.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51–59.
- Anotai, J., Su, C., Tsai, Y., & Lu, M. (2010). Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 888–893.
- Atmaca, E. (2009). Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 109–114.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 1–9.
- Bagastyo, A. Y., Batstone, D. J., Kristiana, I., Gernjak, W., Joll, C., & Radjenovic, J. (2012). Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH. *Water research*, 46(18), 6104–6112.
- Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Ávila-Córdoba, L., Pavón-Silva, T., & Bilyeu, B. (2006). Electrochemical Treatment Applied to Food-Processing Industrial Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 34–38.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., & Krutzler, T. (1999). The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 53, 131–144.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128–134.
- Beltrán, F. J., Encinar, J. M., & González, J. F. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water research*, 31(10), 2415–2428.
- Benjamin, K. M., & Savage, P. E. (2005). Supercritical Water Oxidation of Methylamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5318–5324.
- Bhargava, S. K., Tardio, J., Prasad, J., Fogar, K., Akolekar, D. B., & Grocott, S. C. (2006). Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 1221–1258.
- Blöcher, C., Niewersch, C., & Melin, T. (2012). Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water research*, 46(6), 2009–2019.
- Brillas, E., Sire, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.

- Cañizares, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M. A., & Saez, C. (2006). Electrochemical Oxidation of Azoic Dyes with Conductive-Diamond Anodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(10), 3468–3473.
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2003). Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 956–962.
- Cañizares, P., Sáez, C., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2004). Electrochemical Oxidation of Polyhydroxybenzenes on Boron-Doped Diamond Anodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(21), 6629–6637.
- Carvalho, F., Prazeres, A. R., & Rivas, J. (2013). Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the total environment*, 445-446, 385–396.
- Chatzisyneon, E., Diamadopoulou, E., & Mantzavinos, D. (2009). Effect of key operating parameters on the non-catalytic wet oxidation of olive mill wastewaters. *Water science and technology*, 59(12), 2509–2518.
- Chen, G., Lei, L., & Yue, P.-L. (1999). Wet Oxidation of High-Concentration Reactive Dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(5), 1837–1843.
- Chin, A., & Bérubé, P. R. (2005). Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water research*, 39(10), 2136–2144.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027.
- Chun, J., Lee, H., Lee, S.-H., Hong, S.-W., Lee, J., Lee, C., & Lee, J. (2012). Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. *Chemosphere*, 89(10), 1230–1237.
- Collado, S., Laca, A., & Diaz, M. (2012). Decision criteria for the selection of wet oxidation and conventional biological treatment. *Journal of environmental management*, 102, 65–70.
- Collado, S., Laca, A., & Diaz, M. (2013). Effect of intermediate compounds and products on wet oxidation and biodegradation rates of pharmaceutical compounds. *Chemosphere*, 92(2), 207–212.
- Czaplicka, M., Kurowski, R., Jaworek, K., & Bratek, Ł. (2013). Application of advanced oxidation processes for cleaning of industrial water generated in wet dedusting of shaft furnace gases. *Environmental Technology*, 34(11), 1455–1462.
- Dadkhah, A. A., & Akgerman, A. (2002). Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil. *Journal of Hazardous Materials*, 93(3), 307–320.
- Dai, Q., Lei, L., & Zhang, X. (2008). Enhanced degradation of organic wastewater containing p-nitrophenol by a novel wet electrocatalytic oxidation process: Parameter optimization and degradation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 61(2), 123–129.
- Deng, Y., Englehardt, J. D., Abdul-Aziz, S., Bataille, T., Cueto, J., De Leon, O., ... Tomoyuki, S. (2013). Ambient iron-mediated aeration (IMA) for water reuse. *Water research*, 47(2), 850–858.
- Dhale, A. D., & Mahajani, V. V. (1999). Reactive Dye House Wastewater Treatment. Use of Hybrid Technology: Membrane, Sonication Followed by Wet Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(5), 2058–2064.
- Ding, X., Ai, Z., & Zhang, L. (2012). Design of a visible light driven photo-electrochemical/electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 239-240, 233–240.
- Du, X., Zhang, R., Gan, Z., & Bi, J. (2013). Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation. *Fuel*, 104, 77–82.
- Duarte, C. L., Geraldo, L. L., Junior, O. de A. P., Borrelly, S. I., Sato, I. M., & Sampa, M. H. de O. (2004). Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 71, 443–447.
- Duarte, C. L., Sampa, M. H. O., Rela, P. R., Oikawa, H., Silveira, C. G., & Azevedo, A. L. (2002). Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation-induced decomposition of pollutants in industrial effluents. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 647–651.
- Elaoud, S. C., Panizza, M., Cerisola, G., & Mhiri, T. (2012). Coumaric acid degradation by electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 667, 19–23.
- El-Gohary, F. A., Badawy, M. I., El-Khateeb, M. A., & El-Kalliny, A. S. (2009). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1536–1541.
- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., & Sillanpää, M. E. T. (2010). Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic

- irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. *Desalination*, 255(1-3), 179–187.
- Fu, F., Xie, L., Tang, B., Wang, Q., & Jiang, S. (2012). Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 283–287.
- Fu, H., Suri, R. P. S., Chimchirian, R. F., Helmig, E., & Constable, R. (2007). Ultrasound-Induced Destruction of Low Levels of Estrogen Hormones in Aqueous Solutions. *Environmental Science & Technology*, 41, 5869–5874.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(March), 1–21.
- Fukunaga, M. T., Guimarães, J. R., & Bertazzoli, R. (2008). Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 236–241.
- Gallipoli, A., & Braguglia, C. M. (2012). High-frequency ultrasound treatment of sludge: combined effect of surfactants removal and floc disintegration. *Ultrasonics sonochemistry*, 19(4), 864–871.
- García Einschlag, F. S., Carlos, L., & Capparelli, A. L. (2003). Competition kinetics using the UV/H₂O₂ process: a structure reactivity correlation for the rate constants of hydroxyl radicals toward nitroaromatic compounds. *Chemosphere*, 53(1), 1–7.
- García-Morales, M. A., Roa-Morales, G., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., & Rodrigo, M. A. (2013). Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*, 27, 34–37.
- Ghosh, P., Samanta, A. N., & Ray, S. (2010). COD Reduction of Petrochemical Industry Wastewater Using Fenton's Oxidation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(December), 1021–1026.
- Golash, N., & Gogate, P. R. (2012). Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors. *Ultrasonics sonochemistry*, 19(5), 1051–1060.
- Gomes, H. T., Figueiredo, J. L., & Faria, J. L. (2007). Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater. *Catalysis Today*, 124(3-4), 254–259.
- Gondal, M. A., Li, C., Chang, X., Sikong, L., Yamani, Z. H., Zhou, Q., ... Lin, Q. (2012). Facile preparation of magnetic C/TiO₂/Ni composites and their photocatalytic performance for removal of a dye from water under UV light irradiation. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47(4), 570–576.
- Guimarães, J. R., Maniero, M. G., & Araújo, R. N. De. (2012). A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 110, 33–39.
- Han, B., Kim, J. K., Kim, Y., Seung Choi, J., & Young Jeong, K. (2012). Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(9), 1475–1478.
- Hellenbrand, R., Mantzavinos, D., Metcalfe, I. S., & Livingston, A. G. (1997). Integration of Wet Oxidation and Nanofiltration for Treatment of Recalcitrant Organics in Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 5054–5062.
- Hirota, K., Hakoda, T., Taguchi, M., Takigami, M., Kim, H., & Kojima, T. (2003). Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators. *Environmental science technology*, 37(14), 3164–3170.
- Ho, D. P., Vigneswaran, S., & Ngo, H. H. (2010). Integration of Photocatalysis and Microfiltration in Removing Effluent Organic Matter from Treated Sewage Effluent. *Separation Science and Technology*, 45(2), 155–162.
- Homlok, R., Takács, E., & Wojnárovits, L. (2013). Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere*, 91(3), 383–389.
- Horikoshi, S., Hojo, F., Hidaka, H., & Serpone, N. (2004). Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Technique. 8. Fate of Carboxylic Acids, Aldehydes, Alkoxycarbonyl and Phenolic Substrates in a Microwave Radiation Field in the Presence of TiO₂ Particles under UV Irradiation. *Environmental Science & Technology*, 38(7), 2198–2208.

- Huang, Y., Huang, Y., Chang, P., & Chen, C. (2008). Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 655–662.
- Huang, Y.-H., Su, H.-T., & Lin, L.-W. (2009). Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes. *Journal of Environmental Sciences*, 21(1), 35–40.
- Ibanez, J. G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., & Singh, M. M. (2007). *Environmental Chemistry: Fundamentals*. Springer.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., & Jiang, J. (2010). A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 813–817.
- Jung, Y., Park, J.-Y., Ko, S.-O., & Kim, Y.-H. (2013). Stabilization of hydrogen peroxide using phthalic acids in the Fenton and Fenton-like oxidation. *Chemosphere*, 90(2), 812–819.
- Kaçar, Y., Alpay, E., & Ceylan, V. K. (2003). Pretreatment of Afyon alcaolide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO). *Water Research*, 37(5), 1170–1176.
- Kang, J., Zhan, W., Li, D., Wang, X., Song, J., & Liu, D. (2011). Integrated catalytic wet air oxidation and biological treatment of wastewater from Vitamin B6 production. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36(9-11), 455–458.
- Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., & Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438–445.
- Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235–1243.
- Khan, E., Wirojanagud, W., & Sermsai, N. (2009). Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1024–1034.
- Kim, T.-H., Kim, S. D., Kim, H. Y., Lim, S. J., Lee, M., & Yu, S. (2012). Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 237–242.
- Kim, T.-H., Lee, J.-K., & Lee, M.-J. (2007). Biodegradability enhancement of textile wastewater by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(1), 1037–1041.
- Kishimoto, N., Kitamura, T., Kato, M., & Otsu, H. (2013). Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe²⁺/HOCl system. *Water research*, 47(5), 1919–1927.
- Kunukcu, Y. K. (2005). Kinetics of wet air oxidation (WAO) of alcaolide factory wastewater. *Journal of environmental science and health Part A Toxic/hazardous substances environmental engineering*, 40(4), 793–803.
- Kurbus, T., Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (2002). The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54(1), 67–78.
- Kwan, W. P., & Voelker, B. M. (2003). Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental science technology*, 37(6), 1150–1158.
- Kwon, M., Yoon, Y., Cho, E., Jung, Y., Lee, B., Paeng, K., & Kang, J. (2012). Removal of iopromide and degradation characteristics in electron beam irradiation process. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 126–134.
- Lamsal, R., Walsh, M. E., & Gagnon, G. A. (2011). Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*, 45(10), 3263–3269.
- Lei, L., & Dai, Q. (2007). High Performance on the Degradation of Cationic Red X-GRL by Wet Electrocatalytic Oxidation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26), 8951–8958.
- Lei, P., Wang, F., Gao, X., Ding, Y., Zhang, S., Zhao, J., ... Yang, M. (2012). Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228(2010), 185–194.
- Leong, T., Ashokkumar, M., & Kentish, S. (2011). The fundamentals of power ultrasound – a review. *Acoustics Australia*, 39(2), 54–63.
- Leshem, E. N., Ergas, S. J., & Reckhow, D. A. (2006). Electrochemical Oxidation and Ozonation for Textile Wastewater Reuse. *Journal of Environmental Engineering*, 132(3), 324–331.

- Lesko, T., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2006). Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water. *Environmental science technology*, 40(21), 6818–6823.
- Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today*, 124(3-4), 172–184.
- Li, J., Ai, Z., & Zhang, L. (2009). Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 18–25.
- Lim, T., Yap, P., Srinivasan, M., & Fane, A. G. (2011). TiO₂/AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for Water Treatment and Reclamation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 1173–1230.
- Liu, L., Zhao, G., Pang, Y., Lei, Y., Gao, J., & Liu, M. (2010). Integrated Biological and Electrochemical Oxidation Treatment for High Toxicity Pesticide Pollutant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 5496–5503.
- Lofrano, G., Meriç, S., Belgiorno, V., & Napoli, R. M. A. (2007). Fenton's oxidation of various-based tanning materials. *Desalination*, 211(1-3), 10–21.
- Lofrano, G., Rizzo, L., Grassi, M., & Belgiorno, V. (2009). Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination*, 249(2), 878–883.
- Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*, 53(1), 81–91.
- Ma, Y.-S., Sung, C.-F., & Lin, J.-G. (2010). Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 320–325.
- Machado, Ê. L., Dambros, V. D. S., Kist, L. T., Lobo, E. A. A., Tedesco, S. B., & Moro, C. C. (2012). Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223, 1753–1764.
- Madden, T. H., Datye, A. K., Stange, B. M., Prairie, M. R., & Majumdar, S. A. (1997). Oxidation of Metal-EDTA Complexes by TiO₂ Photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 31(12), 3475–3481.
- Mahamuni, N. N., & Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 990–1003.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
- Mantzavinos, D., Sahibzada, M., Livingston, A. G., Metcalfe, I. S., & Hellgardt, K. (1999). Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment. *Catalysis Today*, 53, 93–106.
- Martin, D. I., Margaritescu, I., Cirstea, E., Togoe, I., Ighigeanu, D., Nemtanu, M. R., ... Iacob, N. (2005). Application of accelerated electron beam and microwave irradiation to biological waste treatment. *Vacuum*, 77(4), 501–506.
- Meeroff, D. E., Bloetscher, F., Reddy, D. V., Gasnier, F., Jain, S., McBarnette, A., & Hamaguchi, H. (2012). Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 299–307.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (Fourth Edi.). New York: McGrawHill.
- Mohd Nasir, N., Teo Ming, T., Ahmadun, F.-R., & Sobri, S. (2010). Decomposition and biodegradability enhancement of textile wastewater using a combination of electron beam irradiation and activated sludge process. *Water Science and Technology*, 62(1), 42–47.
- Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., & Palmisano, L. (2006). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today*, 118(1-2), 205–213.
- Mountassir, Y., Benyaich, A., Rezrazi, M., Berçot, P., & Gebrati, L. (2012). Decontamination of synthetic textile wastewater by electrochemical processes: energetic and toxicological evaluation. *Water science and technology*, 66(12), 2586–2596.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B*, 98, 33–50.
- Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1225–1234.

- O'Shea, K. E., & Dionysiou, D. D. (2012). Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2112–2113.
- Ozcan, A., Sahin, Y., & Oturan, M. A. (2008). Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 73(5), 737–744.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2004). Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environmental science technology*, 38(20), 5470–5475.
- Park, W., Hwang, M.-H., Kim, T.-H., Lee, M.-J., & Kim, I. S. (2009). Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pre-treatment. *Radiation Physics and Chemistry*, 78(2), 124–129.
- Pérez-González, A., Urriaga, A. M., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water research*, 46(2), 267–283.
- Petrovic, M., Gehringer, P., Eschweiler, H., & Barceló, D. (2007). Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents. *Chemosphere*, 66(1), 114–122.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1–84.
- Qu, X., Gao, W. J., Han, M. N., Chen, A., & Liao, B. Q. (2012). Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment—towards system closure. *Bioresource technology*, 116, 1–8.
- Rezaee, A., Ghaneian, M. T., Hashemian, S. J., Moussavi, G., Khavanin, A., & Ghanizadeh, G. (2008). Decolorization of Reactive Blue 19 Dye from Textile Wastewater by the UV-H₂O₂ Process. *Journal of Applied Sciences*, 8(6), 1108–1112.
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water research*, 45(15), 4311–4340.
- Sánchez Pérez, J. A., Román Sánchez, I. M., Carra, I., Cabrera Reina, A., Casas López, J. L., & Malato, S. (2013). Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. *Journal of hazardous materials*, 244-245, 195–203.
- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Péringer, P., Benitez, N., & Pulgarin, C. (2002). Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76(2-4), 301–315.
- Serikawa, R M, Isaka, M., Su, Q., Usui, T., Nishimura, T., Sato, H., & Hamada, S. (2000). Wet electrolytic oxidation of organic pollutants in wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 875–883.
- Serikawa, R. M. (2007). Wet electrolytic oxidation of organic sludge. *Journal of hazardous materials*, 146(3), 646–651.
- Shang, N.-C., Chen, Y.-H., Ma, H.-W., Lee, C.-W., Chang, C.-H., Yu, Y.-H., & Lee, C.-H. (2007). Oxidation of methyl methacrylate from semiconductor wastewater by O₃ and O₃/UV processes. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 307–312.
- Shanthi, V., Ramanathan, K., & Basha, C. A. (2011). Domestic Sewage treatment using Batch Stirred Tank Electrochemical Reactor. *International Journal of ChemTech Research*, 3(3), 1711–1721.
- Shih, Y.-J., Lin, C.-P., & Huang, Y.-H. (2013). Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater. *Separation and Purification Technology*, 104, 100–105.
- Shin, H.-S., Kim, Y.-R., Han, B., Makarov, I. E., Ponomarev, A. V., & Pikaev, A. K. (2002). Application of electron beam to treatment of wastewater from papermill. *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 539–547.
- Silva, A. M. , Castelo-Branco, I. M., Quinta-Ferreira, R. M., & Levec, J. (2003). Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 963–970.
- Singh, K., & Arora, S. (2011). Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(9), 807–878.
- Soon, A. N., & Hameed, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1-3), 1–16.

- Southworth, B. A., & Voelker, B. M. (2003). Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in the presence of fulvic acid. *Environmental science technology*, 37(6), 1130–1136.
- Stepnowski, P., Siedlecka, E. M., Behrend, P., & Jastorff, B. (2002). Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, 36(9), 2167–2172.
- Su, C., Panopio, L. V., Peralta, G. L., & Lu, M. (2013). Application of Fered-Fenton process for m-phenylenediamine degradation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48, 1012–1018.
- Ting, W.-P., Huang, Y.-H., & Lu, M.-C. (2011). Oxidation of 2,6-dimethylaniline by the Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(10), 1085–1091.
- Toor, R., & Mohseni, M. (2007). UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere*, 66(11), 2087–2095.
- Trujillo, D., Font, X., & Antoni, S. (2006). Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes. *Journal of Hazardous materials B*, 138, 201–204.
- Vahdat, A., Bahrami, S. H., Arami, M., & Motahari, A. (2010). Decomposition and decoloration of a direct dye by electron beam radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(1), 33–35.
- Voglar, D., & Lestan, D. (2010). Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 152–157.
- Wang, G. S., Liao, C. H., Chen, H. W., & Yang, H. C. (2006). Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment. *Environmental technology*, 27(3), 277–287.
- Wang, J., Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ma, T., Zhang, G., ... Li, Y. (2007). Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO₂ catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 545–551.
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251–325.
- Wang, M., Yang, R., Wang, W., Shen, Z., Bian, S., & Zhu, Z. (2006). Radiation-induced decomposition and decoloration of reactive dyes in the presence of H₂O₂. *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 286–291.
- Yang, J., Wang, J., & Jia, J. (2009). Improvement of Electrochemical Wastewater Treatment through Mass Transfer in a Seepage Carbon Nanotube Electrode Reactor. *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3796–3802.
- Yap, C. L., Gan, S., & Ng, H. K. (2011). Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 83(11), 1414–1430.
- Yi, Q., Niu, F., & Yu, W. (2011). Pd-modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose. *Thin Solid Films*, 519(10), 3155–3161.
- Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W. J., & Song, W. (2013). Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. *Water research*, 47(5), 1909–1918.
- Zapata, A., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A., Oller, I., & Maldonado, M. I. (2010). Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water. *Catalysis Today*, 151(1-2), 100–106.
- Zerva, C., Peschos, Z., Pouloupoulos, S. G., & Philippopoulos, C. J. (2003). Treatment of industrial oily wastewaters by wet oxidation. *Journal of hazardous materials B*, 97(1-3), 257–265.
- Žgajnar Gotvajn, A., Zagorc-Končan, J., & Cotman, M. (2011). Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. *Desalination*, 275(1-3), 269–275.
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., & Tang, F. (2007). Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of hazardous materials*, 145(1-2), 227–232.
- Zhang, H., Zhang, D., & Zhou, J. (2006). Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 106–111.
- Zhang, J., Li, J., Thring, R. W., Hu, X., & Song, X. (2012). Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of hazardous materials*, 203-204, 195–203.

- Zhao, D., Ding, C., Wu, C., & Xu, X. (2012). Kinetics of Ultrasound-Enhanced Oxidation of p-Nitrophenol by Fenton's Reagent. *Energy Procedia*, 16, 146–152.
- Zhou, M., Dai, Q., Lei, L., Chun'an, M. A., & Wang, D. (2005). Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism. *Environmental science technology*, 39(1), 363–370.
- Zhou, M., & He, J. (2007). Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation—A comparative study. *Electrochimica Acta*, 53(4), 1902–1910.
- Zhu, W., Huang, H., Hu, H., Yang, M., & Wu, Y. (2010). Decomposition of thiocyanate in wastewater by electron beam radiolysis, 1–4.
- Zhu, X., Tian, J., Liu, R., & Chen, L. (2011). Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, 81(3), 444–450.