



PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL

ADVANCED OXIDATIVE PROCESS AND ENVIRONMENTAL APPLICATION

Núbia Natália de Brito¹, Victor Borges Marinho Silva²

Recebido em 30 de janeiro de 2012; recebido para revisão em 03 de abril de 2012; aceito em 04 de abril de 2012; disponível on-line em 20 de abril de 2012.

PALAVRAS CHAVES:

Fotocatálise;
Processo Oxidativo;
Degradação de contaminantes orgânicos.

KEYWORDS:

Photocatalysis;
Oxidative Process;
Degradation of organic contaminants.

RESUMO: Os processos oxidativos avançados têm obtido grande atenção devido o aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de águas residuárias, o que tem sido motivo para a busca de novas metodologias visando a remediação desses rejeitos. Diante disto, este trabalho teve objetivo estudar os processos baseados em oxidação avançada tais como: fotocatalise heterogênea TiO₂/UV; tratamento fotoquímico H₂O₂/UV e processos baseados no reagente de Fenton. Os três processos apresentados baseiam se na geração de radicais hidroxila que é um poderoso e não seletivo oxidante (E₀= 2,8 eV). A revisão descreve os principais fundamentos destes processos e discute mecanismos de degradação de contaminantes orgânicos. As principais limitações das técnicas apresentadas referem-se à construção de reatores em escala real, os custos com energia e o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo. Com relação as principais vantagens é possível destacar: a simplicidade de aplicação do processo e a eficiência na degradação de compostos altamente recalcitrantes.

ABSTRACT: The advanced oxidative processes have gotten great attention due the increase of the complexity and difficulty in the wastewater treatment, what it has been reason for the search of new methodologies aiming at the remediation of these effluents. Ahead of this, in this work, it was studied the process based in advanced oxidation, such as: heterogeneous photocatalysis TiO₂/UV; photochemical treatment H₂O₂/UV and processes based on Fenton's reagent. The three processes present the generation of radicals hidroxila that it is a powerful and not selective oxidante (2,8 E₀= eV). This review describes the processes fundaments main and discusses degradation mechanisms of organic contaminants. The main limitations of the presented techniques are: construction of reactors in real scale, the costs with energy and the development of catalysers of low cost. The main advantages are: the process application simplicity and the efficiency in the recalcitrant highly composite degradation.

* Contato com os autores:

¹ e-mail : nubiabrito@quimica.ufg.br (N. N. Brito)

Professora Dra. Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

² e-mail : victorbms87@hotmail.com (V. B. M. Silva)

Aluno de Iniciação Científica Voluntária do curso de Química Industrial

1. INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Os resíduos produzidos em geral, frequentemente contém poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (coagulação/floculação; adsorção com carvão ativado; precipitação; degradação biológica, dentre outros) (Souza e Peralta-Zamora, 2006).

Os principais tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- Separação de fases: Sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- Transição de fases: Destilação, evaporação e cristalização;
- Transferência de fases: Adsorção, extração por solventes;
- Separação molecular: Ultrafiltração, osmose reversa, diálise (Freire, et al., 2000).

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Ocorrem também problemas associados à perda de atividade dos adsorventes o que torna os procedimentos pouco viáveis economicamente (Freire, et al., 2000).

Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possuem extrema importância em um tratamento efetivo. Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas, o que necessariamente implica a geração de fases sólidas (lodos) altamente contaminados (Freire, et al., 2000).

Uma outra forma de remediação de águas residuárias é o tratamento bioquímico através de wetlands que utiliza plantas aquáticas (flutuantes e emergentes) solos, e a associação de microrganismos para remoção de contaminantes de diversos tipos de águas residuárias (Aluko e Sridhar, 2005). O termo wetlands é utilizado para caracterizar vários ecossistemas naturais que ficam parcial ou totalmente inundados durante o ano.

Os wetlands naturais são facilmente reconhecidos como várzeas de rios, os igapós na Amazônia, os banhados, os pântanos, as formações lacustres de baixa profundidade, as grandes ou pequenas áreas com lençol freático muito alto, os manguezais, entre outros. Os wetlands construídos são, pois, ecossistemas artificiais com diferentes tecnologias, utilizando os princípios básicos de modificação da qualidade da água dos wetlands naturais (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).

O tratamento biológico mais utilizado é através de lagoas de estabilização que se caracteriza pela simplicidade, eficiência e baixo custo, onde a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e redução fotossintética das algas (Orupold, et al., 1997). Além disso, são sistemas indicados para as

condições brasileiras devido aos seguintes aspectos: clima favorável (temperatura e insolação elevadas), operação simples, necessidade de pouco ou nenhum equipamento (Orupold, et al., 1997; Robinson e Luo, 1991; Robinson e Barr, 1999).

Em tratamento biológico por lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecido, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda (efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas) é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidas. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são bastantes críticos (Freire, et al., 2000; Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais. Dentre os processos químicos de eliminação de compostos poluentes há métodos bastante discutíveis como, por exemplo, a precipitação e a incineração. A precipitação, assim como, os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos não eliminando completamente o problema ambiental (Freire, et al., 2000).

A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes, principalmente os organoclorados. No entanto, sua utilidade é muito duvidosa, porque além de apresentar um custo alto, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos (Freire, et al., 2000).

Atualmente existem métodos de tratamentos mais eficientes, que visam minimizar ao máximo o impacto à natureza, baseando-se na degradação dos poluentes a substâncias mais facilmente degradáveis mudando sua estrutura química, para que se tornem substâncias inofensivas ou inertes, tais como dióxido de carbono e água.

Neste aspecto destacam-se os (POA), Processos oxidativos avançados, os quais utilizam da geração de espécies altamente oxidantes em geral radicais hidroxila, para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado. Os Processos Oxidativos Avançados podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos (De Moraes e Peralta-Zamora, 2005).

Combinando-se os processos avançados com um tratamento prévio ou posterior, pretende-se, em geral, apenas a transformação dos compostos tóxicos e/ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias facilmente elimináveis (Kammradt e Fernandes, 2004). Segundo Kunz e colaboradores (2002) os processos combinados podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente. Atualmente dispomos de vários métodos para tratamento de efluentes, podendo ser classificados principalmente em físicos, químicos e biológicos. A combinação destes para tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objetivos que se quer atingir no tratamento.

Neste artigo serão abordadas três metodologias de tratamento via processo oxidativo avançado (fotocatálise heterogênea UV/TiO₂, tratamento fotoquímico UV/H₂O₂ e o tratamento via fenton e foto-fenton), avaliando os mecanismos envolvidos, a eficiência da técnica, e suas vantagens e desvantagens.

2. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO UTILIZANDO H₂O₂/UV

Para os processos fotoquímicos a transparência óptica do líquido a ser tratado é de grande importância. Com o aumento da turvação a eficácia da ativação dos oxidantes através dos raios ultravioleta diminui devido à absorção da radiação ultravioleta por outras substâncias contidas no meio reacional (Kammradt e Fernandes, 2004). O peróxido de hidrogênio por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve apenas pouca radiação ultravioleta UV com comprimento de onda acima de 280 nm. Por isso, para a ativação do peróxido de hidrogênio, ou seja, para que ocorra a sua fissão homolítica, somente a radiação rica em energia e de onda curta da faixa UV-C é utilizável (Teixeira e Jardim, 2004).

Uma das formas de emprego do tratamento fotoquímico se baseia na geração do radical (.OH) utilizando peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio, por ser um oxidante energético, é muito utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes e também para eliminar a coloração persistente de efluentes pós tratamento biológicos. Entretanto, o emprego do peróxido de hidrogênio

combinado com a radiação ultravioleta (UV) (reação indireta) gera o radical hidroxila que é um agente químico com maior poder de oxidação (eq. 1).



A reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^0 = +2,80 \text{ V}$) é mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular ($E^0 = +1,78\text{V}$), podendo assim, promover oxidação mais energética.

A decomposição de vários poluentes orgânicos presentes em rejeitos industriais tem sido efetivamente verificada através da geração de radicais hidroxila utilizando peróxido de hidrogênio e radiação UV (Schrank, et al., 2005; Ince, et al., 2002). Os contaminantes orgânicos (representados por RH, RX, PhX) podem ser oxidados pelo radical hidroxila de acordo com três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica. (Moraes e Azevedo, 2010):

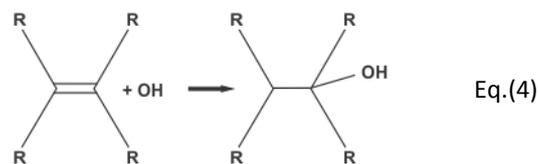
a) Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 2). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radical peróxido (Equação 3), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos:



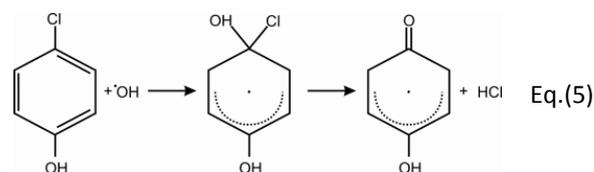
b) Adição Eletrofílica

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 4. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos:



Fonte: Nogueira, et al 2007.

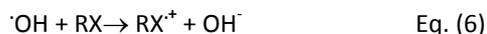
A rápida descoloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 5):



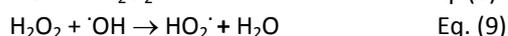
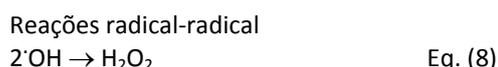
Fonte: Nogueira, et al 2007.

c) Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 6).

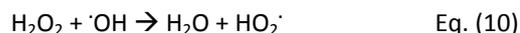


Além destas, outras reações radiculares podem ocorrer (Equações 8 e 9), no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração de substrato orgânico, bem como sua recalcitrância (Nogueira, et al., 2007).

A concentração de H_2O_2 tem um papel importante sobre eficiência do processo. Se por um lado, o peróxido age como uma fonte de radicais livres, por outro, pode agir como interceptador de radicais, como indicado na reação mostrada pela Equação 10:



O aumento na concentração de H_2O_2 não pode ser feito, portanto, além de certos limites porque o peróxido de hidrogênio gera radical peróxido, o qual apresenta potencial de oxidação inferior.

Uma grande vantagem do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é a não introdução de sais (catalisadores) durante o tratamento; assim, deixa-se de ter uma etapa de separação de sólidos posterior ao POA. Por outro lado, o baixo coeficiente de absorvidade do H_2O_2 , em 254 nm, é apontado como a maior desvantagem deste processo. Neste comprimento de onda, a absorvidade molar do peróxido de hidrogênio é de apenas $20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; logo, deve-se esperar uma pequena geração de radicais hidroxila. Este seria o motivo pelo qual uma grande quantidade de H_2O_2 é necessária para tratar efluentes com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Cavalcante et al., 2005).

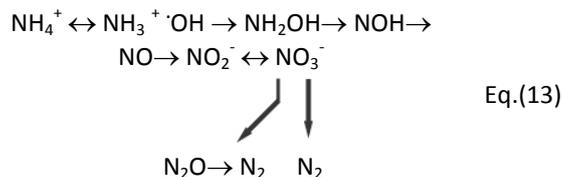
A fotólise do H_2O_2 aquoso é dependente do pH e cresce na medida em que condições mais alcalinas são usadas. Isto ocorre devido ao alto coeficiente de absorvidade molar do ânion HO_2^- , que a 254 nm é de $240 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Todavia, baixos valores de pH (na faixa de 2,5-3,5) são normalmente preferidos para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, uma vez que em pH ácido o efeito dos capturadores de radicais, especialmente o de íons como carbonatos e bicarbonatos, é anulado. As reações destes capturadores com o radical hidroxila estão apresentadas nas Equações 11 e 12 (Cavalcante et al., 2005).



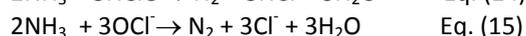
Alguns trabalhos reportam a eficiência da técnica em estudo:

Em corantes reativos a principal evidência do acompanhamento do fenômeno de descoloração refere-se ao desaparecimento da banda de absorção a 487 a 500 nm, que é decorrente da quebra da ligação azo (-N=N-). Araújo et al, (2006) conseguiram redução de 90% da Demanda de Química de Oxigênio para mistura de corantes azul marinho drimarene X-GN150 e vermelho drimarene X-6BN 150.

Em estudo de remediação de chorume de resíduos, Brito e colaboradores (2010a), conseguiram redução de nitrogênio amoniacal na ordem de 97% em chorume de resíduos, através do processo fotoquímico com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Segundo os autores a decomposição química da amônia pode acontecer através da oxidação direta com o radical hidroxila formando vários compostos nitrogenados, entre eles, o nitrogênio gasoso, óxidos de nitrogênio (NO_x) e também compostos iônicos como nitrito e nitrato (Equação 13) (Brito, et al., 2010b).



Segundo os autores a oxidação da amônia pode ser incrementada com aumento da concentração de ácido hipocloroso ou íons hipoclorito em solução:



O ácido hipocloroso pode ser gerado através da reação do cloreto com o radical hidroxila (eq. 16 e 17), sendo que a oxidação da amônia pode seguir via reação indireta com o radical hidroxila.



Segundo os autores isto se deve ao fato de que no chorume estudado existe uma concentração de Fe^{+2} em torno de $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o que levaria a produção de radicais hidroxilas via mecanismos de Foto-Fenton, portanto, fotocatalítico. O chorume apresentou também elevadas concentrações de cloretos ($1770 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) que pode reagir com radicais hidroxilas gerando HClO e ClO^- (Equações 14 e 15).

Estas espécies podem provocar a degradação da amônia o que caracterizaria também um processo como fotocatalítico.

Pirotta e Stulp 2010, utilizaram uma mistura de 6 corantes numa proporção de 30 mg.L⁻¹ cada, totalizando 180 mg.L⁻¹ no efluente final os corantes foram: amarelo crepúsculo, azul indigotina, eritrosina, amarelo tartrazina, amaranto e azul brilhante FCF. Neste estudo foi observado uma redução da coloração do efluente de 96,4% e da Demanda Química de Oxigênio de 38,56% na presença de oxidante H₂O₂ 30 mmol.L⁻¹.

Subtil e colaboradores (2009) obtiveram com o processo UV/H₂O₂ no tratamento térmico de emulsões água e óleo 76% de DQO e 94% de COT. Os autores acreditam que o sistema deva ser investigado em conjunto com outra tecnologia para que seja economicamente viável, podendo resultar em um efluente com boa qualidade e potencial para reuso.

Brito e colaboradores (2010a), conseguiram com o tratamento fotoquímico de chorume de resíduos resultados relacionados a ensaios toxicológicos que demonstraram a possibilidade de utilização de maior concentração de chorume tratado na germinação das sementes de quiabo e balsamina, tais como: 91% de chorume tratado na germinação das sementes de *Abelmoschus esculentus L (quiabo)* e 50% de chorume tratado na germinação das sementes de flores *Impatiens balsamina (balsamina)* (Brito, et al., 2010a).

Desta forma, o emprego do H₂O₂ combinado com a radiação UV tem despertado grande interesse para uso em processos ambientais.

d) Fotocatálise heterogênea TiO₂/UV

Os processos fotocatalíticos, também considerados POA tiveram sua origem na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda, descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

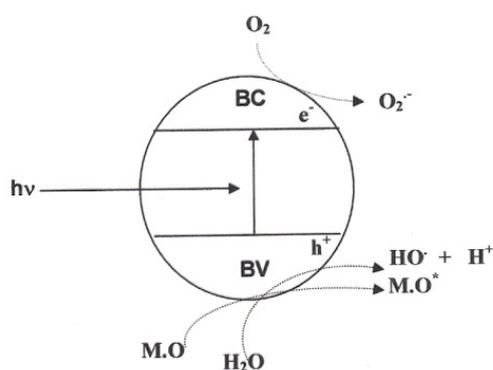
A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (Nogueira e Jardim, 1998).

A possibilidade de aplicação da fotocatalise em descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983 a e b), onde foi demonstrada a degradação de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO₂. Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisadores em todo mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes (Nogueira e Jardim, 1998; Ziolli e Jardim, 1998).

Na fotocatalise heterogênea uma espécie

semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada “band gap” (Figura 1). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h⁺) gerada na BV, criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais (Nogueira e Jardim, 1998; Ziolli e Jardim, 1998).

As reações podem ser efetuadas por meio da oxidação de substratos na lacuna ou mais precisamente através de radicais hidroxilas produzidas no mesmo sítio oxidante ou por meio da redução do oxigênio na banda de condução (Ziolli e Jardim, 1998). A despoluição dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser decomposta até CO₂ e H₂O (Brito et al., 2007).



Onde: BV: Banda de Valência ;
 BC: Banda de condução ;
 e⁻, h⁺ : par elétron-lacuna;
 hv: Radiação externa (UV);
 MO: Matéria orgânica ;
 MO*: Matéria orgânica oxidada.

Figura 1: Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes tais como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente; apresenta insolubilidade em água; estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, e ausência de toxicidade (Nogueira e Jardim, 1998). Por estas razões o TiO₂ tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos apresentando uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, tais como: semicondutores, catálise, fotocatalise, fotoeletroquímica, sensores e células solares. Grande parte das propriedades anteriormente mencionadas provém da estrutura cristalina, de bandas e defeitos de material (González et al., 2004a).

Dentre as estruturas do TiO_2 a forma anatase é a que apresenta a fotoatividade, porém há estudos comprovando que a estrutura rutilica pode apresentar uma pequena fotoatividade (Ziulli e Jardim, 1998). Muitos estudos têm sido desenvolvidos com uma porcentagem de 75% anatase e 25% rutilo apresentando maior fotoatividade (Nogueira e Jardim, 1998).

As aplicações do TiO_2 na decomposição de compostos orgânicos nos últimos anos têm demonstrado ser um método inovador e alternativo para descontaminar água de compostos tóxicos. Durante o processo de degradação fotocatalítica utiliza-se um comprimento de onda adequado (<400nm). A diferença do que ocorre com outras tecnologias é que as substâncias mais complexas podem decompor-se em substâncias mais simples diminuindo acentuadamente a concentração da matéria orgânica (González et al., 2004b).

É bem conhecido que o semicondutor TiO_2 possui uma alta sensibilidade à radiação eletromagnética e em conjunto apresentam uma elevada atividade catalítica na decomposição de compostos tóxicos em solução aquosa (González et al., 2004b).

A principal razão para a elevada atividade catalítica do TiO_2 deve-se a sua capacidade para gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são fortes oxidantes que atacam as moléculas até degradá-las. Ainda que existam diferentes rotas para gerar radicais hidroxilas, um dos mais importantes é por meio da geração do par elétron-lacuna criado durante a excitação eletromagnética do semicondutor. Os radicais hidroxila podem ser produzidos através da interação de moléculas de água com a lacuna da banda de valência (González et al., 2004b).

Até hoje não está claro qual das espécies geradas (elétrons, lacuna ou $\cdot\text{OH}$) é a responsável pela degradação dos poluentes. Não obstante é muito provável que as três espécies estejam envolvidas e que isto pode ser uma das razões principais do poder bactericida, oxidativo e redutor dos processos fotocatalíticos (González et al., 2004b).

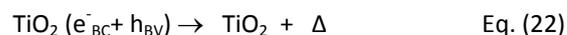
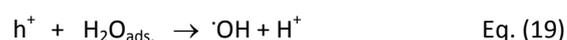
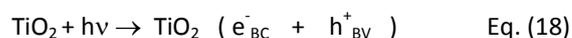
Prevê-se que no futuro os métodos fotocatalíticos serão os mais eficientes para a purificação de várias classes de águas residuárias industriais e domésticas (González et al., 2004b).

d1. Mecanismos que envolvem a fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea, como já mencionado anteriormente, foi desenvolvida na década de 70 por Fujishima e Honda (1972), esta técnica vem sendo aplicada desde a década de 80 em estudo em nível de laboratório na degradação de compostos recalcitrantes. Diversos trabalhos têm comprovado que o processo fotocatalítico é uma importante metodologia com grande aplicação na degradação de compostos recalcitrantes.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor (TiO_2) por luz solar ou artificial. A adsorção de fótons com energia superior à energia de

“bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência (eq.18) (Ziulli e Jardim, 1998). Os potenciais adquiridos são suficiente para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eq.19), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (eq.20) (Ziulli e Jardim, 1998). A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio (eq.21), evitando o processo de recombinação do par elétron-lacuna (Vandevivere et al., 1998). Quando há a recombinação resulta na liberação de calor e a desativação do processo (eq. 22) (Ziulli e Jardim, 1998). A reação mais importante é o ataque do radical hidroxila sobre a matéria orgânica adsorvida na superfície do semicondutor provocando a degradação da substância (eq.20) (Ziulli e Jardim, 1998).

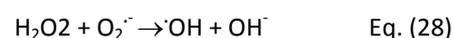
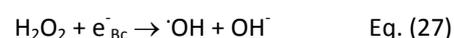


Os pesquisadores concordam que os mecanismos fotocatalíticos podem ocorrer conforme as equações apresentadas de 18 a 22. A maioria dos pesquisadores admite que o mecanismo da degradação fotocatalítica da matéria orgânica ocorre via radical hidroxila gerada na lacuna através da oxidação da água (eq. 20) (Hoffmann et al., 1995; Noorjahan et al., 2003; Sakkas et al., 2004).

Alguns pesquisadores admitem que a reação da matéria orgânica possa ocorrer diretamente na lacuna (Carraway et al., 1994; Peralta-Zamora et al., 2004; Pelizzetti, 1995), apesar desta hipótese ser pouco aceita (eq. 23) (Ziulli e Jardim, 1998).



Entretanto, há estudos que demonstram mecanismos de degradação por outras espécies radicalares derivadas de oxigênio através da reação na banda de condução, inclusive formando o radical hidroxila (eqs. 24-28) (Peralta-Zamora et al., 1998).



Diante dos mecanismos fotocatalíticos citados Brito e colaboradores (2007) observaram que durante o desenvolvimento do tratamento fotocatalítico (TiO_2/UV) de efluente têxtil pôde-se observar uma elevação dos valores de pH de 8,29 para 10,13. Este fato contrapõe aos resultados de estudos realizados com processos fotocatalíticos que sempre tem observado uma redução dos valores de pH que é justificado pela origem dos radicais hidroxilas via oxidação da água na lacuna do semicondutor (eq. 19).

Como justificar o aumento dos valores de pH já que o ácido gerado na banda de condução eliminaria a base gerada na banda de valência? A única justificativa para esse resultado é que também a matéria orgânica está sendo oxidada diretamente na banda de condução via equação 23 (apesar desta hipótese ser pouco aceita). Esta pode ser a possibilidade de haver um superávit de íons hidroxila e os valores de pH aumentarem (Brito et al., 2007).

Alguns trabalhos também podem ser citados que demonstram a eficiência da técnica em estudo:

Segundo Muneer et al (1997), para a degradação do corante Acid Blue 40, em concentração $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $1,0 \text{ g.L}^{-1}$), obteve-se o total de descoloramento em 80 minutos de tratamento.

De acordo com Peralta Zamora et al (1999), para a degradação do corante azul reativo 19, em concentração 30 mg.L^{-1} , utilizando o processo fotocatalítico, com o uso dos fotocatalisadores TiO_2 e ZnO (concentração $0,25 \text{ g.L}^{-1}$), obteve-se o total de descoloração e mineralização do corante em tempos de reação de 60 minutos

De acordo com Lachheb et al (2002), para a degradação do corante Crocein Orange G, Alizarin S, Methylene Blue, Methyl red e Congo red nas concentrações de $84,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador (concentração $0,5 \text{ g.L}^{-1}$), obteve-se um total de degradação dos quatro primeiros corantes em 120 minutos de tratamento e do último corante em 180 minutos de tratamento.

Segundo Saquib et al (2008), para a degradação dos corantes Fast Green FCF e Patent Blue VF nas concentrações de $0,031 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $0,125 \text{ mmol.L}^{-1}$, respectivamente foi utilizada fotocatalise heterogênea com TiO_2 como fotocatalisador (concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$). Obteve-se 87-93% de degradação dos corantes em 80 minutos de irradiação, enquanto que com a utilização apenas do TiO_2 , sem radiação ultravioleta, não foi obtido descoloramento (Moraes e Azevedo, 2010).

No estudo da depuração de um efluente têxtil originado do processamento com corantes reativos (pós tratamento biológico por lodos ativados) através de fotocatalise empregando TiO_2 como semicondutor

($1,4 \text{ g.L}^{-1}$), vazão de ar (150 ml.s^{-1}), temperatura (55°C) e tempo de tratamento de 240 minutos foi possível verificar elevada eficiência na redução da cor (92%), DQO (65%), DBO (40%) e TOC (29,3%) (Brito et al., 2007).

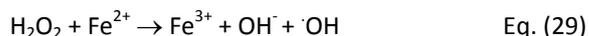
L' Amour e colaboradores (2008) obtiveram reduções da concentração de fenóis na ordem de 98% utilizando 25 horas de tratamento com lodos ativados e mais 1 hora de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV). Pelegrini e colaboradores (2001) obtiveram redução em torno de 20% na concentração de fenóis totais após 90 minutos de tratamento utilizando a tecnologia de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV). Brito e colaboradores (2011) obtiveram 57% de diminuição de fenóis totais em 180 minutos de tratamento utilizando TiO_2/UV (700 mg.L^{-1}).

No estudo da degradação da matéria orgânica em chorume de aterro antecedentes da literatura atribuem à matriz uma massa molecular aparente de 10000 a 50000 g.mol^{-1} , principalmente graças à contribuição de substâncias macromoleculares como lignina e ácidos húmicos (Moraes et al., 2006). As reduções da concentração da matéria orgânica na ordem de 40%, comprovadas pela diminuição do teor de Carbono Orgânico Total do percolado após tratamento fotocatalítico heterogêneo (TiO_2/UV), demonstra que o processo é eficiente não apenas para degradar compostos orgânicos, mas também para conduzir a degradação até uma completa mineralização (Brito et al., 2011).

e) Tratamento via reação de fenton e foto fenton

Em 1894, H.J.H Fenton reportou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido maléico na presença de peróxido de hidrogênio. Seus trabalhos posteriores mostraram que a combinação entre ferro II e peróxido de hidrogênio são eficientes processos para oxidação de compostos orgânicos.

Quatro anos depois das publicações de Fenton, Haber e Weiss propuseram o desenvolvimento de radicais hidroxila nesse tipo de reação. Entretanto, o verdadeiro mecanismo somente foi desvendado na década de 40 por Merz e Waters que propuseram a decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{3+} . Assim, o processo, representado pela equação 29, corresponde a uma reação redox, que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio (Teixeira e Jardim, 2004).



Esta reação é favorecida cineticamente, tendo uma constante $K = 76 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 30°C e pH igual a 3,0. Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares, paralelamente pode ocorrer a decomposição do radical hidroxila, representada pela equação 30 (Teixeira e Jardim, 2004).



Os íons ferrosos (Fe^{2+}) servem de catalisadores para decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio ácido, gerando radical hidroxila, extremamente reativo, capaz de oxidar efetivamente grande parte da matéria orgânica presente em efluentes em uma demanda de tempo de apenas alguns minutos (Souza et al., 2010).

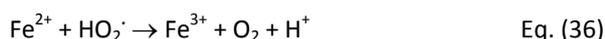
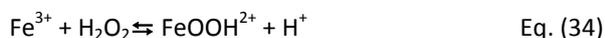
Os radicais hidroxila formados podem atuar sob vários mecanismos diferentes, com adição nucleofílica, abstração de hidrogênio, substituição no anel, produzindo compostos oxidados. A atuação dos radicais hidroxila sobre substratos orgânicos pode ser genericamente representada pela Equação 31:



A oxidação a partir do processo Fenton pode se dar de maneira indireta, com a formação de radical hidroxila (conforme eq. 31), ou por via direta, onde íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica (Equações 32 e 33).



É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos. Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH, formando também íons ferrosos e radicais:



Como pode ser visto na Equação 38, H_2O_2 pode também atuar com seqüestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2^\cdot), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) que $\cdot\text{OH}$, prejudicando, portanto, o processo de degradação (Nogueira et al., 2007):

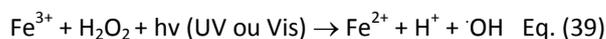


A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes deve-se a simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (Nogueira et al., 2007).

A cinética de decomposição do radical hidroxila é altamente favorecida ($k \sim 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) assim como a degradação dos compostos orgânicos (representada pela equação 24 com $k \sim 10^7 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A degradação de

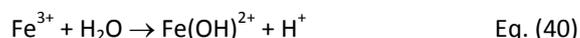
uma determinada espécie química será então uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxila (Teixeira e Jardim, 2004).

Na década de 1980, descobriu-se que a irradiação do reagente de Fenton provocava a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais de um mol de radical hidroxila, conforme Equação 39:

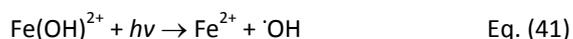


A reação de fotorredução dos íons férricos, também conhecida por reação de foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante $k = 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na prática, isso significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve se abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos. Alguns dos interessantes trabalhos utilizando o processo foto fenton são na degradação de filmes de raio X, em que a DQO (Demanda Química de Oxigênio) é da ordem de $200.000 \text{ mg.L}^{-1}$ (Teixeira e Jardim, 2004).

Em soluções aquosas íons férricos existem como aquo-complexos como, por exemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise esta representado na Equação 40 (Nogueira et al., 2007).



Quando complexos de $\text{Fe}(\text{III})$ são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamado de transferência de carga ligante-metal que implica na redução de $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{Fe}(\text{II})$ e oxidação do ligante, formando radical hidroxila (Nogueira et al., 2007).



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton (Eq. 29). Neste contexto a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de Fe^{2+} na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de foto-Fenton. O efeito da irradiação na degradação de um contaminante orgânico foi estudado primeiramente por Pignatello, que observou um aumento da velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiácetico (2,4 D) sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} em relação à reação na ausência de luz. Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando

prosseguimento à reação de Fenton.

A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois o pH influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300 nm estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite que a irradiação solar seja utilizada na reação foto-Fenton. (Nogueira et al., 2007).

Durante a reação Fotofenton assistido podem ser citadas as seguintes etapas do mecanismo: fotorredução de íons Fe^{3+} formando os íons Fe^{2+} , que reagem com H_2O_2 ; aumento da decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz UV e fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} gerados durante a decomposição. Além destes fatores, a fotólise de hidroxocomplexos de Fe^{3+} é uma fonte adicional de $\cdot\text{OH}$ (Souza, et al., 2010).

Uma faixa estreita de pH, entre 2,5 e 3,0 proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de $\text{Fe}(\text{III})$ em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5 a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 42:



Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos ao da neutralidade, bem como a imobilização de ferro em membranas. A utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes apresenta

vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que fazem necessários considerando os limites de 15 mg.L^{-1} deste metal impostos para o descarte de efluentes tratados.

Existem ainda outras formas de reações Fenton, conhecidas com like-Fenton, em que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso. Para isso, utilizam-se sistemas imobilizados de ferro em uma matriz, processo este que tem despertado interesse de muitos cientistas nos últimos anos. Nesse tipo de reação, a liberação controlada de íons Fe^{2+} garante a reação de Fenton, e essa liberação pode se dar por meios químicos, a partir do ajuste do pH, ou por meio de processos fotoquímicos, com a irradiação do meio, conforme as Equações 43 e 44:



Os íons férricos e ferrosos formados poderão atuar como reagente de Fenton. Outra fonte desses íons no meio são os chamados óxi-hidróxidos de ferro. A precipitação de ferro em condições alcalinas leva à formação de uma mistura de óxido-hidróxidos férricos. Alguns desses compostos tem atividade catalítica comprovada, como por exemplo, o $\alpha\text{-FeOOH}$, também conhecida por goetita (Equação 45) (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).



A reação de fenton é extremamente dependente da forma química do ferro presente no meio, por isso, sofrem forte influência do pH no meio. A tabela 1 mostra a relação entre a espécie química presente e o pH do meio. Vários autores apontam o pH próximo a 4,0 como sendo o ideal para as reações do tipo Fenton (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).

TABELA 1: Dependência do pH do meio, e as diversas formas de ferro em solução

pH	Espécie química predominante
1,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
2,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$
4,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$

Fonte: (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004)

Outros processos de Fenton modificado incluem a formação de radicais hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio e outros metais de transição, que não o ferro, sendo os mais conhecidos o cobre, o manganês e o cobalto.

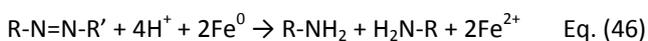
Processos Fenton e foto-Fenton, por não necessitarem de radiação na região do ultravioleta, podem ser assistidos por sistemas que coletam luz solar para atuar no processo. Essa característica faz com que esse sistema possa ser montado em escala piloto e até industrial, de maneira simplificada e a um custo significativamente baixo.

Estudos recentes têm determinado que o reagente de Fenton é empregado também para a desinfecção de efluentes contaminados por microrganismos, devido à ação bactericida dos radicais hidroxilas formados (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).

Importante ressaltar que embora, o reagente de fenton seja muito eficiente em alguns casos, sua utilização também prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química (Teixeira e Jardim, 2004).

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para minimização de carga poluente de diversos tipos de águas residuárias, uma outra de grande destaque é a fundamentada na utilização de ferro metálico. Trata-se de um agente de elevado poder redutivo ($E_0 \text{ Fe}^0/\text{Fe}^{2+} 0,440\text{V}$) e baixo custo, que tem sido recentemente relatado em vários estudos relacionados com a redução de compostos orgânicos de relevância. Dentro deste contexto, destacam-se os trabalhos que relatam à redução de compostos nitro haloaromáticos, além de corantes do tipo azo (Souza e Peralta-Zamora, 2006).

Nestes processos, o ferro zero-valente reduz substratos orgânicos por transferência de 2 elétrons, com formação concomitante de Fe^{2+} (Equação 46)



Normalmente, o sistema permite uma rápida descoloração de corantes do tipo azo, em razão da rápida redução do grupo cromóforo. Entretanto, o sistema não permite sua mineralização, o que faz com que subprodutos de redução se acumulem durante o processo (Souza e Peralta-Zamora, 2006).

Para tornar este sistema mais eficiente para a degradação de matéria orgânica, é possível aplicar o processo oxidativo avançado combinado, de maneira a aproveitar a presença de Fe^{2+} decorrente do processo redutivo. O processo oxidativo fundamenta-se na geração do radical hidroxila, por reação entre Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (reação de Fenton, Eq. 29)

A ocorrência de processos Fenton em sistemas que contém ferro metálico e peróxido de hidrogênio tem sido reportada nos últimos quatro anos, com excelentes

resultados de degradação de substratos resistentes como metil-tercbutil-éter, trinitrotolueno e bifenilas policlorinadas (Souza e Peralta-Zamora, 2006).

Pelo sistema ferro metálico/ peróxido de hidrogênio Souza e Peralta-Zamora, 2005, obtiveram 80% de redução da matéria orgânica em uma mistura de 100 mg.L^{-1} de corantes: Laranja reativo 16 e amarelo brilhante 3G-P com o tempo de retenção de 2,5 minutos. Os autores atestam a capacidade da lâ de aço comercial como fonte de ferro metálico, passível de utilização em processos redutivos de degradação. Como grande parte dos trabalhos citados na literatura utiliza reagentes de grau analíticos, a presente proposta representa uma nova e simples alternativa, que pode contribuir com o desenvolvimento de sistemas orientados ao tratamento de grandes volumes de resíduos.

Segundo Tiburtius e colaboradores (2005) ao estudar a degradação de (BTXs), benzeno, tolueno e xileno pelos métodos: Fotocatálise heterogênea (TiO_2/UV), Sistema $\text{UV-H}_2\text{O}_2$, Foto Fenton (UV) e Sistema Fenton observaram que o sistema foto-Fenton assistido por radiação UV-A merece especial destaque. A sua elevada eficiência de remediação permite completa degradação dos substratos de partida (benzeno, tolueno e xileno) e dos intermediários fenólicos em tempos de reação da ordem de 30 minutos.

Vale ressaltar que as dosagens de ferro em tratamentos de efluentes são orientadas pela legislação e deve-se trabalhar com baixas concentrações. Segundo a Resolução Conama 357, a concentração residual máxima desse poluente em lançamentos de efluentes é 15 mg.L^{-1} (Souza et al., 2010).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os processos oxidativos avançados apresentam grande potencial de aplicação como método de descontaminação de águas residuárias, considerando vários fatores, um deles é a eficiência na rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental. No entanto é importante ressaltar algumas limitações da técnica em estudo que dificultam sua consolidação tais como: necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez, que grande parte dos catalisadores apresentam um “band gap” correspondente à radiação ultravioleta, dificuldades na distribuição de radiação em todo reator, dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala.

Muitos estudos tendem a contornar tais inconvenientes, visto que, o processo oxidativo avançado é uma metodologia de tratamento promissora quando se trata de matriz extremamente poluente, dentro deste contexto é importante destacar uma nova linha de estudo que tem surgido

que se refere às combinações de processos de tratamento. Os processos combinados tem sido aplicados para matrizes de diversas naturezas tais como: herbicidas, efluentes têxteis e efluentes de polpa e papel.

A proposta da integração entre Processos Oxidativos Avançados e processos biológicos, nesta ordem, está baseada na possibilidade da eliminação ou transformação de produtos resistentes à biodegradação em produtos com maior potencial de biodegradabilidade.

Quando o POA é empregado como etapa final, denominado polimento final, de um conjunto de um sistema de tratamento (exemplo; POA, biológico, POA) deve ser capaz de proporcionar alteração nos parâmetros físico-químicos e biológicos do efluente, para que se torne compatível com os limites de descarga estabelecidos.

Desta forma é importante a busca por novas tecnologias de tratamento visando manter as descargas industriais dentro dos limites propostos pelas legislações ambientais. E mais que isto, é necessário que o foco esteja voltado para a fonte da poluição e não somente para resolver o problema após a sua geração.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALUKO, O.O.; SRIDHAR, M.K.C. *Application of constructed wetlands to the treatment of leachates from a municipal solid waste landfill in Ibadan, Nigéria*. Journal of Environmental Health, v.67, n. 10, p.58-62, 2005.
- ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L.A.C. *Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV*. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.
- BRITO, N.N.; BROTA, G.A., DOS SANTOS, E.M.; SILVA, N.B.; PELEGRINI, R e PATERNIANI, J.E.S. *Ensaio toxicológicos com sementes para avaliação de tratamento do chorume por filtração lenta e fotocatalise*. Holos Environment, v.10, n.2, p.139-153, 2010a.
- BRITO, N.N.; PATERNIANI, J.E.S.; BROTA, G.A e PELEGRINI, R. *Ammonia removal from leachate by photochemical process using H₂O₂*. Revista Ambiente e Água, v.5, n.2, p.51-60, 2010b.
- BRITO, N.N.; SALES, P.T.F.; PELEGRINI, R.T. *Photochemical Treatment of Industrial Textile Effluent Containing Reactives Dyes*. Environmental Technology, v. 28, n. 3, p. 321-328, 2007.
- BRITO, N.N.; BROTA, G.A.; PELEGRINI, R.T.; PATERNIANI, J.E. *Fotocatalise Heterogênea (TiO₂/UV) para o tratamento de percolado de aterro sanitário*. In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry. Salvador-Brazil, 2011.
- CARRAWAY, E.R.; HOFFAMN, A.J.; HOFFAMN, M.R. *Photocatalytic oxidation of organic-acids on quantum sized semiconductor colloids*. Environmental Science and Technology, v. 28, n. 5, p.786-793, 1994.
- CAVALCANTE, A.M.; DEZOTTI, M.W.C.; SANT'ANNA JR, G.L. *Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo*. 145 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. *Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates*. Journal of Hazardous Materials, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.
- FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*. Química Nova, v.23, n.4, p.504-511, 2000.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature. v.238, p.32-37, 1972.
- GONZÁLEZ, A.J.; REYNA, P.M.; GELOVER, S. *Inmovilización del catalizador de TiO₂ y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas*. Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)- Proyecto OEA AE 141. Editores: Martal.Litter y Antonio Jiménez González, AICD- Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004 a.
- GONZÁLEZ, A.J.; LEAL, M.T.; GELOVER, S. *Estudios de desinfección por fotocátalisis heterogénea de aguas contaminadas con escherichia coli y klebsiella pneumoniae*. Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)- Proyecto OEA AE 141. Editores: Martal.Litter y Antonio Jiménez González, AICD- Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004 b.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical Reviews, v. 95, n.1, p. 69-96, 1995.
- INCE, N.H.; HASAN, D.A.; USTUN, B.; TEZCANLI, G. *Combinative dye bath treatment with activated carbon and UV/H₂O₂: a case study on Everzol Black-GSP (R)*. Water Science Technology, v. 46, n. 4-5, p. 51-58, 2002.
- KAMMRADT, P.B e FERNANDES, C.V.S., *Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada*. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, 2004.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. e DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, v.25, n. 1, p.78-82, 2002.
- L'AMOUR, R. J.A.; AZEVEDO, E.B.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. *Removal of phenol in high salinity media by a hybrid process (activated sludge + photocatalysis)*. Separation and Purification Technology, v. 60, n. 2, p. 142-146, 2008.
- LACHHEB, H., PUZENAT, E., HOUAS, A., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J.M. *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein, Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV irradiated titânia*. Applied Catalysis B: Environmental, v.39, n.1, p.75-90, 2002.

- MORAES, L.A.R e AZEVEDO, E.B. *Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de um indústria de cosméticos*. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade de São Paulo, Instituto de Química- IQ, 2010.
- MORAES, J.L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. *Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional*. Química Nova. v.29, n.1, p.20-23, 2006.
- MUNEER, M., PHILIP, R., DAS, S. *Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40*. Research on Chemical Intermediates, v. 23, n. 3, p.233-246, 1997.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. *Heterogeneous photocatalysis and its environmental*. Química Nova. v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DA SILVA, M.R.A.; D VILLA, R.; OLIVEIRA, M. *Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton*. Química Nova, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.
- NOORJAHAN, M.; REDDY, M.P.; KUMARI, V.D.; LAVÉDRINE, B.; BOULE, P.; SUBRAHMANYAM, M. *Photocatalytical degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 156, n. 1-3, p. 179-187, 2003.
- ORUPOLD, K.; OHLSSON, A.; HENRYSSON, T. *Batch trials to simulate biological treatment in lagoons of leachate from oil-shale ash heaps*. Oil Shale, v. 14, n. 4, p. 474-487, 1997.
- PACHECO, J. R. e PERALTA-ZAMORA, P. *Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário*. 81p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, 2004.
- PELEGRINI, R.T.; FREIRE, R.S.; DURÁN, N.; BERTAZZOLI, R. *Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent*. Environmental Science Technology, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.
- PELIZZETTI, E. *Concluding Remarks On Heterogeneous Solar Photocatalysis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 38, n. 1-4, p. 453- 457, 1995.
- PERALTA-ZAMORA, P.G.; DE MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR. M. REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. *Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents*. Chemosphere, v. 36, n. 9, p. 2119-2133, 1998.
- PERALTA-ZAMORA, P., KUNZ, P., MORAES, S.G., PELEGRINI, R., MOLEIRO, P.C., REYES, J., DURAN, N. *Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes*. Chemosphere, v. 38, n.4, p.835-852, 1999.
- PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F.; CARNEIRO, L.M.; VAZ, S.R.; *Remediation of phenol, lignin and paper effluents by advanced oxidative processes*. Environmental Technology, v.25, n.12, p.1331-1339, 2004.
- PIROTTA, S.M.; STULP, S. *Aplicação de Fotólise Direta e UV/H₂O₂ a Efluente Sintético Contendo Diferentes Corantes Alimentícios*. Química Nova, v.33, n.2, p. 384-388, 2010.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. *Photoassisted heterogeneous catalysis-The degradation of trichloroethylene in water*. Journal Catalysis, v.83, n.2, p.404-417, 1983a
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. *Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide*. Environmental Science and Technology, v. 17, n.10, p.628-631, 1983b
- ROBINSON, H. D.; LUO, M. M. H. *Characterization and treatment of leachates from Hong-Kong landfill site*. Journal of the Institution of Water and Environmental Management, v.5, n.3, p.323-335, 1991.
- ROBINSON, H. D.; BARR, M. J. *Aerobic biological treatment of landfill leachates*. Waste Management and Research, v. 17, n.6, p. 478-486, 1999.
- SAKKAS, V.A., ARABATZIS, I.M., KONSTANTINOU, I.K., DIMOU, A.D., ALBANIS T.A.; FALARAS, P. *Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts*. Applied Catalysis B – Environmental, v. 49, n. 3, p. 195-205, 2004.
- SAQUIB, M., TARIQ, M.A., FAISAL, M., MUNEER, M. *Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Desalination, v. 219, n.1-3, p.301-311, 2008.
- SCHRANK, S.G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H.F. *Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters*. Chemosphere, v.60, n.5, p.644-655, 2005.
- SOUZA, S.J.O., LOBO, T.M., SABINO, A.L.O.; OLIVEIRA, S.B.; COSTA, O.S. *Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmacêutica*. Revista Processos Químicos, v.4, n.7, p.59-67, 2010.
- SOUZA, C.L.; PERALTA-ZAMORA, P. *Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n. 1, p. 16-20, 2006.
- SOUZA, C.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. *Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio*. Química Nova, v. 28, n.2, p.226-228, 2005.
- SUBTIL, E.L.; MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. *Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo*. Revista Ambiente e Água, v.4, n.3, 2009.
- TEIXEIRA, C.P.A.B. e JARDIM, W.F. *Processos Oxidativos Avançados*. Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA. Agosto de 2004.
- TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E.S. *Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados*. Química Nova, v. 28, n. 1, p.61-64, 2005.
- VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. *Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂*. Química Nova. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.