



PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) PARA TRATAMENTO DE MICROPOLUENTES: UMA REVISÃO.



ADVANCED OXIDATION PROCESS (AOPS) FOR MICROPOLLUTANT TREATMENT: A REVIEW

KUFFEL, Fernando J. M.¹; BRANDT, Cassiano R.¹; KUHN, Daniel¹; STEFFENS, Clarice²; STULP, Simone¹; ECKHARDT, Rafael R.¹; REISDÖRFER, Gustavo¹; SILVA, Maria C. A.¹; HILGEMANN, Maurício¹; HOEHNE, Lucélia^{1*}

¹ Centro Universitário Univates, Rua Avelino Tallini, 171, cep 95900-000, Lajeado – RS, Brasil
(fone: (51) 3714-7000; Ramal: 5524)

² Universidade Regional Integrada do Alto Taquari e das Missões, Av. Sete de Setembro, 1621, cep 99709-910, Erechim – RS, Brasil
(fone: (54) 3520-9000)

* Lucélia Hoehne
e-mail: luceliah@univates.br

Received 16 October 2016; received in revised form 03 November 2016; accepted 29 November 2016

RESUMO

Com a crescente preocupação na qualidade da água potável disponível no planeta, uma nova classe de poluentes emergentes em rios e lagos tem chamado atenção da comunidade científica: os micropoluentes. Tais compostos provêm do despejo irregular ou involuntário de substâncias tais como pesticidas, fármacos, inseticidas e entre outros na natureza. Por possuírem uma estrutura complexa, os micropoluentes possuem alta resistência aos métodos tradicionais de tratamento de água para consumo humano. Deste modo, têm se estudado metodologias alternativas para sua degradação, tal como os processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilas (OH[·]) altamente reativos que degradam substâncias complexas em produtos finais menos agressivos, tais como CO₂ e água. Apesar de existirem uma série de métodos para a geração do radical hidroxila a partir de processos oxidativos avançados, estas diferenciam quanto a aplicação e viabilidade. Nesta revisão são apresentadas as diferentes metodologias empregadas no uso de POAs e suas respectivas características de aplicação, bem como alguns trabalhos já realizados no tratamento de substâncias complexas que comprovando sua eficiência.

Palavras-chave: *fármacos; tratamento de água; poluição; Oxidação; luz Ultra-Violeta.*

ABSTRACT

The growing preoccupation about drinking water quality available on earth, a new order of emergent pollutants in rivers and lakes has called the attention of the scientific community, the micropollutants. These compounds come from the irregular or involuntary ejection of substances such as pesticides, drugs, insecticides and other into the nature. By having a complex structure, the micropollutants have high resistance over the traditional water treatment to human consume. Thus, alternatives methodologies to their degradation have been studied, such as advanced oxidation process (AOPs). The AOPs are based in the formation of hydroxyls radicals (OH[·]) highly reactive that degrade complexes substances into lesser aggressive products as CO₂ and water. Even though many methods to generate hydroxyls radicals from advanced oxidation processes exist, they differentiate on the application and viability. This review shows different methodologies using AOPs and their respective application characteristics, also some works already made in complexes substances treatment, which prove their efficiency.

Keywords: *drugs; water treatment; pollution; oxidation; ultraviolet light.*

INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade de água para consumo existe a séculos, contudo, com o passar do tempo e através das mudanças de hábito do ser humano, o tipo de contaminação nos rios e efluentes mudou (Bolong, Ismail, Salim 2009). Sendo assim, uma nova ordem de contaminantes têm chamado atenção da comunidade científica, o que está acarretando em diversos estudos na área (Liu *et al.* 2014).

Os chamados micropoluentes emergentes, por terem uma estrutura complexa, causam uma grande preocupação devido a sua alta resistência aos métodos tradicionais utilizados para tratamento de água potável (Wols, Hofman-Caris 2012). Agregados a essa ordem de poluentes se encontram antibióticos, produtos de cuidado e higiene pessoal, inseticidas e pesticidas entre outros (Pal *et al.* 2010, Gros, Petrovic, Barceló 2008).

Estudos realizados comprovam que, mesmo estando em baixas concentrações, a presença de tais poluentes em cursos de água pode causar danos aos seres humanos e à fauna marinha em médio e longo prazo (Bila, Dezotti 2007; Snyder *et al.* 2003,). Frente a tais problemas, um novo método para o tratamento eficaz e viável dos micropoluentes, conhecido como Processos Oxidativos avançados (POAs), tem sido estudado e aprimorado (Thepsithar e Roberts 2006; Quan *et al.* 2005; Wang, Jiang, Liu 2008).

Os POAs são caracterizados pela capacidade de produzir radicais hidroxila (OH) altamente reativos ($E^\circ = 2,80$ eV), promovendo assim a degradação de vários compostos de difícil degradação (Cheng *et al.* 2016; Rodríguez *et al.* 2005). O interesse nos POAs não é recente, contudo, apenas atualmente, com a crescente quantidade de tais poluentes presentes nos cursos de água, tem se intensificado o estudo dos diversos tipos de processos de oxidação (Ganiyu *et al.* 2015).

Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou gás ozônio (O_3), e sua eficiência pode ser aumentada através da irradiação ultravioleta (UV) ou catalisadores. A radiação UV por sua vez, reage diretamente com as moléculas de água, H_2O_2 ou O_3 e forma o radical OH, o qual oxida a matéria presente no meio. O produto final da reação gera compostos não agressivos, tais como CO_2 e H_2O (Ikehata, Naghashkar, El-Din

2006).

Os POAs compreendem uma série de métodos para a geração do radical OH, sendo alguns deles: Fenton, foto-fenton, foto catálise, ozonização e UV/ H_2O_2 (Comninellis *et al.* 2008).

A melhoria no tratamento de efluentes industriais também tem sido constantemente estudada. No trabalho de Rodrigues *et al.* (2010), desenvolveu-se um reator de eletrofloculação com eletrodo de alumínio para o tratamento de água em uma plataforma de petróleo. O estudo, focado na remoção de óleos e graxas, cor, turbidez, apresentou resultados de, em média, 80% na remoção destes.

METODOLOGIAS

2.1. Fenton

O processo Fenton tem por base o uso de ferro para formação da hidroxila (Ay, Kargi 2010). O íon de ferro (Fe^{2+}) reage com o H_2O_2 segundo a equação 1 (Chen, Juan e Wei 2005).



O pH ideal para o acontecimento da reação é em torno de 3, pois quando o pH se encontra abaixo desse valor o H_2O_2 pode tornar-se um íon instável ($H_3O_2^+$), o que reduz sua reatividade com o íon ferro. A concentração de peróxido de hidrogênio também pode variar conforme a quantidade de ferro utilizada (Kang, Hua e Rao, 2006). O processo de fenton pode ser realizado a uma temperatura ambiente (23-25 °C) (Cheng *et al.* 2016; Hsueh *et al.* 2005).

Este processo é muito atrativo e usado pois o ferro é um material economicamente viável, abundante e não tóxico. Em condições laboratoriais a reação de Fenton tem se mostrado capaz de degradar moléculas orgânicas e inorgânicas (Ayoub *et al.* 2010).

2.2 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton assemelha-se ao processo de Fenton devido ao uso de ferro, contudo, o processo de foto-fenton difere-se devido ao uso de luz UV-visível, o que favorece a oxidação dos poluentes com a luz de irradiação apresentando um comprimento de onda >300 nm (Neyens, Baeyens 2003).

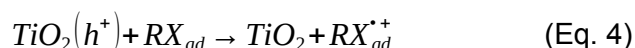
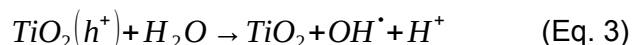
O pH nesse processo deve estritamente controlado e estabilizado em torno de 2.8, onde

metade do Fe(III) está presente como íon Fe^{3+} e a outra metade como íon $Fe(OH)_2^+$ (Lázár *et al.* 2004). Quando o pH está acima de 2,8, o Fe(III), precipitará como oxihidróxido de ferro. Já quando o pH está abaixo de 2,8, a concentração do íon $Fe(OH)_2^+$ decairá (Cheng *et al.* 2016).

2.3 Foto-Catálise

A foto catálise utiliza-se de semicondutores de óxido de metais, tais como TiO_2 , ZnO , CdS , GaP , WO_3 , entre outros. Dentre eles o mais utilizado é o TiO_2 , sendo tal preferência devido a sua alta foto reatividade, inércia química, não toxicidade, baixo custo e fácil obtenção (Ganiyu *et al.* 2015).

Sendo um foto-catalisador e respeitando as características de um semicondutor, o TiO_2 deve receber energia para que haja a movimentação de elétrons entre as bandas *gaps* de valência para de condução, gerando assim o par elétron-lacuna, segundo equação 2 (Ohtani 2014; Cheng *et al.* 2016). A partir disto, as lacunas (h^+) podem gerar radicais hidroxilas, equação 3, ou reagirem com compostos adsorvidos, equação 4, enquanto o elétron (e^-) por sua vez reduz o oxigênio dissolvido em superóxidos e posteriormente em hidroxilas, equação 5 (Ribeiro *et al.* 2015).



Uma das vantagens do TiO_2 é que a energia necessária para a excitação dos elétrons corresponde a uma luz UV com comprimento de onda <387 nm, o que permite o uso da luz solar natural (Giraldo-Aguirre *et al.* 2015; Serna-Galvis *et al.* 2016).

Outro semicondutor que vem ganhando atenção de pesquisas é o ZnO . Este possui características foto-oxidativas similares ao TiO_2 , com a vantagem de ser um melhor condutor de elétrons. Entretanto, pelo fato do ZnO ser mais corrosivo, o TiO_2 ainda é o mais indicado para a foto-catálise (Fenoll *et al.* 2013).

2.4 Ozonização

O método de ozonização, por ser pouco ofensivo ao meio ambiente, é largamente utilizado para fim de remoção de poluentes em efluentes. Por ter um potencial de redução alto ($E^\circ = 2,07$ V) é considerado um forte agente oxidante. Há duas formas de se utilizar o ozônio para a oxidação, a forma direta e a indireta (von Gunten 2003; Álvarez *et al.* 2006).

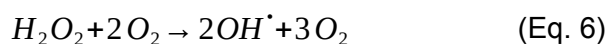
Na Tabela 1, pode ser visto a potência padrão de redução de radicais e compostos usando diferentes espécies.

Tabela 1: Potência Padrão de Redução de radicais e compostos

| Espécie | Potência de Redução (V) |
|------------------------|-------------------------|
| Flúor | +3,03 |
| Radical Hidroxila | +2,80 |
| Oxigênio Atômico | +2,42 |
| Ozônio | +2,07 |
| Peróxido de Hidrogênio | +1,78 |
| Permanganato | +1,68 |
| Dióxido de Cloro | +1,57 |
| Cloro | +1,36 |
| Iodo | +0,54 |

Fonte: dos Autores

Na forma direta a molécula de ozônio (O_3), ataca as ligações insaturadas dos compostos, quebrando a sua estrutura, contudo, apenas algumas partes do composto original são degradadas. Já na forma indireta, onde a eficiência é maior em pH alto, hidroxilas reagem com a matéria orgânica (Parrino *et al.* 2015). Para maior rendimento do ozônio adiciona-se H_2O_2 , luz UV, ou catalisador sólido (Asghar, Raman, Daud 2015). Com o H_2O_2 a decomposição do O_3 em radicais hidroxila aumenta conforme a equação 6 (Hansen *et al.* 2016)



O ozônio pode reagir com os alcanos e romper suas ligações C-H (Fokin e Schreiner 2002).

2.5 H_2O_2 /UV

O tratamento H_2O_2/UV acontece pela ação da irradiação de lâmpadas UV com comprimento abaixo de 400 nm, que fotolisa as moléculas de H_2O_2 em dois radicais hidroxila, como mostra a equação 7 (Liu *et al.* 2015).



As lâmpadas mais utilizadas são de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, sendo sua emissão máxima de 254 nm, pois o H_2O_2 absorve no máximo 220 nm (Lopez *et al.* 2003).

Um ponto que deve ser considerado e se dar atenção é com a concentração de peróxido utilizado. Com uma concentração muito baixa, não há oxidação suficiente. Já com uma concentração muito elevada, há formação de peróxido residual (Pereira, Linden, Weinberg 2007; Lutterbeck *et al.* 2015). A concentração utilizada depende da aplicação e da quantidade de resíduo a ser degradado (Hyun Jo, Dietrich e Tanko 2011). Para eliminar o peróxido residual, alguns estudos trazem como eficiente a utilização controlada da enzima Catalase ou Bissulfato de Sódio ($NaHSO_4$) (Yuan *et al.* 2011; Giannakis *et al.* 2015; Vilhunen *et al.* 2010).

Este é um método muito estudado para se aplicar na degradação de resíduos de fármacos e desreguladores endócrinos (Benotti *et al.* 2009; Linden *et al.* 2007; Snyder, Wert e Lei 2007).

DISCUSSÃO

Segundo Giannakis *et al.* (2015), Yang *et al.* (2016) e Santos (2015), é possível utilizar POAs para o tratamento de efluentes de estação de tratamento que contenham micropoluentes. Pode-se verificar que Giannakis obteve resultados satisfatórios utilizando uma lâmpada de mercúrio de 9 W com comprimento de onda de 254 nm. As amostras foram irradiadas por 10 e 30 minutos respectivamente, combinadas com 25 mg/L de peróxido de hidrogênio. O peróxido residual foi neutralizado com bissulfato de sódio ($NaHSO_4$). Depois de 10 minutos de irradiação, 100% dos micropoluentes foram removidos.

Para o melhor desempenho dos POAs na oxidação de compostos tem se desenvolvido diversos tipos de reatores. Tais mecanismos podem variar quanto às dimensões, formato, modelo e número de lâmpadas, concentração de H_2O_2 , e concentração de ferro (quando utilizado).

Alguns autores, tal como Santos,

Meireles, Lange (2015), utilizaram um reator de foto degradação cilíndrico com as dimensões de 50,5 x 320 mm e capacidade de 280 mL, com um tubo de quartzo para proteger a lâmpada. A lâmpada utilizada foi de vapor de mercúrio de baixa pressão (6 W), emitindo radiação de 254 nm de comprimento de onda. Todos os experimentos foram feitos sob temperatura ambiente. Para os experimentos, houve variação da concentração de peróxido de hidrogênio, de 0,7 a 4,2 mmol/L e um tempo de reação de 100 minutos. O composto tratado experimentalmente foi o antibiótico Norfloxacin.

Por sua vez, Wols *et al.* (2015) traz em seu estudo dois modelos de reatores baseados na utilização do método de oxidação avançada usando UV/ H_2O_2 . Ambos os modelos utilizaram os mesmos padrões de amostra, vazão, concentração de peróxido de hidrogênio e lâmpada. Contudo, houve uma variação nas dimensões dos reatores e na quantidade de lâmpadas utilizadas. Para o projeto utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 120 W de potência, com comprimento de onda de 254 nm. Além disso, a vazão dos fármacos foi fixada em 10 L/h com uma concentração entre 1 e 5 μm . Já a vazão de peróxido de hidrogênio, com uma concentração de 5 g/L, foi mantida a 2 L/h. Os reatores foram construídos em formato cilíndrico, sendo o primeiro modelo com 1050 mm de comprimento por 130 mm de diâmetro e o segundo modelo com 1050 mm de comprimento e 200 mm de diâmetro. Com relação ao posicionamento das lâmpadas, o modelo com uma lâmpada apresenta um orifício de 2300 mm de comprimento por 300 mm de diâmetro. Já para o reator 2, onde utilizou-se quatro lâmpadas, o orifício apresenta 2050 mm de comprimento e 450 mm de diâmetro. A figura 1 mostra a representação 3D dos modelos construídos no trabalho desenvolvido.

Após os testes, o autor pode afirmar que o reator 2 foi até 30% mais eficiente na remoção de fármacos em relação ao reator 1.

Trabalhos usando processos com Fenton e foto-Fenton para tratamento de efluentes contaminados com diversos poluentes tais como antibióticos e pesticidas foram largamente relatados. Conforme Aziz, Asaithambi e Daud (2016), Lutterbeck *et al.* (2015), Sirés *et al.* (2007) e De la Cruz *et al.* (2013), este é um dos processos oxidativos mais utilizados e com alto potencial de oxidação para esses compostos. Como retratado no trabalho de Lutterbeck, foi

utilizado uma lâmpada de mercúrio de média pressão com uma potência entre 500-700 W e as amostras permaneceram sobre irradiação UV de 02 a 256 minutos. Lutterberck realizou seu trabalho utilizando 16 amostras diferentes, variando a concentração de íons $2+Fe^{□}$ entre 60, 90 e 120 mg/L e de H_2O_2 entre 300, 450 e 600 mg/L, sendo que na concentração de 90 mg $2+Fe^{□}$ /L e 450 mg de H_2O_2 /L houve uma remoção de carbono orgânico total (TOC) de 74,7% e uma degradação de 100% do fármaco alvo em até 4 minutos.

De Boni e Camana (2014), utilizaram o processo de Fenton combinado com a eletrofloculação para a remoção de corantes da água do efluente do ensaio de líquido penetrante. Em um vaso reacional de 5 m³ de capacidade, ajustou-se o pH em faixa ácida e adicionou-se 200 g de sulfato ferroso e 20 litros de H_2O_2 . Após o procedimento descrito no artigo, avaliou-se que a água tratada apresentava uma melhora de 99,36%, 88,98% e 99,34% para Cor verdadeira, DQO e Turbidez, respectivamente.

Tomando como base o atual conceito de preservação ambiente, pode-se destacar como um meio de processo de oxidação uso de ozônio, uma vez que o composto é inofensivo ao meio ambiente. Andreozzi *et al.* (2005), Parsa e Negahdar (2012), Asghar, Raman e Daud (2015) e Richard *et al.* (2014), utilizaram-se do método de ozônio para tratar efluentes de estação de tratamento e remoção de produtos farmacêuticos de meio hídricos. Richard em seu trabalho utilizou O_3 combinado com H_2O_2 para degradar diversos fármacos de suas amostras. Este valeu-se de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 15 W, uma concentração de O_3 de 5 mg/L e uma concentração de H_2O_2 de 1g/L. As amostras foram mantidas sob irradiação por 90 minutos. O peróxido de hidrogênio residual foi neutralizado com a adição de 0,25 mL da enzima catalase.

Outro POA que vem chamando atenção do meio científico é o da foto catálise, pois este é um método com aceitável custo benefício. Serva-Galvis *et al.* (2016), Hassan, Zhao e Xie (2016) e Giraldo-Aguirre *et al.* (2015) trataram suas amostras para remoção de antibióticos. Valendo do trabalho de Serva-Galvis, que utilizou uma lâmpada de luz UV de 30 W de potência e condicionou suas amostras com 1000 μ M de H_2O_2 e 0,5 g/L de TiO_2 . As amostras foram então irradiadas por cerca de 45 minutos, e após esse tempo, foi atingido uma taxa de remoção de

aproximadamente 90% para os fármacos utilizados.

Jerônimo *et al.* (2012) utilizou, para a degradação de efluentes industriais oleoso, como o gerado pela castanha de caju, o procedimento de oxidação catalítica com o catalisador $K-MnO_2/CeO_2$. Avaliando variáveis como: concentração mássica do catalisador (4,0 e 5,0/L) g/L, pressão total do sistema (300 e 900 psi) e temperatura (80 a 130 °C), os ensaios evidenciaram que o procedimento atingiu níveis de eficiência superiores a 90 %.

Considerando que há diversos tipos de POAs, estes podem variar quanto a sua utilização e aplicação. Visando a degradação de determinado tipo de compostos, deve se elencar qual processo oxidativo avançado é o ideal, considerando a viabilidade e o custo-benefício. Sabe-se que para cada processo há alteração em algumas características, tais como: concentração de H_2O_2 , modelo e potência de lâmpada, tempo de radiação ou reação, concentração de ferro (quando utilizado) e entre outros. Segue abaixo a Tabela 2 contendo diversos trabalhos de POAs e materiais utilizados.

Estudos sobre a relação custo-benefício de POAs já foram realizados por alguns autores. No trabalho escrito por Bolton *et al.* 2003 realizou-se análises de diversas variáveis quanto a viabilidade dos processos, avaliando principalmente o consumo de energia elétrica. Bolton constatou que um processo utilizando cerca de 3.0 kWh/m³, com o custo de 0,08 USD/kWh o custo final será de aproximadamente 0,72 USD/m³ de água tratada, sem considerar o custo de químicos, operação entre outros. Frente a isso, torna-se necessário o estudo aprofundado das características do material tratado para possibilitar uma maior redução do custo final.

Dentre as classes de micropoluentes pode-se destacar os fármacos. Após o consumo de medicamentos, um determinado percentual não é absorvido pelo organismo, sendo eliminado, por exemplo, através da urina, com sua estrutura molecular e características biológicas específicas ainda ativas. Devido ao descarte e tratamento inapropriado (ou inexistente) desses resíduos, essa é uma porta de entrada para a contaminação de arroios, lagos e rios. Como consequência, estudos apontam que, mesmo em baixas concentrações, esses compostos podem causar efeitos adversos aos organismos aquáticos expostos à esse

ambiente. Alguns exemplos são: a desregulação endócrina, alterando até mesmo a reprodução de peixes, e no caso de humanos, especificamente quanto ao uso de antibióticos, podem ocasionar em resistência bacteriana. Tais compostos sintéticos, devido sua alta complexidade, podem acabar não sendo removidos por sistemas de tratamentos convencionais, o que torna importante o estudo sobre o espectro de ação e a características de tais compostos, assim como outros meios de remoção destes micropoluentes (Bila e Dezzoti 2003; Liu *et al.* 2012; Mondragón *et al.* 2011; Isidori, Bellotta e Parrella 2009).

A Amoxicilina, assim como a Cefalexina, são antibióticos do grupo dos β -lactâmicos, usados largamente na indústria farmacêutica para o combate de bactérias. Devido a sua estrutura complexa, tais fármacos podem se tornar um problema em contato com as águas de rios e lagos, pois os tratamentos convencionais não são eficazes para sua degradação, fazendo com que estes cheguem inalterados até o consumidor.

Frente a estas dificuldades, os POAs estão sendo otimizados para a degradação de compostos complexos como a amoxicilina e a cefalexina. Segundo a literatura, diversos tipos de POAs podem ser aplicados, contudo, os mais utilizados são o de Fenton e UV/H₂O₂. Em tais métodos, a amoxicilina pode alcançar taxas de 99% de degradação, assim como uma degradação de aproximadamente 50% no carbono orgânico total.

Focalizando-se no fármaco Cefalexina, um dos melhores métodos para sua eficaz remoção é utilizando-se de luz ultravioleta (UV). Collado *et al.* (2014), valeu-se em seu trabalho de uma lâmpada UV de média pressão com irradiação de 40 mJ/cm² para tratar 50 mL de efluentes de uma estação de tratamento convencional de água e abastecimento. Após 3 e 9 horas de exposição a luz UV foi obtido uma taxa entre 35% e 70% de remoção do fármaco.

Alguns reatores têm sido desenvolvidos para tratamentos de água e efluentes, como visto na patente de Qiaoliang *et al.* (2016), onde estes desenvolveram uma torre para tratamento de água residual através de POAs e na patente de Ross *et al.* (2016) que usou-se um reator de oxidação fotocatalítica com emissão de radiação UV nos comprimentos de onda entre 100 nm até 400 nm com o intuito de tratar águas de abastecimento.

Ocanã (2013), patenteou um

procedimento utilizando a combinação de ozônio com H₂O₂ para purificar óleos vegetais. O azeite produzido apresenta maior qualidade, acidez suave e odor agradável.

CONCLUSÃO

De acordo com o referencial teórico levantado, pode-se verificar que os POAs são tratamentos eficazes para compostos difíceis de serem degradados. Contudo, deve-se elencar o processo mais eficiente para o objeto de estudo, pois existem diversos tipos de POAs, sendo que alguns não são economicamente viáveis, prejudiciais ao meio ambiente ou simplesmente ineficaz contra um composto específico. Atualmente os POAs que mais tem aparecido em pesquisa são o de Fenton e o UV/H₂O₂.

Tais processos ainda são relativamente novos na comunidade científica, sendo assim, torna-se necessário aprimorar as técnicas de oxidação avançada para se tornar viável aplicá-las na prática em larga escala. Para quantificar a presença e a degradação de poluentes tem se tornado comum a análise por cromatografia a líquido acoplada a espectrometria de massas devido a sua grande precisão e sensibilidade.

REFERÊNCIAS

1. Álvarez, P. M.; García-Araya, J. F.; Beltrán F. J.; Giráldez, I.; Jaramillo J.; Gómez-Serrano, V. Carbon, **2006**, 3102-3112.
2. Andreozzi, Roberto; Canterino, Marisa, Marotta, Raffaele; Paxeus, Nicklas. Journal Of Hazardous Materials, **2005**, 243-250.
3. Asghar, Anam; Raman, Abdul A. A.; Daud, Wan M. A. W. Journal Of Cleaner Production, **2015**, 826-838.
4. Audenaert, W. T. M.; Vandierendonck, D.; Van Hulle, S. W. H.; Nopens, I. Water Research, **2013**, 2387-2398.
5. Autin, Olivier; Hart, Julie; Jarvis, Peter; Macadam, Jitka; Parsons, Simon A.; Jefferson, Bruce. Water Research, **2013**, 2041-2049.
6. Ay, Filiz; Kargi, Fikret. Journal Of Hazardous Materials, **2010**, 622-627.
7. Ayoub, Kaidar; Hullebusch, Eric D.; Cassir, Michel; Bermond, Alain. Journal of Hazardous Materials, **2010**, 10-28.
8. Aziz, Abdul R. A.; Asaithambi, P.; Daud, Wan M. A. B. W. Process Safety And

- Environmental Protection, **2016**, 227-235.
9. Benotti, Mark J.; Stanford, Benjamin D.; Wert, Eric C.; Snyder, Shane A. *Water Research*, **2009**, 1513-1522.
 10. Bila, Daniele M.; Dezotti, Márcia. *Química Nova*, **2003**, 523-530.
 11. Bila, Daniele M.; Dezotti, Márcia. *Química Nova*, **2007**, V. 30, 651-666.
 12. Bolong, Nurmin, Ismail, Ahmad F., Salim, Mohd R., Matsuura, T. *Desalination*, **2009**, 229-246.
 13. Bolton, James R.; Bircher, Keith G.; Tumas, William; Tolman, Chadwick A. *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, 627-637.
 14. Chen, Wen S.; Juan, Chien N.; Wei, Kuo M. *Chemosphere*, **2005**, 1072-1079.
 15. Cheng, Min; Zeng, Guangming; Huang, Danlian; Lai, Cui; Xu, Piao; Zhang, Chen; Liu, Yang. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 582-598.
 16. Collado, N.; Rodriguez-Mozaz, S.; Gros, M.; Rubirola, A.; Barceló, D.; Comas, J.; Rodriguez-Roda, I.; Buttiglieri, G. *Environmental Pollution*, **2014**, 202-212.
 17. Comninellis, Christos; Kapalka, Agnieszka; Malato, Sixto; Parsons, Simon A.; Poulios, Ioannis; Mantzavinos, Dionissios. *J Chem Technol Biotechnol*, **2008**, 769-776.
 18. De Boni, Luis A. B.; Camana, Jackson. *Tche Química*, **2014**, 79-84.
 19. De La Cruz, N.; Esquius, L.; Grandjean, D.; Magnet, A.; Tungler, A.; Alencastro, L. F.; Pulgarín, C. *Water Research*, **2013**, 5836-5845.
 20. Elmolla, Emad S.; Chaudhuri, Malay. *Desalination*, **2010**, 43-47.
 21. Fenoll, José; Sabater, Paula; Navarro, Gines; Pérez-Lucas, Gabriel; Navarro, Simón. *Journal of Hazardous Materials*, **2013**, 370-379.
 22. Fokin, Andrey A.; Schreiner, Peter R. *Chemical Reviews*, **2002**, 1551-1593.
 23. Ganiyu, Soliu O.; Van Hullebusch, Eric D.; Cretin, Marc; Esposito, Giovanni; Oturan, Mehmet A. *Separation And Purification Technology*, **2015**, 891-914.
 24. Giannakis, Stefanos; Vives, Franco A. G.; Grandjean, Dominique; Magnet, Anoyo; Alencastro, Luiz F.; Pulgarin, César. *Water Research*, **2015**, 295-306.
 25. Giraldo-Aguirre, Ana L.; Erazo-Erazo, Edgar D.; Flórez-Acosta, Oscar A.; Serna-Galvis, Efraim A.; Torres-Palma, Ricardo A. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, **2015**, 95-103.
 26. Gros, Meritxell, Petrovic, Mira, Barceló, Damià. In: *Water Pollution*, **2008**, 37-104.
 27. Hansen, Kamilla M. S.; Spiliotopoulou, Aikaterini; Chhetri, Ravi K.; Casas, Mònica E.; Bester, Kai; Andersen, Henrik R. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 507-514.
 28. Hassan, Muhammad; Zhao, Yaping; Xie, Bing. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 264-275.
 29. Homem, Vera; Alves, Arminda, Santos, Lúcia. *Science Of The Total Environmental*, **2010**, 6272-6280.
 30. Hsueh, C. L.; Huang, Y. H.; Wang, C. C.; Chen, C. Y. *Chemosphere*, **2005**, 1409-1414.
 31. Ikehata, Keisuke; Naghashkar, Naeimeh J.; El-Din, Mohamed G. *Ozone: Science And Engineering*, **2006**, 353-414.
 32. Instituto Mexicano de la Propriedad Industrial (Culiacán, México), Ocanã, Guadalupe L. **Ozonisation of vegetable oils by na advanced oxidation process (AOP)**, MX 2011012464 A, 08 nov. 2011, 14 mai. 2013.
 33. Jerônimo, Carlos E. M.; Fernandes, Hermano G.; Sousa, João F. *Tche Química*, **2012**, 13-20.
 34. Jo, Chang Hyun; Dietrich, Andrea M.; Tanko, James M. *Water Research*, **2011**, 2507-2516.
 35. Jung, Yeon J.; Kim, Wan G.; Yoon, Yeojoon; Kang, Joon-Wun; Hong, Young M.; Kim, Hyun W. *Science Of Total Environmental*, **2012**, 160-167.
 36. Katsoyiannis, Ioannis A.; Canonica, Silvio; Von Gunten, Urs. *Water Research*, **2011**, 3811-3822.
 37. Köhler, C.; Venditti, S.; Igos, E.; Klepizewski, K.; Benetto, E.; Cornelissen, A. *Journal Of Hazardous Materials*, **2012**, 70-77.
 38. Lázár, K.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Martinez, F.; Molina, R. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, 805-812.
 39. Linden, Karl G.; Rosenfeldt, Erik J.; Chen, Pei J.; Kullman, Seth W. *Water Science and Technology*, **2007**, 313-325.
 40. Liu, Ning; Sijak, Sasa; Zheng, Ming; Tang, Liang; Xu, Gang; Wu, Minghong. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 826-834.
 41. Liu, Pengxiao; Zhang, Hanmin; Feng, Yujie; Yang, Fenglin; Zhang, Jianpeng. *Hemical Engineering Journal*, **2014**, 211-220.
 42. Liu, Xiaoshan; Lee, Jinyoung; Ji, Kyunghoo; Takeda, Shunichi; Choi, Kyungho. *Toxicology Letters*, **2012**, 70-76.
 43. Lopez, Antonio; Bozzi, Anna; Mascolo,

- Giuseppe; Kiwi, John. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 121-126.
44. Lutterbeck, Carlos A.; Baginska, Ewelina; Machado, Ênio L.; Kümmerer, Klaus. *Chemosphere*, **2015**, 290-296.
 45. Lutterbeck, Carlos A.; Wilde, Marcelo L.; Baginska, Ewelina; Leder, Chrisroph; Machado, Ênio L.; Kümmerer, Klaus. *Science Of The Total Environment*, **2015**, 232-245.
 46. Mondragón, Verónica A.; Llamas-Pérez, Dámaris F.; González-Guzmán, Gladis E.; Márquez-González, Antonio R.; Padilla-Noriega, Roberto; Durán-Avelar, M. J.; Franco, Bernardo. *Environ Monit Assess*, **2011**, 329-340.
 47. Neyens, E.; Baeyens, J. *Journal Of Hazardous Materials*, **2003**, 33-50.
 48. Ohtani, Bunsho. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 1788-1797.
 49. Pal, Amrita, Gin, Karina Y.-H., Lin, Angela Y.-C., Reinhard, Martin. *Science Of The Total Environment*, **2010**, 6062-6069.
 50. Parrino, F.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Augugliaro, V.; Palmisano L. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 37-43.
 51. Parsa, Basiri J.; Nagahdar, Hagh S. *Separation And Purification Technology*, **2012**, 315-320.
 52. Pereira, Vanessa J.; Linden, Karl G.; Weinberg, Howard S. *Water Research*, **2007**, 4413-4423.
 53. Pourakbar, Mojtaba; Moussavi, Gholamreza; Shekoohiyan, Sakine. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, **2016**, 72-77.
 54. Quan, Xie; Zhao, Xu; Chen, Shuo; Zhao, Huimin; Chen, Jingwen; Zhao, Yazhi. *Chemosphere*, **2005**, 266-273.
 55. Ribeiro, Ana R.; Nunes, Olga C.; Pereira, Manuel F. R.; Silva, Adrián M. T. *Environment International*, **2015**, 33-51.
 56. Richard, Jessica; Boergers, Andrea; Vom Eyser, Claudia; Bester, Kai; Tuerk, Jochen. *International Journal Of Hygiene And Environmental Health*, **2014**, 506-514.
 57. Rodrigues, Bárbara M.; Cerqueira, Alexandre A.; Russo, Carlos; Marques, Monica R. C. *Tche Química*, **2010**, 7-15.
 58. Rodríguez, S.M.; Gálvez, J. B.; Rubio, M. I. M.; Ibáñez, P. F.; Gernjak, W.; Alberola I. O. *Chemosphere*, **2005**, 391-398.
 59. Santos, Lucilaine V. S.; Meireles, Alexandre M.; Lange, Liséte C. *Journal Of Environmental Management*, **2015**, 8-12.
 60. Serna-Galvis, Efraim A.; Silva-Agrede, Javier; Giraldo, Ana L.; Flórez, Oscar A.; Torres-Palma, Ricardo A. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 953-962.
 61. Shu, Zengquan; Bolton, James R.; Belosevic, Miodrag; El Din, Mohamed G. *Water Research*, **2013**, 2881-2889.
 62. Sirés, Ignasi; Garrido, José A.; Rodríguez, Rosa M.; Brillas, Enric; Oturan, Nihal; Oturan, Mehmet A. *Applied Catalysis*, **2007**, 382-394.
 63. Snyder, Shane A.; Wert, Eric C.; Lei, Hongxia; Westerhoff, Paul; Yoon, Yeomin. **Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes**. Denver, Awwa Research Foundation, **2007**.
 64. Snyder, Shane A.; Westerhoff, Paul; Yoon, Yeomin; Sedlak, David L. *Environmental Engineering Science*, **2003**, 449-469.
 65. State Intellectual Property Office of the P.R.C (China), Qiaoliang, Sun; Haiwei, Sun; Hailing, Sun; Hainuo, Sun. **AOPs sewage treatment tower**, CN 205204892 U, 25 nov. 2015, 24 fev. 2016.
 66. Vilhunen, Sari; Vilve, Miia; Vepsäläinen, Mikko; Sillanpää, Mika. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 776-782.
 67. Von Gunten, Urs. *Water Research*, **2003**, 1443-1467.
 68. Wang, Lei; Jiang, Xuazhen; Liu, Yongjun. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 1106-1114.
 69. Wols, B. A.; Harmsen, D. J. H.; Van Remmen, T.; Beerendonk, E. F.; Hofman-Caris, C. H. M. *Chemical Engineering Science*, **2015**, 712-721.
 70. Wols, B. A.; Hofman-Caris, C. H. M. *Water Research*, **2012**, 2815-2827.
 71. World Intellectual Property Organization, Clarke, Ross. **Apparatus and method for water treatment**, WO 2016/020692 A2, 06 ago. 2015, 11 fev. 2016.
 72. Yang, Yi; Pignatello, Joseph J.; Ma, Jun; Mitch, William A. *Water Research*, **2016**, 192-200.
 73. Yuan, Fang; Hu, Chun; Hu, Xuexiang; Wei, Dongbin, Chen, Yong; Qu, Jiuhui. *Journal Of Hazardous Materials*, **2011**, 1256-1263.

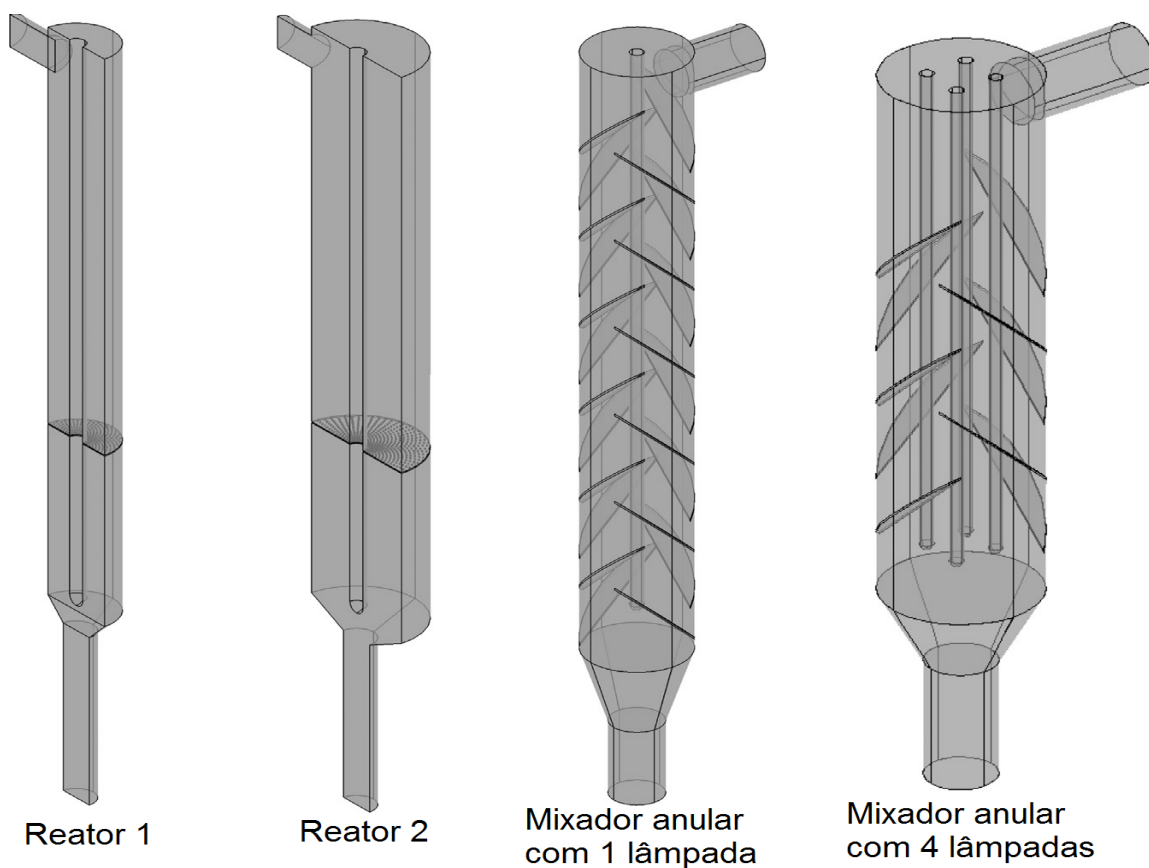


Figura 1: Representação 3D dos reatores e mixadores desenvolvidos (Wols et al. 2015).

Tabela 2: Relação de trabalhos envolvendo POAs e suas características.

| Amostra | Tipo de POA | Lâmpada/Potência | Conc. de Peróxido e/ou Ferro | Tempo de radiação ou reação | Ref. |
|---|----------------------------------|---|--|---|------|
| Padrão de 5-FU | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de mercúrio de média pressão TQ150 | 9,8;14,7 e 19,6mM | 2,4,8,16,32,64,128 e 256 min | [45] |
| Água residual | Fenton | 6 W, 365 nm | 100 até 300 mg/L | 50 min | [20] |
| Efluente de estação de tratamento | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de Hg de média pressão 15 W, 254 nm | 17-170 mg/L | 5 min | [72] |
| Padrão | Fenton sem UV | ----- | H ₂ O ₂ : 3.50–4.28 mg/L Fe:254–350 µg/L | 30 min | [29] |
| Padrões | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de Hg de média pressão 1 kW | 25 e 50 mg/L | Até 8 min | [61] |
| Solução Padrão | UV | Hg de baixa pressão 5.7 W 254 nm | ----- | 50 min | [53] |
| Padrões e efluente de estação de tratamento | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de baixa pressão de 30 W | 8 mM | ----- | [05] |
| Água residual | UV/H ₂ O ₂ | 60 W | 200 mg/L até 800 mg/L de peróxido 30% | ----- | [23] |
| Efluente de estação de tratamento e água de rio | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de Hg de baixa pressão de 15 W e de média pressão de 500-700W | 6,8 mg/L | ----- | [36] |
| Solução aquosa | Fenton sem luz UV | ----- | H ₂ O ₂ : 10-500 mg/L Fe(II): até 50 mg/L | 2,5 min | [06] |
| Efluente Hospitalar | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 0,25 kW e de média pressão de 2-10 kW | 0,56 e 1,11 g/L | 91 s para lâmpada de média pressão e 1013 s para lâmpada de baixa pressão | [37] |
| Padrão | UV/H ₂ O ₂ | Mercúrio de baixa pressão 254 nm | 10 mM de H ₂ O ₂ | 80 min | [35] |
| Efluentes de estação de tratamento | UV/H ₂ O ₂ | Lâmpada de baixa pressão de 11 W | 2 e 4 mM | 70 min | [04] |
| Padrão | UV/H ₂ O ₂ | Mercúrio de alta pressão 300 W | Até 5 mM | 120 min | [40] |
| Efluente de estação de tratamento | UV | ----- | Lâmpada de média pressão 40 mJ/cm ² 254 nm | 3 e 9 horas | [16] |

FONTE: DOS AUTORES