

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria têxtil e
degradação de corantes

Luiz Felipe Monteiro Lino

Professor Dr. Fabiano Tomazini da Conceição

Rio Claro (SP)

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LUIZ FELIPE MONTEIRO LINO

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL E
DEGRADAÇÃO DE CORANTES

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Filho, para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Professor Dr. Fabiano Tomazini da Conceição

Rio Claro - SP
2021

L758a

Lino, Luiz Felipe Monteiro

Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria têxtil e degradação de corantes / Luiz Felipe Monteiro Lino. -- Rio Claro, 2021

44 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Fabiano Tomazini da Conceição

1. Processos oxidativos. 2. Indústria têxtil. 3. Corantes. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

FICHA DE AVALIAÇÃO DE MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA**- CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL -****Estudante: Luiz Felipe Monteiro Lino****Matrícula Unesp nº: 131152611****Título do Trabalho: "Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria têxtil e degradação de corantes"****Data da Defesa: 10/08/2021****Horário: 14:00 horas****Local: Sala de reunião
virtual (google meet)****Avaliação:**

MEMBROS DA BANCA	ASSINATURA	INSTITUIÇÃO	NOTA
Fabiano Tomazini da Conceição		IGCE	8,5
Marcelo Loureiro Garcia		IGCE	8,5
Rodrigo Braga Moruzzi		IGCE	8,5
Observação: As notas e a média final devem ser dadas com apenas uma casa decimal		Média Final:	8,5

A banca considera necessária a elaboração de um exemplar corrigido da monografia?☐ Sim☒ Não**Se sim, indique no espaço abaixo as principais correções a serem realizadas.****A banca sugere a publicação digital da versão final do trabalho?**☒ Sim☐ Não**Rio Claro, 10/08/2021**

**Presidente da Banca Examinadora
(orientador)**

LUIZ FELIPE MONTEIRO LINO

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DEGRADAÇÃO
DE CORANTES

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas – Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Filho, para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

Comissão Examinadora

Profº Dr. Fabiano Tomazini da Conceição (orientador)

Profº Dr. Marcelo Loureiro Garcia

Profº Dr. Rodrigo Braga Moruzzi

Rio Claro, 10 de agosto de 2021



Assinatura do aluno



assinatura do orientador

RESUMO

Este trabalho busca fazer uma abordagem geral sobre processos oxidativos avançados (POA's) mais utilizados no tratamento de efluentes, dando enfoque nos métodos utilizados nos efluentes da indústria têxtil e degradação de corantes. A metodologia utilizada na elaboração desse trabalho foi por meio de pesquisa de referencial teórico buscando embasamento no assunto. Os principais temas apresentados no trabalho foi a revisão bibliográfica sobre a indústria têxtil e características dos efluentes gerados por tal, corantes sobretudo os tipos utilizados na produção de tecidos e os POA's, considerando os fundamentos desses processos, assim como as vantagens, desvantagens e aplicação desses em diversas situações. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de apresentar opções, baseadas em resultados obtidos, para o tratamento dos resíduos recalcitrantes, principalmente os corantes, presentes no efluente do setor de produção têxtil. Foi possível se inferir com o que foi pesquisado que os POA's se mostram eficientes no tratamento de efluentes, principalmente na descoloração desses, o que também indica a eficiência na degradação de corantes. Porém diversas obras apresentam como principal problema o custo elevado para aplicação de POA's em escalas maiores, apontado a necessidade de se desenvolver mais pesquisas nessa área.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados; Indústria têxtil; Corantes reativos; Efluentes.

ABSTRACT

This work seeks to make a general approach on advanced oxidative processes (POA's) most used in the treatment of effluents, focusing on the methods used in textile industry effluents and dye degradation. The methodology used in the elaboration of the work was through research of theoretical reference, seeking grounding on the subject. The main themes in the work of a bibliographical review on the textile industry and the characteristics of the effluents generated by such, dyes especially the types used in the production of fabrics and the POA's, considering the fundamentals of these processes, as well as the advantages, disadvantages and applications of these in several hypotheses. This work have been developed with the objective of presenting options, based on the obtained results, for the treatment of recalcitrant residues, mainly dyes, present in the effluent of the textile production sector. It was possible to infer from the research that the POA's are efficient in the treatment of effluents, mainly in their discoloration, which also indicates the efficiency in the degradation of dyes. However, several works have as their main problem the high cost of applying POA's on larger scales, pointing out the need to develop more research in this area.

Keywords: Advanced oxidative processes; Textile industry; Reactive dyes; Effluents.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1. Indústria têxtil.....	9
3.2. Corantes.....	11
3.3. Processos oxidativos avançados.....	12
3.4. Processos baseados em Fenton.....	14
3.5. Reações tipo Fenton e suas aplicações.....	16
3.6. Processos baseados em ozônio.....	19
3.7. Processos fotoquímicos.....	23
3.8. Processos eletroquímicos.....	26
3.9. Processos físicos.....	30
4. CONCLUSÕES.....	34
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui a maior cadeia têxtil completa do ocidente, contando com cerca de 9,5 milhões de trabalhadores, empregados de forma direta e indireta. O setor somou cerca de 185,7 bilhões de reais faturados e teve produção média de 2,04 milhões de toneladas no ano de 2019 (ABIT, 2020). Grandes quantidades de água são requeridas na produção de tecidos, estimando-se de 80 até 150 litros para a fabricação de 1 kg de tecido (OLIVEIRA, 2013). Em virtude dos corantes reativos utilizados, os efluentes têxteis possuem forte coloração, podendo alterar as propriedades físico-químicas do meio aquático onde ele será lançado (BELTRAME, 2000; TWARDOKUS, 2004).

Os impactos ambientais gerados devido à presença de corantes reativos nos efluentes têxteis devem-se a alta solubilidade e difícil degradação destes compostos. Dentre as classes de corantes reativos, a mais utilizada atualmente é da família azo-corantes, pois esses são resistentes a variação de diversas condições físicas como pH e temperatura (QUEIROZ *et. al.*, 2019). Nas últimas décadas várias regulamentações aumentaram o rigor quanto ao uso da água e também em relação ao descarte de efluentes em corpos d'água. No Brasil atualmente, entre leis, decretos e portarias, existem mais 100 documentos que normatizam as ações legais de indústrias, empresas e estabelecimentos perante o meio ambiente (ARAÚJO *et. al.*, 2016).

Com um compromisso maior com a responsabilidade ambiental e necessidade de expandir a produção, a indústria têxtil tem procurado por métodos de tratamento que sejam eficientes e economicamente possíveis de serem implantados. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido amplamente pesquisados, pois apresentam resultados relevantes na degradação de substâncias recalcitrantes, as quais não conseguem serem removidas por métodos de tratamentos convencionais.

Embora os POA's tenham sucesso no tratamento de efluentes têxteis e degradação de corantes, alguns desafios são impostos quando se estuda a aplicação destes processos em escalas maiores, como custo operacional, gastos na implementação, etc. Sendo assim, este trabalho faz um levantamento teórico apresentando informações sobre como são realizados os POA's e resultados obtidos, buscando embasamento na aplicação desses processos em diferentes escalas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para realizar o presente foi através da pesquisa de referencial teórico (livros, teses, artigos etc.) para obtenção de embasamento nos assuntos abordados. Os assuntos foram discutidos fazendo um resumo da situação da indústria têxtil no Brasil considerando aspectos como a geração de efluente e os riscos para o meio ambiente apresentam, descrevendo os corantes utilizados nessa indústria e posteriormente relatando de maneira breve como os POA's são aplicados para o tratamento de efluentes e citando exemplos da aplicação destes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria têxtil

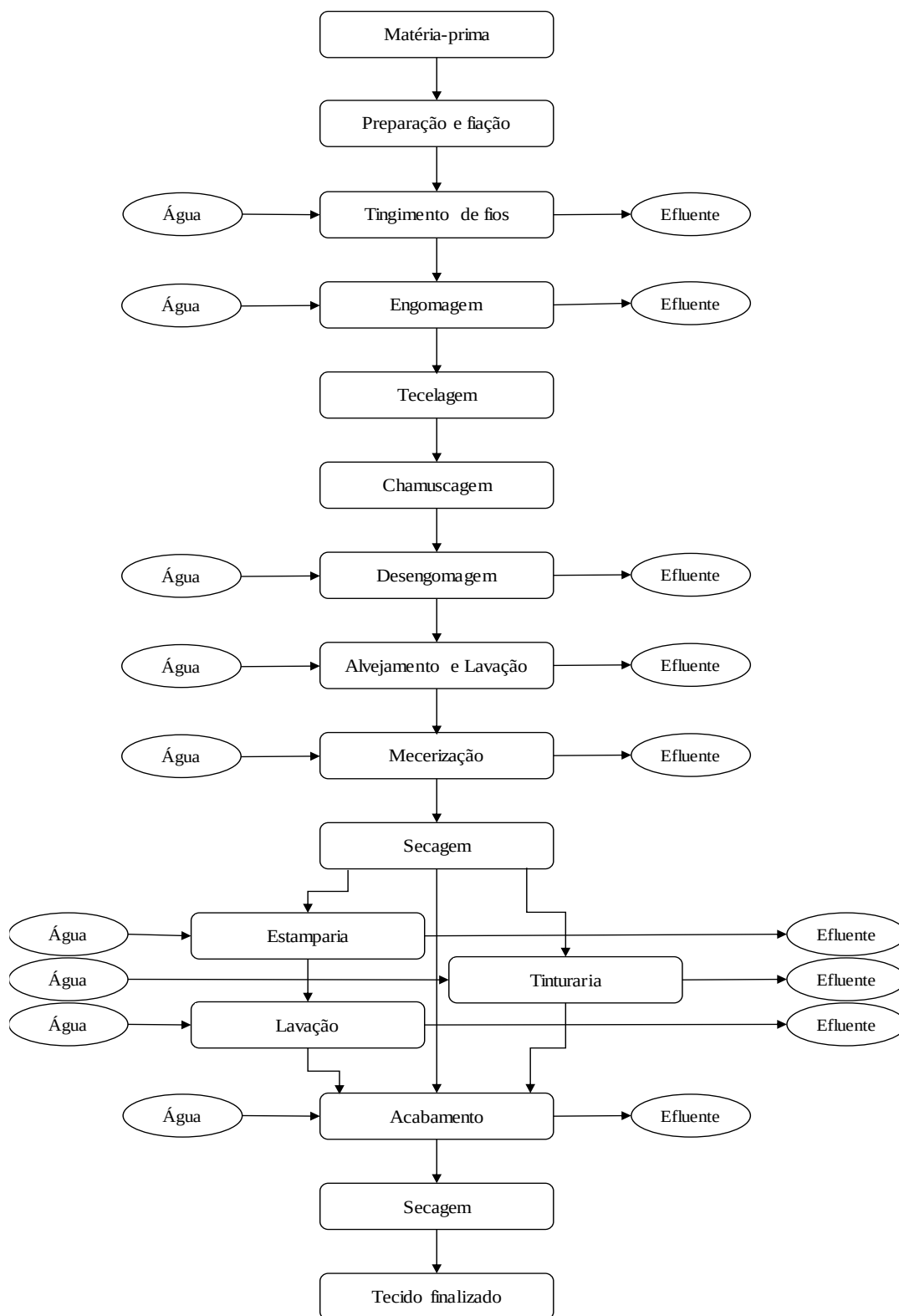
A Figura 1 ilustra como o é gerado o efluente na produção têxtil, indicando as etapas em que é requerido o uso de água e gerado efluente. Em síntese, a cadeia têxtil inicia sua produção com o manuseio de fibras a seco, as quais podem ser de origem natural (algodão, lã, juta) ou sintética (náilon, poliéster), e, pelo processo de fiação, são transformadas em fios ou tecidos. Em seguida, vem a etapa de tecelagem e o acabamento aplicado nessa fase. Posteriormente, são executados os processos que compõem o beneficiamento, onde ocorre mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento (SIDDIQUE *et. al.*, 2017).

Estima-se que a grande maioria dos resíduos de corantes encontrados no meio ambiente são oriundos do setor têxtil (REVANKAR e LELE, 2007). Não obstante, os recursos investidos pelas empresas no tratamento de seus efluentes são mínimos, apenas objetivando alcançar os padrões mínimos exigidos pelos órgãos fiscalizadores para não serem autuadas (ABREU *et. al.*, 2008). Aliada a falta de interesse das indústrias em tratamentos mais eficazes, a falta de fiscalização também piora o panorama dos impactos gerados por este setor (DE ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2014).

O efluente têxtil, além de grande carga de corantes, pode conter quantidades relativamente altas de metais pesados, assim como outros materiais que representam riscos biológicos, inclusive determinadas classes de corantes que podem causar alterações genéticas e serem cancerígenos (KUNZ, 2002). Corantes e metais pesados também são os contaminantes mais preocupantes por possuírem alto grau de solubilidade e serem de natureza mais recalcitrante (HOLKAR *et al.*, 2016; RAMOS *et al.*, 2020).

Por possuir substâncias resistentes aos tratamentos biológicos utilizados em estações de tratamento de esgotos (ETE's), métodos físicos e químicos estão sendo aplicados buscando remover as substâncias mais recalcitrantes, principalmente os corantes responsáveis pela forte coloração dos efluentes e causador de vários impactos ambientais (ASSADI *et al.*, 2001). A seguir, buscando elucidar como o é gerado o efluente na produção têxtil, um fluxograma simplificado apresenta as etapas mais conhecidas do processo fabril, indicando as etapas em que é requerido o uso de água e gerado efluente.

Figura 1 — Fluxograma de etapas da produção têxtil.



Fonte: PERES e ABRAHÃO (1998)

3.2. Corantes

Para efeitos comparativos, o consumo de água na Alemanha, é em média 80 L/kg de malha beneficiada, e em países com processos mais dispendiosos nesse quesito essa média de consumo pode chegar até 150 L/kg, utilizando o mesmo substrato, no caso 100% algodão e corantes reativos (HART, 1994). Por serem produtos com alta demanda no mercado mundial, estima-se que no último século milhões de compostos químicos utilizados para tingimento foram sintetizados, dentre esses milhões de substâncias cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial, entretanto, há algo em torno de 2.000 tipos de corantes utilizados na indústria têxtil (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Existe uma vasta gama moléculas que dão origem aos corantes utilizados para a etapa de tingimento, porém dois grupos destas moléculas são importantes e comuns entre elas, o grupo cromóforo (responsável por dar cor ao corante) e o grupo funcional, o qual interage com as fibras têxteis no processo de fixação do corante (VANDEVIVERE, BIANCHI E VERSTRAETE, 1998). Segundo GUARATINI e ZANONI (2000), os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura de suas moléculas ou com a forma de fixação às fibras. Os corantes em relação à forma de interação com fios e tecidos podem ser:

- Reativos: possuem um grupo eletrofílico (reativo) que faz ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Os grupos cromóforos azo e antraquinona e os grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os mais encontrados nos corantes usados na indústria têxtil. Os corantes reativos também apresentam alto grau de solubilidade em meio aquoso;
- Diretos: esses corantes são capazes de se ligarem as fibras celulósicas por meio das interações de Van der Waals, também são solúveis em água;
- Azóicos: corantes desse tipo são insolúveis em água. Para que eles se fixem à fibra, essa é impregnada com um produto solúvel em água, chamado de agente de acoplamento que apresenta alta afinidade por celulose, depois adiciona-se um sal que reage com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água;
- Ácidos: grupo de corantes aniônicos que possuem de um a três grupos sulfônicos. Os grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, são fundamentais na aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras sintéticas;

- Corantes à Cuba: baseado nos índigos, este grupo de corantes tem grande importância. Quase insolúveis em água, esses corantes são aplicados de uma forma que durante o processo de tingimento ocorra uma redução com ditonito, em solução alcalina, tornado o composto solúvel, em seguida com a oxidação por ar, peróxido de hidrogênio, entre outros agentes oxidantes, o corante já fixado sobre a fibra, retorna a sua forma original;
- Corantes de Enxofre: estes corantes têm baixa solubilidade em água, a aplicação deles em fibras ocorre de maneira semelhante aos corantes à Cuba, sendo necessário o uso de uma substância que os torne solúveis. Depois da oxidação (pós fixação) estes compostos se caracterizam por formações com pontes de polissulfetos;
- Dispersivos: corantes insolúveis em água, utilizados na tinturaria de fibras de celulose e sintéticas. O processo de fixação desses corantes ocorre com o uso de agentes dispersantes que facilitam o contato entre fibra e corante;
- Pré – Metalizados: nesse grupo a fixação se baseia nas interações dos metais presentes nos corantes com grupos funcionais possuidores de pares de elétrons livres, como os que são notados nas fibras proteicas;
- Branqueadores: estes corantes são utilizados para clarear a cor de aspecto amarelado que as fibras de tecido no estado bruto possuem.

3.3. Processos oxidativos avançados

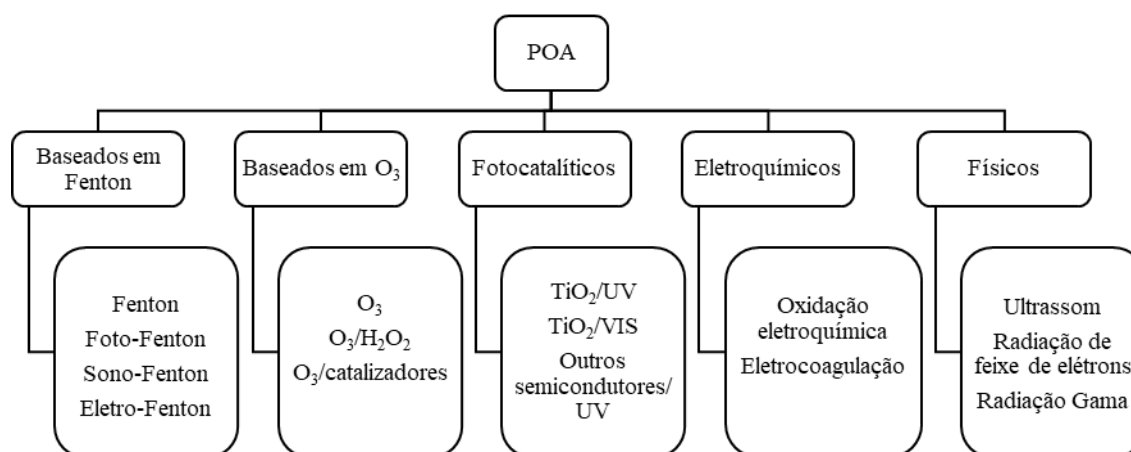
Oxidação é um processo químico no qual elétrons são retirados de uma substância, consequentemente aumentando o número de oxidação dessa. Agentes oxidantes como cloro (Cl), ozônio (O₃) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) podem reagir de forma espontânea em termos termodinâmicos, porém essas reações geralmente possuem baixa velocidade. Na presença de radicais livres como o grupo hidroxila (OH[•]), que é altamente oxidante, podem ser alcançadas taxas de reações milhões de vezes mais rápidas (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Os processos oxidativos avançados baseiam-se na geração de radicais livres, especialmente do grupo hidroxila que possui elevado potencial de redução (2,80 V), reagindo rapidamente com uma gama de diversos compostos químicos de diferentes maneiras, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio moléculas orgânicas alifáticas (TIBURTIUS e PERALTA-ZAMORA, 2004). Os métodos de ativação, assim como a geração de

oxidantes nos POA's, podem ocorrer de muitas formas e degradar matéria orgânica com mecanismos diferentes (Fig. 2) (MIKLOS *et. al.*, 2018).

Há vários métodos para obtenção de radicais $\text{OH}^\cdot$, esses métodos são divididos entre não fotoquímicos (sem absorção de luz ultravioleta) e fotoquímicos (absorvem luz ultravioleta) (MUNTER, 2001). Entre os processos fotoquímicos há outra distinção entre os homogêneos, nos quais os radicais livres são obtidos pela incidência de luz UV em soluções homogêneas de O_3 , H_2O_2 , ou uma combinação dos dois, e os heterogêneos que utilizam partículas de semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2), esses absorvem a luz gerando o radical livre na interface partícula/solução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Figura 2 — Classificação de diferentes POA's.



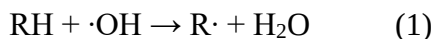
Fonte: adaptado de MIKLOS *et. al.* (2018)

Os radicais hidroxila podem interagir de diferentes formas na oxidação de contaminantes, essas formas dependem da composição química dos contaminantes são exemplos: abstração de átomo de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

- Abstração de átomo de hidrogênio

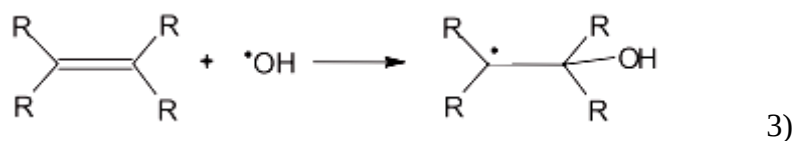
Os radicais hidroxila tem capacidade de oxidar compostos orgânicos por abstração de átomo de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 1), os radicais gerados se ligam ao

oxigênio molecular formando radicais peróxidos (Equação 2), os quais iniciam reações térmicas em cadeia, degradando-se à CO₂, H₂O e sais inorgânicos (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).



- Adição eletrofílica

Compostos orgânicos que contêm ligações π se ligam a radicais hidroxila formando radicais orgânicos (Equação 3). Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).



- Transferência eletrônica

A transferência eletrônica ocorre em condições em que a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso dos hidrocarbonetos clorados (Equação 4) (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).



Outras reações radiculares podem ocorrer além das descritas, porém não são interessantes na oxidação de compostos orgânicos por consumirem radicais hidroxila perdendo a eficiência do processo oxidativo, um exemplo disso são quando grupos hidroxila formam peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

3.4. Processos baseados em Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton relatou que íons ferrosos promovem fortemente a oxidação do ácido tartárico e, posteriormente, estudos mostraram que a combinação de H₂O₂ com sais ferrosos é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos, combinação de que

posteriormente ficou conhecida por “Reagente de Fenton” (Equação 5) (WALLING, 1975). Sistemas de oxidação baseados na reação de Fenton têm sido intensivamente utilizados no tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes (NEYENS e BAEYENS, 2003; MATAVOS-ARAMYAN *et. al.*, 2017). Os processos baseados em reagente de Fenton mostram-se eficientes na remoção de compostos tóxicos não biodegradáveis (azocorantes, fenóis, clorobenzeno, compostos alifáticos etc.) (BLANCO *et. al.*, 2011).



O Fe^{3+} produzido é capaz de reagir com H_2O_2 (Equação 6) e o radical hidroperoxila (Equação 7), regenerando o Fe^{2+} . Se as concentrações de reagentes não estiverem limitando, compostos orgânicos podem ser totalmente convertidos em CO_2 , água e sais inorgânicos se o tratamento for continuado (MATAVOS-ARAMYAN *et. al.*, 2017). É possível utilizar catalisadores para tornar a ação dos reagentes de Fenton mais eficazes e reduzir a produção de precipitados de ferro, há várias possibilidades de catalisadores, materiais porosos como o carvão ativado são utilizados para esse fim (KARTHIKEYAN *et. al.*, 2011). Um diagrama de um esquema de tratamento por reagentes de Fenton é apresentado na Figura 3.

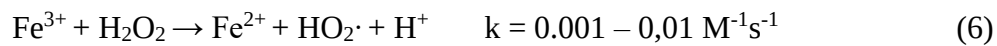
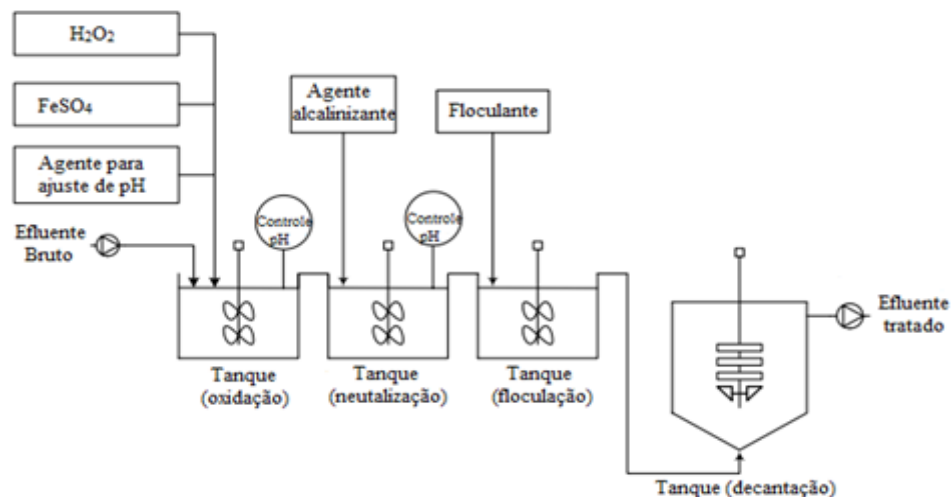


Figura 3 — Diagrama de sistema de tratamento por reagente de Fenton



Fonte: BAUTISTA *et. al.* (2008)

O pH é um fator determinante para a eficiência de POA's baseados em reagente de Fenton, onde estudos prévios indicam que o pH ideal para a oxidação por Fenton é geralmente próximo a 3 (BLANCO *et. al.*, 2012; SU *et. al.*, 2011). Em pHs ácidos e na presença de substratos orgânicos, os radicais hidroxila podem reagir com o substrato promovendo a abstração do átomo de hidrogênio, erando reações em cadeia que acabam por oxidar o substrato (NEYENS e BAEYENS, 2003). Em uma faixa de pH acima de 3, os íons de Fe^{3+} podem reagir formando sais insolúveis que se precipitam em pHs próximos do neutro, diminuindo drasticamente a interação com o H_2O_2 , diminuindo a eficiência do processo de oxidação e exigindo acréscimo de mais sais de Fe^{2+} (BOKARE e CHOI, 2014).

A dosagem dos reagentes parece ser antieconômica, excedendo-se os valores de 0,8 g (H_2O_2) e 0,06 g (Fe^{2+}) para 1 g de DQO inicial no tratamento de efluente têxtil, quantias maiores de reagentes não levam a uma remoção maior dos compostos orgânicos (PAŹDZIOR; BILIŃSKA; LEDAKOWICZ, 2019). Isso ocorre pela complexidade desse efluente, além dos corantes reativos liberam muitos íons Cl^- no efluente têxteis, os quais atuam como sequestradores de radicais hidroxila, formando radicais iônicos bem menos reativos que radicais hidroxila (NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013). Além do pH e da dose de reagentes, temperaturas entre 25 e 70°C se mostraram mais favoráveis nos processos de Fenton (PAŹDZIOR; BILIŃSKA; LEDAKOWICZ, 2019).

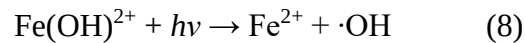
Há algumas razões que tornam os sistemas baseados em Fenton mais interessantes que outros processos oxidativos avançados: 1) natureza simples e flexível permite sua aplicação facilitada, seja como processo autônomo ou híbrido, além de tornar sua integração aos tratamentos de efluentes convencionais mais fácil; 2) dispensa a instalações elaboradas de reatores pois a geração dos radicais oxidantes ocorre em temperatura e pressão ambiente; 3) produção de radicais hidroxila ocorre em um tempo mais rápido em relação à outros processos por causa da veloz reação entre ferro e H_2O_2 ; 4) os reagentes ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) são mais baratos que reagentes usados em outros POA's (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Por outra perspectiva, os processos de Fenton podem ter algumas limitações em suas aplicações, algumas delas são: 1) em casos que os contaminantes estão em concentrações muito altas é necessário incrementar a reação de Fenton o que exige maiores quantidades de reagentes e consequentemente aumento nos custos do processo (WANG *et. al.*, 2016); 2) transporte e manuseio de H_2O_2 concentrado é muito complicado (FU *et. al.*, 2010); 3) processo de Fenton em

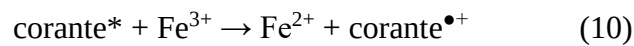
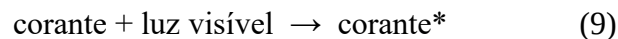
casos de soluções com pH alcalino ou lodo com grande capacidade de tamponamento pode não ser efetivo (CETINKAYA *et. al.*, 2018; DUTTA *et. al.*, 2001); 4) lodo produzido na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ requer descarte, o que requer investimento adicional para projeto e operação de todo o sistema (NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013).

3.5. Reações tipo Fenton e suas aplicações

Reações tipo Fenton são modificações da reação clássica, as quais buscam por diferentes métodos aumentar a eficiência do processo oxidativos. Em meios aquosos o Fe^{3+} forma aquocomplexos, como o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, esses complexos sofrem hidrólise com o aumento do pH, formando compostos hidroxilados, estes compostos quando irradiados levam a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal (Equação 8), reduzindo Fe (III) a Fe (II) e produzindo radicais hidroxila (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).



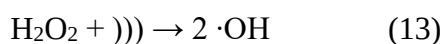
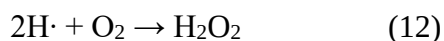
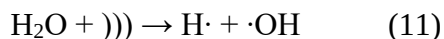
A redução dos íons de ferro pode acontecer também por luz visível, quando na presença de corantes, via transferência intermolecular de elétrons do corante em estado excitado (equações 9 e 10), esse processo é chamado de reação de foto-Fenton sensibilizada com corante (BOKARE e CHOI, 2014).



Os íons Fe^{2+} gerados pelos processos de redução (equações 8 e 10) reagirão com o H_2O_2 disponível (Equação 5) e é esse ciclo de oxidação de Fe^{2+} e redução de Fe^{3+} que caracteriza o processo de foto-Fenton (NOGUEIRA *et. al.*, 2007).

Processos eletroquímicos podem ser combinados com os processos Fenton e tipo Fenton para aumentar a eficiência do tratamento do efluente, nos processos eletro-Fenton eletrodos são utilizados para promover a redução de O_2 e produzir H_2O_2 tornando o processo Fenton mais eficaz (WANG *et. al.*, 2016). No processo de sono-Fenton instrumentos ultrassônicos são utilizados para emitir ondas promovendo a dissociação de moléculas de água aumentando a

geração de $\cdot\text{OH}$, produzindo H_2O_2 que também pode sofrer dissociação (equações 11 - 13) (ADEWUYI, 2005; ARAÚJO *et. al.*, 2016).



Embora a proposição dos reagentes de Fenton tenha ocorrido em 1894, a aplicação de processos desses reagentes com objetivo de tratar poluentes só começou a ser explorada cerca de 60 anos depois (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). A aplicação de processos baseados em Fenton já foi utilizada para diversas substâncias, como fenol e clorofenol (KANG; LEE; YOON, 2002), corantes reativos e dispersos (KIM *et. al.*, 2004), resíduos de medicamentos (ADITYOSULINDRO *et. al.*, 2017; SUN *et. al.*, 2009; GANZENKO *et. al.*, 2018), solo contaminado por chorume (QUIROGA; RIAZA; MANZANO, 2009) entre outros. A Tabela 1 mostra a aplicação de processos baseados em reagentes de Fenton realizados recentemente com objetivo de tratar efluente da indústria têxtil e corantes.

Tabela 1 — Processos baseados em reagentes de Fenton

Poluente	Tratamento	Condições		Resultados	Informação adicional	Referências
		Dose reagente	pH Tempo (min)			
1	Efluente têxtil	Fenton	[Fe ²⁺] = 216 mg/L [H ₂ O ₂] = 1650 mg/L [DQO _i] = 2100 mg/L T = 25 °C	3 50	DQO = 70% TOC = 64% Cor = 96%	Fenton/tratamento biológico economizou uso de reagentes: [Fe ²⁺] = 66,5 mg/L [H ₂ O ₂] = 1518 mg/L BLANCO <i>et. al.</i> (2012)
2	Efluente têxtil	Eletro-Fenton	[Fe ²⁺] = 111 mg/L [DQO _i] = 115 mg/L [TOC _i] = 39 mg/L i = 0,55 A	3 60	DQO = 88% TOC = 45% Cor = 89%	A eficiência da corrente diminuiu de 31,8% para 18,9% aumentado-se a corrente de 0,35 para 0,75 A, T = 60 (min), •OH perde eficiência. KULEYIN; GÖK; AKBAL (2021)
3	Efluente têxtil (simulado)	Foto-Fenton	[Fe ²⁺] = 113,8 mg/L [H ₂ O ₂] = 6500 mg/L [DQO _i] = 828 mg/L T = 50 °C I _(luz) = 500 W/m ²	3,5 60	DQO = 72% Cor > 98%	Utilizando um sistema de luz solar simulada (lâmpada de xênon de 1500W) houve uma redução de 17,4 para 5,8 € em relação comparado a uma lâmpada UV/vis (vapor de mercúrio de alta pressão 150W). RODRIGUES; MADEIRA; BOA VENTURA (2013)
4	Efluente têxtil	Foto-Fenton	[SMA-Co] ^d = 10 g/L [H ₂ O ₂] = 1296 mg/L [DQO _i] = 2439 mg/L I _(luz) = 10100 lux	* 60	DQO = 71% Cor > 92%	(SMA-Co) pode ser reciclado, porém a taxa de descoloração caía de 92% (1º ciclo) para 51% (4º ciclo), um problema desse processo é o lixiviado de Co formado, embora parte dele seja adsorvido pelo SMA. MAHAMALLIK e PAL (2017)
5	Efluente têxtil	Fenton ^a	[Fe ²⁺] = 366 mg/L [H ₂ O ₂] = 3057 mg/L [DQO _i] ≈ 404 mg/L [carregador (SiO ₂)] = 74,07 g/L	3 *	DQO = 86,7% Cor = 97%	A maior taxa de remoção de DQO e cor ocorreram nos primeiros 2 min de reação (rápido consumo de Fe ²⁺), o leito fluidizado faz com que íons Fe ³⁺ sejam transformados em óxidos de ferro diminuindo o lodo. SU <i>et. al.</i> (2011)
6	Magenta MB (MMB)	Fenton	[Fe ₃ O ₄] = 600 mg/L ^b [FeSO ₄] = 400 mg/L ^c [H ₂ O ₂] = 8,84 g/L ^b [H ₂ O ₂] = 12,92 g/L ^c [MMB] = 50 mg/L	2 ^b 60 ^b 3 ^c 15 ^c	(MMB) = 86,8% ^b 90,9% ^c	Foi realizado um teste da estabilidade da magnetita, a eficiência na remoção do corante caiu de 86,8% para 62,58% XAVIER <i>et. al.</i> (2013)

a: reator de leito fluidizado; b: reação heterogênea; c: reação homogênea; d: SMA-Co (surfactante modificado de alumina por Co)

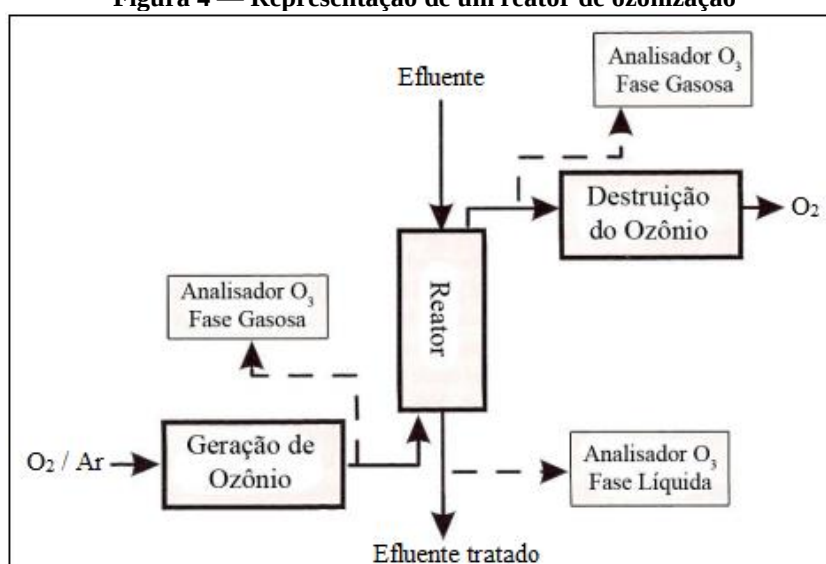
Fonte: autor.

3.6. Processos baseados em ozônio

Há muito tempo o ozônio vem sendo utilizado como oxidante e desinfetante no tratamento de água, embora seja um poderoso agente oxidante ($E^0 = 2,07$ V), o ozônio é mais seletivo que outras espécies, tendendo a atacar grupos funcionais ricos em elétrons como aminas e fenóis (HOIGNÉ, 1998). O aumento no uso do ozônio ultimamente deve-se a alguns fatores como a diminuição no custo de produção da substância e vantagens em termos ambientais em relação a outras substâncias desinfetantes (ALMEIDA *et. al.*, 2004). Um exemplo disso é que o O₃ que não reage durante a ozonização pode ser transformado em O₂ utilizando-se um filtro destruidor de O₃, solução simples comparada aos processos para remover subprodutos gerados em outros tratamentos (GÄHR; HERMANUTZ; OPPERMANN, 1994).

Entretanto a utilização de O_3 tem suas limitações (DE WITTE *et. al.*, 2009). Um exemplo disso a instabilidade desse gás que torna necessária sua geração *in situ* durante o processo de oxidação (REKHATE e SRIVASTAVA, 2020). Atualmente a tecnologia comercial mais utilizada para geração de O_3 é baseada no processo de descarga corona, o qual consiste na aplicação de uma descarga de alta tensão numa fase gasosa seca e refrigerada de O_2 ou ar (CARDOSO; BESSEGATO; ZANONI, 2016). Uma representação simplificada de um reator de ozonização é dada pela Figura 4.

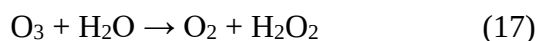
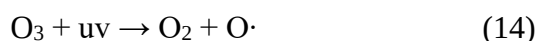
Figura 4 — Representação de um reator de ozonização



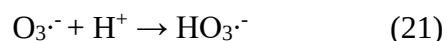
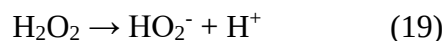
Fonte: Adaptado de GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE (2009)

Em meio ácido o ozônio reage diretamente com compostos orgânicos como um eletrófilo, nessa condição não é considerado como POA (ARSLAN e BALCIOGLU, 2001). A ozonização em pH alcalino é considerada um POA quando a geração de $\cdot OH$ é feita de forma intencional (MIKLOS *et. al.*, 2018). Foi demonstrado que ozônio tem sua decomposição em oxidantes secundários aumentada em pHs elevados, também a reação entre o íon hidróxido e o ozônio leva à formação dos radicais superóxido (O_2^-) e hidroperoxila, os quais por meio de algumas reações geram radicais hidroxila (YASAR *et. al.*, 2006). Em casos de efluentes com pH em torno de 8 a ozonização como POA é processo promissor, porém, condições como a precipitação de sais como o carbonato de cálcio pode representar um problema (MIKLOS *et. al.*, 2018).

A ozonização combinada com a radiação UV é um sistema competente para a degradação de substâncias refratárias em efluentes. O processo baseia-se na fotólise do ozônio, seguida de reações de $O\cdot$ com água, gerando posteriormente radicais $\cdot OH$ (IRMAK; ERBATUR; AKGERMAN, 2005). A decomposição do O_3 pode gerar radicais hidroxila de forma direta (equações 14 – 16) ou indiretamente (equações 17 e 18) (REKHATE e SRIVASTAVA, 2020). A irradiação UV aumenta a taxa de remoção de compostos recalcitrantes, como os corantes, por produzir radicais livres que oxidam esses compostos, tornando a combinação O_3/UV mais eficiente que a ozonização simples (TICHONOVAS *et. al.*, 2017).



A ozonização combinada com H_2O_2 compõem um processo conhecido como peroxone, esse é um processo oxidativo catalítico amplamente conhecido na área de tratamento de efluentes pois apresenta alta eficiência na degradação de compostos orgânicos. O processo peroxone se baseia numa cadeia de reações iniciadas pela decomposição do ozônio pelo ânion hidroperoxila HO_2^- (equações 19 e 20) (REKHATE e SRIVASTAVA, 2020). O ozônio pode reagir com o excesso de HO_2^- formado, produzindo radicais hidroxila (equações 21 – 23).



Embora a adição de H_2O_2 aumente a produção de radicais hidroxila, há uma quantidade limite dessa substância, o acréscimo além dessa quantidade de H_2O_2 não aumenta a degradação de compostos orgânicos (SEIN *et. al.*, 2007). Em alguns casos esse excesso pode até reduzir a

taxa de degradação desses compostos, isso pode ocorrer porque o H_2O_2 em excesso atua como um sequestrante de radicais $\text{OH}\cdot$, formando o radical hidropéroxil $\text{HO}_2\cdot$ (equação 23) (REKHATE e SRIVASTAVA, 2020).

O processo de ozonização catalítica homogênea se baseia em principalmente em dois mecanismos para remoção de compostos orgânicos (NAWROCKI e KASPRZYK-HORDERN, 2010). No primeiro, o ozônio é decomposto na presença de íons metálicos levando a geração de $\text{OH}\cdot$ e, no segundo, há a formação de complexos entre o composto orgânico e catalisador e em sequência a oxidação do complexo (NAWROCKI e KASPRZYK-HORDERN, 2010). No método homogêneo íons metálicos são utilizados como catalisadores, alguns exemplos desses íons são: Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , esses íons influenciam em alguns aspectos, como a taxa da reação de ozonização e o consumo de ozônio no processo (WU; KUO; CHANG, 2008).

No processo heterogêneo o objetivo é semelhante ao homogêneo: utilizar catalisadores para decompor o ozônio em gerar radicais hidroxila como menor gasto energético e menor tempo de reação (ASGARI *et. al.*, 2019). Entretanto nos processos heterogêneos as reações são mais complexas, nesses processos comumente são utilizados óxidos de metais como catalisadores, como por exemplo MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH (MIKLOS *et. al.*, 2018). Materiais com propriedades adsorptivas também são usados como catalisadores, carvão ativado, argila e gel de sílica são alguns desses materiais (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015). Em relação ao processo homogêneo os processos heterogêneos têm a vantagem de que as reações ocorrem via uma superfície ativa que não requer fornecimento recorrente de reagentes, além disso é relativamente simples retirar o catalisador em forma sólida após o tratamento do efluente (WANG *et. al.*, 2019).

A utilização do ozônio como agente para desinfecção de água foi feita pela primeira vez no ano de 1891, posteriormente em 1893 na Holanda a primeira instalação para tratamento de água usando ozônio foi construída (PEZZI, 2010). O ozônio é utilizado para diversos fins, para conservar alimentos, uma revisão sobre esse tema foi feita por COELHO *et. al.* (2015), para controle de patógenos (TANGO e GAGNON, 2003), para tratamento de resíduos de petróleo (CHEN *et. al.*, 2015), além do tratamento de efluente de diversas indústrias (EL-DIN *et. al.*, 2011; BERNAL-MARTÍNEZ *et. al.*, 2011; KONSOWA *et. al.*, 2010). A Tabela 2 relata alguns trabalhos que utilizaram POA's baseados em ozônio para o tratamento de efluentes têxteis e corantes.

Tabela 2 — Processos baseados em ozônio

Poluente	Tratamento	Condições	Resultados		Informação adicional	Referências
			pH	Tempo (min)	Remoção	
1 Laranja reativo 122 (LR122)	O ₃	Dose O ₃ = 0,25 g/L [LR122] = 300 mg/L T: (ambiente)	12 4,5	60	Cor > 99% MO ≥ 70% ^a	A descoloração total das amostras ocorreu em tomo de 15 (min) tanto em pH ácido como em alcalino, porém em relação a remoção de DQO os testes em pH alcalino mostraram melhores resultados. SANTANA <i>et. al.</i> (2009)
2 Vermelho direto 80 (VD80)	O ₃ /H ₂ O ₂	Dose O ₃ = 1,25 g/L [VD80] = 100 mg/L [DQO _i] = 95,5 mg/L T = 25°C H ₂ O ₂ : O ₃ = 1 : 10500	13	*	DQO = 43% Cor > 99%	A taxa de descoloração das amostras foi acima de 99% tanto em testes utilizando processo peroxone quanto ozônio puro, porém a remoção de DQO utilizando somente O ₃ foi de apenas 27,4%. SUN <i>et. al.</i> (2020)
3 Preto reativo 5 (PR5)	O ₃ /(CuO/Cu ₂ O - ACM ^b)	Dose O ₃ = 0,008 g/L [catalisador] = 12 g/L [PR5] = 400 mg/L [DQO _i] = 625 mg/L T = 30°C	11	60	DQO = 46% Cor > 99%	O catalisador aumentou em 17% a remoção de DQO em relação ao O ₃ aplicado sozinho e a análise espectrométrica indicou que os grupos cromóforos foram decompostos mais facilmente comparados à estruturas aromáticas. HU <i>et. al.</i> (2016)
4 Alaranjado II (AII)	E-peroxone	Dose O ₃ = 118 mg/L [AII] = 200 mg/L i = 400 mA	7	90	COT > 97% Cor > 99%	Foram utilizados um cátodo de platina e um ânodo de teflon. Diferentes eletrólitos foram testados e resultados satisfatórios foram obtidos numa larga faixa de pH. BAKHEET <i>et. al.</i> (2013)
5 Efluente têxtil (simulado)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Dose O ₃ = 1,69 g/L [H ₂ O ₂] = 0,17 g/L P _(luz) = 15 W	12	60	DQO = 85% COT = 50%	O estudo de custos operacionais mostrou que o processo peroxone foto-assistido não é muito mais caro que a ozonização, cerca de 1\$ por m ³ de efluente, porém altas taxas de DQO podem mudar isso. BILIŃSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ (2016)
6 Efluente têxtil	O ₃ /catalisador (C-MgO-PMC ^c)	Fluxo O ₃ = 0,4 L/min [catalisador] = 0,23 g/L	*	10	COT = 78% Cor = 93%	Os ensaios mostraram que a ozonização com C-MgO-PMC foi mais eficiente que usando só carvão ativado, ademais o C-MgO-PMC mostrou boa capacidade de reutilização mantendo a atividade catalítica após 5 utilizações. ASGARI <i>et. al.</i> (2019)

a: mineralização matéria orgânica (MO) baseada na relação DQO/COT; b: ACM - aerogel de carbono mesoporoso
c: catalisador de óxido de magnésio em casca de ovo

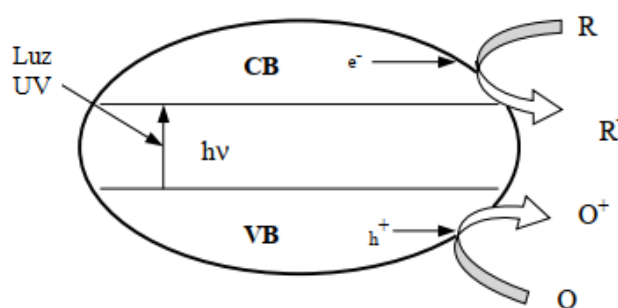
Fonte: autor

3.7. Processos fotoquímicos

Os processos fotoquímicos podem ocorrer em processos de fotocatalise em soluções homogêneas, como no caso do O₃/UV, H₂O₂/UV. Também há aplicação de irradiação UV em reações tipo Fenton (foto-Fenton) (ARAÚJO, 2016). A fotocatalise em POA's também pode ser heterogênea, esse método para degradação de contaminantes vem sendo estudado há algumas décadas (FUJIHIRA; SATOH; OSA, 1981). Nesses processos são utilizados semicondutores de óxidos metálicos puros ou dopados, tais como, TiO₂, ZnO, TiO₂ dopado com N, entre outros. Nos semicondutores catalisadores há uma lacuna de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta), quando a energia de irradiação de luz (hv) é igual a diferença de energia entre as bandas (*band-gap*)

elétrons passam da BV para a BC deixando lacunas (h_{bv}^+) formando pares elétron/lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+), essa passagem de elétrons é chamada de fotoexcitação. As lacunas da BV podem se combinar com íons hidroxila para formar radicais livres, já os elétrons de BC podem causar redução do oxigênio gerando uma cadeia de reações que produzem radicais hidroxila (ZHAO e YANG, 2003; ARAÚJO *et. al.*, 2016). Um esquema de fotoexcitação utilizando TiO_2 como catalisador é apresentado na Figura 5.

Figura 5 — Esquema de fotoexcitação TiO_2 como catalisador (R = redução; O = oxidação)



Fonte: ZHAO e YANG, 2003

A dopagem de semicondutores é utilizada principalmente buscando aumentar a faixa espectral em que o semicondutor é ativado, o dióxido de titânio por exemplo só é ativado sob irradiação UV em comprimento de onda menor que 387 nm, pois seu *band gap* é alto (3,2 eV), portanto aumentar a faixa de comprimento de onda para ativação do semicondutor para a região do visível é interessante para torná-lo mais eficiente (SOARES, 2013).

Segundo MATTHEWS (1992) existem algumas vantagens dos processos de oxidação fotocatalítica em relação a outros processos: 1) por utilizar oxigênio atmosférico como oxidante, os gastos com o processo de oxidação são menores; 2) a reação fotocatalítica pode ser conduzida utilizando a luz do sol em vários casos; 3) a reação de oxidação ocorre de forma ativa e indiscriminada levando a mineralização de muitos compostos orgânicos, exceto compostos resistentes à oxidação por radicais hidroxila como o ácido cianúrico por exemplo;

Apesar das vantagens citadas acima métodos fotocatalíticos possuem algumas desvantagens, uma das principais é que elevam os custos desses processos é a dificuldade de recuperar o fotocatalisador do efluente tratado, o ocasiona perda continua desse material, isso ocorre no caso do TiO_2 como exemplo por que sua forma encontrada no mercado se assemelha a

um talco possuindo baixa velocidade de sedimentação. Para diminuir a perda de fotocatalisador uma alternativa a utilizá-lo na forma imobilizada, para isso são empregados materiais com boa capacidade de adsorção como: carvão ativado, materiais cerâmicos, polímeros etc. (LEPORE; PERSAUD; LANGFORD,1996). Embora a imobilização do fotocatalisador seja uma alternativa interessante para evitar sua perda existem alguns problemas nessa técnica, alguns materiais utilizados para imobilizar apesar de apresentarem bons resultados possuem alto custo e pequenas possibilidades de serem aplicados em projetos de grande escala, por outro lado materiais imobilizadores mais econômicos podem reduzir drasticamente ação do fotocatalisador (BORGES *et. al.*, 2016).

Os estudos sobre degradação de contaminantes por processos fotoquímicos começaram na década de 1970, FUJISHIMA e HONDA estudaram a fotólise da água utilizando eletrodos de TiO_2 . Os estudos mais recentes de processos oxidativo fotoquímicos na área ambiental são em maioria referentes ao tratamento de efluentes (exemplos na Tabela 3) e água para abastecimento público (ZHAO e YANG, 2003). Embora outras utilizações desses processos estejam sendo abordadas, como a purificação de ar, a remoção de compostos orgânicos voláteis do ar foi observada em algumas publicações (YU BALLARI; BROUWERS, 2010; SUN *et. al.*, 2008; LYULYUKIN *et. al.*, 2018).

Tabela 3 — Processos fotoquímicos

Poluente	Tratamento	Condições	Tempo		Resultados	Informação adicional	Referências
			pH	(min)			
1	Efluente têxtil (simulado)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ [TiO ₂] = 500 mg/L [H ₂ O ₂] = 6800 mg/L T: ambiente	*	60	Cor ≈ 90%	Na análise de custo foi estimado o valor de US\$ 72,93 por m ³ de efluente tratado, levando-se em consideração valores de reagentes, catalisador e energia.	DA SILVA DIAS <i>et. al.</i> (2018)
2	Efluente têxtil	TiO_2/UV [TiO ₂] = 500 mg/L [DQO _i] = 404 mg/L T: 30 - 33°C	9,8 ^a	240	DQO ≈ 40% Cor = 93%	A atividade do catalisador se manteve após ser reutilizado por duas vezes. Os resultados da ecotoxicidade utilizando a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> mostraram completa remoção da ecotoxicidade após o tratamento.	PEKAKIS; XEKOUKOULO-TAKIS; MANTZAVINOS (2006)
3	Vermelho básico 18 (VB18) Vermelho reativo 180 (VR180)	UV/ZnO-AC ZnO-PG [ZnO-AC] = 2000 mg/L [ZnO-PG] = 2000 mg/L [VB18] = 10 mg/L [VR180] = 10 mg/L I _(luz) = 3.5 mW/cm ²	*	180	VB18 > 99%; VR180 = 76,2% (ZnO-AC) 73,7% (ZnO-PG)	A matriz de biossorbentes de fungos <i>Aspergillus carbonarius</i> (AC) e <i>Penicillium glabrum</i> (PG) são promissoras para imobilização de catalisadores, o teste com 5 rodadas sucessivas mostrou que atividade dos catalisadores se mantiveram na degradação do VB18.	BOURAS <i>et. al.</i> (2019)
4	Efluente têxtil	TiO_2/UV [TiO ₂] = 3000 mg/L [DQO _i] = 380 mg/L	3	120	DQO = 84,9% Cor = 97,8%	A eficiência em pH ácido ocorreu porque a carga da superfície do fotocatalisador se carrega positivamente nessa condição, enquanto o grupos sulfônicos dos corantes tem carga negativa isso favorece a atração eletrostática.	GÜMÜŞ e AKBAL (2011)
5	Alaranjado de metila (AM)	$\text{TiO}_2\text{-CA/luz solar}$ [TiO ₂ -CA] = 1000 mg/L [AM] = 100 mg/L	7	180	AM = 98,6%	A degradação do corante foi de 83,6% depois de reutilizar o corante 7 vezes e a luz solar se apresentou mais eficiente que a luz visível no processo.	JAMIL <i>et. al.</i> (2012)
6	Efluente têxtil	UV/H ₂ O ₂ [H ₂ O ₂] = 680 mg/L [DQO _i] = 614 mg/L I _(luz) = 0,2 mW/cm ²	10	60	DQO ≈ 36% aromáticos ≈ 82% Cor = 74%	Após o tratamento o efluente não apresentou toxicidade, mesmo em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, não houve formação de subprodutos. Em pH 7 os resultados foram pouco melhores, porém como o pH inicial do efluente era próximo de 10 os valores foram satisfatórios e dispensa o uso de alguns produtos.	HASSEMER <i>et. al.</i> (2006)

a: não controlado durante o processo

Fonte: autor

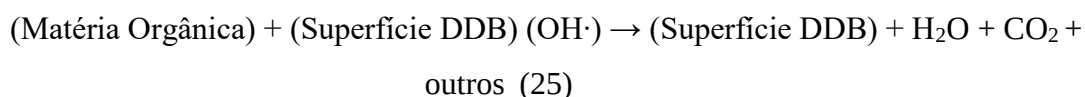
3.8. Processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos aplicados no tratamento de efluentes compõem um grupo de processo que tem a eletricidade como força motriz. Esses processos podem ser empregados de forma autônoma: oxidação eletroquímica (OE), redução eletroquímica (RE), eletrocoagulação (EC). Processos eletroquímicos também podem ser aplicados integrando outros processos como no eletro-Fenton, ou ainda assistido por outras formas de ativação caso do fotoeletro-Fenton (DENG *et. al.*, 2020).

A oxidação eletroquímica é um método popular na área de tratamento de efluentes, ela pode ser considerada como um POA devido à geração de radicais hidroxila na superfície do ânodo (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). Uma forma de oxidação eletroquímica de poluentes

é a oxidação direta a partir da placa anódica, nesse caso elétrons são transferidos diretamente entre a placa e as moléculas de poluentes. Outra possibilidade é a oxidação indireta, a oxidação ocorre pela formação de substâncias oxidantes (radical hidroxila, cloro, peróxido de hidrogênio etc.) (GHERNAOUT e ELBOUGHDIRI, 2020).

Um ponto importante em processos eletroquímicos é o material usado ânodo, já que esse influencia muito na eficiência do processo. Ultimamente, eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) vêm sendo bastante utilizado em projetos e pesquisas, esse tipo de eletrodo mostrou em diversos estudos uma eficiência maior na degradação de compostos orgânicos em relação ao eletrodo de óxido de metal (MURUGANANTHAN *et. al.*, 2008). Uma explicação para isso é que eletrodos DDB adsorvem menos radicais do meio que os de óxidos metálicos, sendo assim há uma maior quantidade de $\text{OH}\cdot$ para reagir com os poluentes (DENG *et. al.*, 2020). O mecanismo de oxidação através do ânodo DDB ocorre inicialmente pela água sendo oxidada na superfície do ânodo, formando radicais hidroxila adsorvidos (Equação 24), logo após esses radicais oxidam a matéria orgânica causando sua mineralização (Equação 25) (CHEN, 2004).

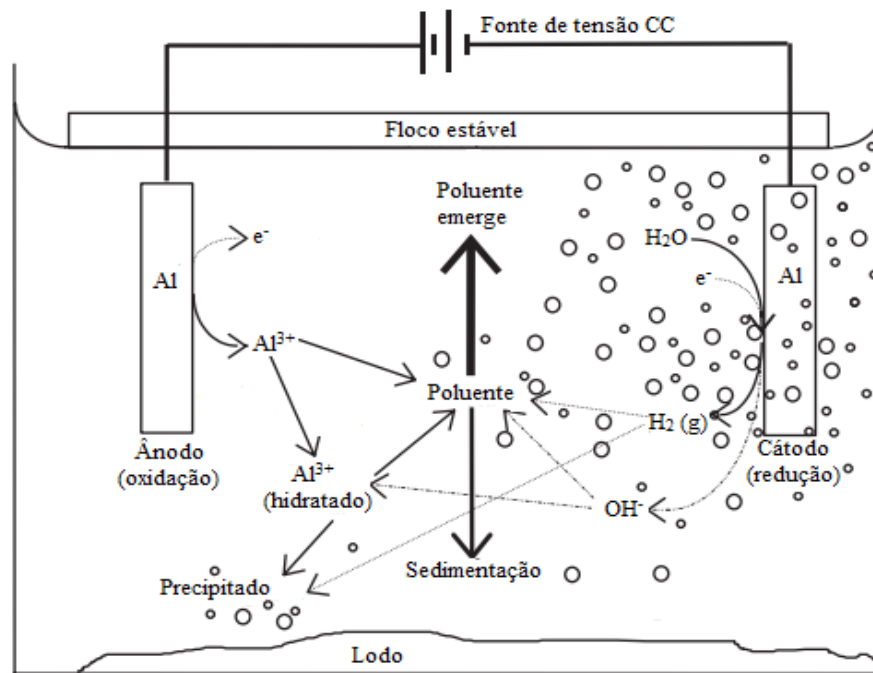


Simultaneamente ao processo de oxidação ocorre a redução eletroquímica, a redução tem papel importante na remoção de substâncias nitrogenadas e subprodutos clorados formados durante o processo (HOLT *et. al.*, 2002). Na redução o material usado no cátodo também tem grande influência na eficiência do processo, em uma comparação entre diferentes materiais RAO *et. al.* (2019) obtiveram resultados melhores da remoção de nitratos em cátodos de ferro e cobre comparando com outros materiais.

Em um reator de eletrocoagulação os eletrodos, um ânodo e um cátodo ou uma série de ambos compõe o sistema, os eletrodos consumíveis têm normalmente forma de placas ou hastes, são compostos de metais e são chamados em diversas literaturas como “eletrodos de sacrifício”, os quais produzem coagulantes *in situ* (MOLLAH, 2004). A Figura 6 mostra um esquema de reator um de eletrocoagulação. Em muitos casos os eletrodos são de alumínio ou ferro, isso por que seus íons Al^{3+} e Fe^{2+} são eficientes como coagulantes, embora o emprego de outros metais é

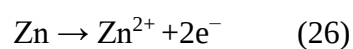
comum, como no caso do zinco e titânio (SAFWAT, 2020). O uso de diferentes materiais nos eletrodos tem relatos, porém em alguns casos os materiais apresentaram rápida perda de atividade ou formação de produtos tóxicos como no caso de eletrodos compostos de chumbo (INIESTA *et. al.*, 2001).

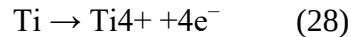
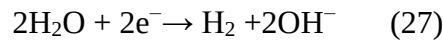
Figura 6 — Esquema do reator de eletrocoagulação (eletrodos de Al)



Fonte: HOLT *et. al.* (2002)

Como dito anteriormente, a eletrocoagulação envolve a produção de íons metálicos através da dissolução dos metais dos eletrodos, geralmente a formação de íons ocorre no anodo enquanto no cátodo ocorre a formação de gás hidrogênio, sendo necessária a aplicação de corrente elétrica direta no reator para que as reações ocorram (MOLLAH, 2004). O gás hidrogênio formado é importante auxiliando na flotação das partículas formadas durante o processo, enquanto os cátions formados pela oxidação do anodo de sacrifício geram hidróxidos metálicos em meio aquoso os quais promovem a coagulação das partículas suspensas no efluente (CHEN, 2004). As reações que ocorrem nos eletrodos, neste caso de Zn e Ti são dadas de forma simplificada nas equações 26 a 29 (HUSSIN *et. al.*, 2017; NAJE *et. al.*, 2015).





Desde os anos 70, processos oxidativo eletroquímicos obtiveram sucesso aplicados no tratamento de efluentes (DENG e ENGLEHARDT, 2007). A utilização métodos eletroquímicos foi avaliada na remediação de efluentes têxteis (MOHAN; BALASUBRAMANIAN; BASHA, 2007; VLYSSIDES *et. al.*, 1999; YANG e MCGARRAHAN, 2005), lixiviado de aterro (CHIANG e CHANG, 1995), efluentes com cianeto (DUTRA *et. al.*, 2002) entre outros. A Tabela 4 apresenta a aplicação de alguns métodos de eletroquímicos empregados em resíduos relacionados à produção têxtil.

Tabela 4 — Processos eletroquímicos

Poluente	Tratamento	Condições		Resultados		Informação adicional	Referências
		pH	Tempo (min)	Remoção			
1 Efluente têxtil	Eletro-oxidação Al / Ti-RuO ₂	[DQO _i] = 0,544 kg/m ³ i = 1,66 A T: ambiente	5,5	80	DQO = 80% Cor = 97,2% C _(EE) = 0,68 Wh	Um gasto de 3,66\$ foi calculado para o tratamento de 1 m ³ de efluente, embora os resultados sejam expressivos, compostos organoclorados foram gerados durante o tratamento, sugerindo um pós tratamento.	KAUR; KUSHWAHA; SANGAL (2017)
2 Azul ácido 113 (AA113)	Eletro-oxidação	[AA113 _i] = 280 mg/L i = 0,28 A [NaCl] = 1740 ppm T: ambiente	9	60	DQO = 95%	O consumo de energia elétrica calculado para o tratamento foi de 71,26 kW/kg(DQO)	SARAVANATHA-MIZHAN <i>et. al.</i> (2007)
3 Azul reativo 140 (AR140) Vermelho disperso 1 (VD1)	Eletrocoagulação	[DQO _i] = 736 mg/L J = 30 A/m ² T = 28°C	9,5	15	AR140 = 95% VD1 > 95% DQO = 79%	Os anodos de Fe se mostraram mais eficientes que os de Al, uma combinação de ambos elementos nos anodos foram eficientes na degradação do VD1, a distância ideal entre os eletrodos foi de 8mm, levando a um menor consumo energético para o processo.	PHALAKORNKU LE <i>et. al.</i> (2010)
4 Efluente têxtil	Eletrocoagulação	[COT _i] = 252 mg/L J = 250 A/m ² T: ambiente	5	*	COT = 64,8% Cor = 83%	Em condições ideais para cada 1 m ³ de efluente tratado o consumo energético foi de 4,16 kW, o consumo do eletrodo de sacrifício foi 0,55 kg e o custo operacional foi 1,55\$.	BENER <i>et. al.</i> (2019)
5 Azul de metileno (AM) Efluente têxtil	Eletro-oxidação G/β-PbO ₂ ^a	[AM _i] = 60 mg/L [DQO _i] = 1075 mg/L J = 100 A/m ² [Na ₂ SO ₄] = 79 mg/L	5 - 5,7	60	AM = 96,4% DQO = 62,3%	Nos testes de degradação do AM o ânodo de G/β-PbO ₂ reduziu a capacidade de remoção do corante em apenas 2% mesmo após 15 repetições do processo. Em condições ideais o coeficiente cinético da remoção do AM pelo ânodo de G/β-PbO ₂ foi 2,62 maior comparado ao de anodo de grafite. O consumo energético durante o processo foi de 0.031 kWh. A quantidade de lodo gerada pela eletrocoagulação foi de 8,5 kg/m ³ , enquanto um sistema de tratamento por lodo ativado gera 40 kg/m ³ . O sistema foi alimentado por uma célula solar, a energia não consumida foi armazenada em uma bateria.	SAMARGHANDI <i>et. al.</i> (2020)
6 Efluente industrial	Eletrocoagulação	[DQO _i] = 2300 mg/L J = 967 A/m ² [NaCl] = 5000 mg/L	4	50	COT = 48% DQO = 89% Cor = 97%		GARCÍA-GARCÍA <i>et. al.</i> (2015)

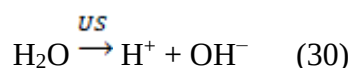
a: ânodo de PbO₂ dopado com grafite; J: densidade de corrente elétrica

Fonte: autor

3.9. Processos físicos

O interesse na utilização de ultrassom para remoção de contaminantes em efluentes cresceu muito desde 1990, diversos pesquisadores relataram a capacidade da irradiação ultrassônica de degradar vários compostos orgânicos dentre eles corantes orgânicos (PANG; ABDULLAH; BHATIA, 2011).

Nos processos sonoquímicos ondas de alta frequências são emitidas por um gerador, as ondas promovem um processo chamado de cavitação acústica no qual ocorre formação e colapso de bolhas na solução a fim de gerar radicais livres no meio (Equação 30), a sonólise da molécula de água ocorre quando a solução atinge condições extremas, em processos sonoquímicos temperaturas acima de 2000 K e pressão em torno de 500 atm são alcançadas (GOGATE *et. al.*, 2002). As substâncias poluentes nesses processos são degradadas tanto pela oxidação dos radicais livres quanto termicamente (MIKLOS *et. al.*, 2020).

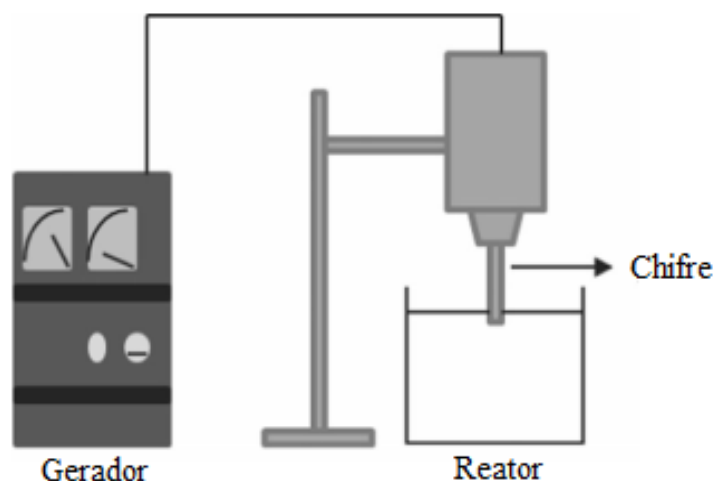


Os processos sonoquímicos podem ser aplicados junto com outros POA's, a irradiação ultrassônica pode auxiliar em processos com reagentes de Fenton (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2011). Estudos de ozonização em conjunto com sonólise acústica também foram feitos na investigação de degradação de compostos orgânicos (WEAVERS; MALMSTADT; HOFFMANN, 2000).

Atualmente diversos projetos utilizando reatores ultrassônicos são desenvolvidos em escala laboratorial, o tipo de reator mais comum é o chifre ultrassônico, nesse tipo de reator o chifre é uma haste metálica ligada a um gerador elétrico que vibra em altas frequências, o chifre é submerso no líquido e transmite a ondas diretamente para o meio, o titânio é um dos materiais mais utilizados na confecção do chifre por ter boa transmissão acústica e grande resistência à fadiga, um exemplo desse tipo de reator é exibido na Figura 7 (ASGHARZADEHAHMADI *et. al.*, 2016). Embora tenha vários estudos utilizando a sonoquímica na decomposição de poluentes em escala industrial não há muitos exemplos, isso pode ser pelo fato de que a transição acústica em grandes tanques não é tão eficiente o que pode requerer a utilização de vários transdutores refletindo em altos custos de projeto, o bloqueio da cavitação acústica e o alto gasto energético no

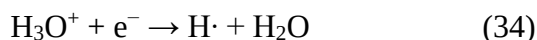
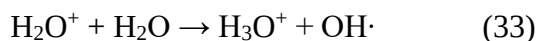
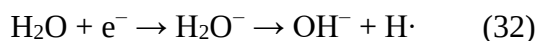
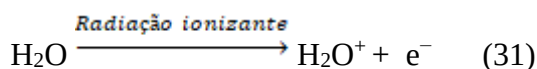
processo também são fatores que dificultam a aplicação da sonoquímica em escalas maiores (LI *et. al.*, 2005).

Figura 7 — Esquema de reator ultrassônico tipo chifre



Fonte: ASGHARZADEHAHMADI *et. al.* (2016)

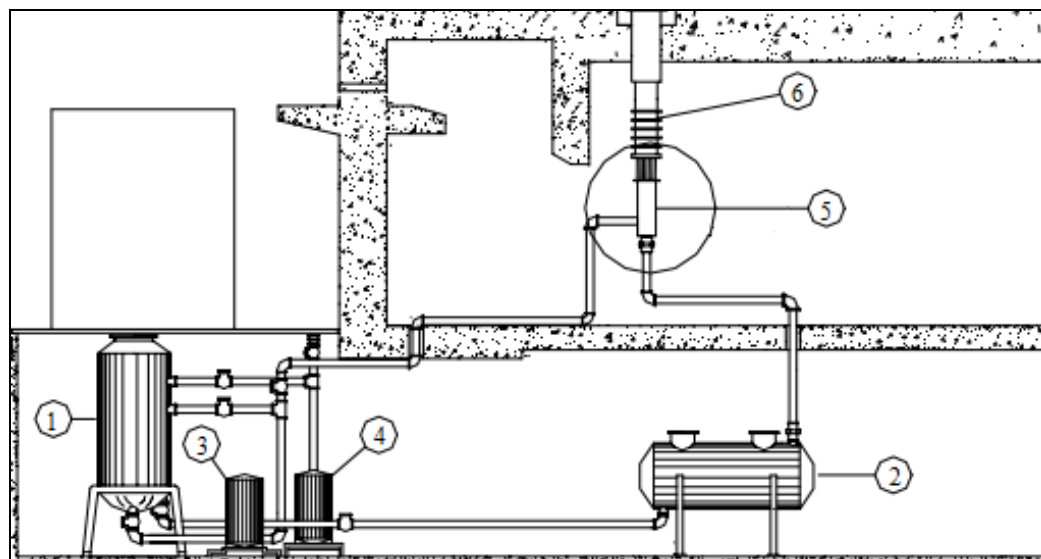
Nos processos que utilizam a radiação ionizante, a decomposição dos poluentes do efluente ocorre pela ação das espécies altamente reativas formadas pela radiólise da água, além disso a radiação ionizante pode eliminar microrganismos auxiliado pela ação dos radicais livres (SAMPA, *et. al.*, 1995). Um modelo para a radiólise da água é apresentado nas equações 31 – 34 (LE CAËR, 2011).



A radiação pode ser por feixe de elétrons, gama ou raio-x. Quando as doses de radiação absorvidas são relativamente altas é possível atingir a decomposição completa dos poluentes, porém em situações de efluentes com alta concentração de poluentes e doses de radiação que sejam economicamente viáveis a decomposição parcial dos poluentes é observada, transformando as moléculas contaminantes em substâncias mais fáceis de serem degradadas por possíveis

tratamentos subsequentes (HAN *et. al.*, 2012). A planta piloto de tratamento de efluente utilizando acelerador de elétrons é apresentada na Figura 8.

Figura 8 — Diagrama de planta piloto de uma unidade de tratamento de efluente por radiação ionizante



1. Reservatório de água
2. Tanque coletor
3. Bomba de homogeneização
4. Bomba de alimentação
5. Caixa de irradiação
6. Acelerador de elétrons

Fonte: DUARTE *et. al.* (2002)

A aplicação de técnicas utilizando ultrassom para fins ambientais ficaram mais conhecidas na década de 1990, embora assim como a radiação ionizante seus usos em outras áreas tenham começado bem antes (PANG; ABDULLAH; BHATIA, 2011). O uso de ultrassom para degradação de compostos químicos é abordado por vários autores, no tratamento de contaminação por pesticidas (WANG *et. al.*, 2007), em fenóis (EREN e INCE, 2010), antibióticos (HOSEINI *et. al.*, 2013) etc. O emprego de processos físicos no tratamento de efluentes tem sido considerado desde 1970, os estudos preliminares utilizavam ^{60}Co e ^{137}Cs como fonte de radiação gama, embora atualmente os aceleradores de elétrons são mais utilizados em aplicações ambientais. A aplicação de radiação ionizante já foi avaliada quanto a diminuição de toxicidade em vários casos, na produção de detergentes (BORRELY, 2001), efluente têxtil (HAN *et. al.*, 2012), efluente doméstico (KURUCZ; WAITE; COOPER, 1995), entre outros (HIGA,

2008). A Tabela apresenta alguns estudos relacionados ao uso de processos físicos para tratamento de efluentes têxteis.

Tabela 5 — Processos físicos

	Poluente	Tratamento	Condições		Tempo	Resultados	Informação adicional	Referências
				pH	(min)	Remoção		
1	Efluente têxtil	Sono-Fenton	[H ₂ O ₂] = 170 mg/L [γFeO(OH)] = 500 mg/L [DQO _i] = 2173 mg/L T: (50 - 300°C) P _(US) = 300W f = 40 kHz	2	90	DQO = 58% Cor = 74%	Os ensaios mostraram que menos de 4,3% dos íons de ferro foram perdidos em cada ciclo de tratamento, num total de 3 ciclos, mostrando que a lepidocrocita (γFeO(OH)) se mostrou um catalisador eficiente no reuso.	SHEYDAEI e KHATAEE (2015)
2	Vermelho ácido 14 (VA14)	US/TiO ₂ -ZnO	[VA14] = 10 mg/L [TiO ₂ -ZnO] = 1 mg/L T = 25°C P _(US) = 50W f = 40 kHz	*	100	VA14 = 74%	O catalisador da combinação TiO ₂ -ZnO mostrou maior eficiência comparado aos catalisadores de TiO ₂ e ZnO sozinhos.	WANG <i>et. al.</i> (2009)
3	Efluente indústria corantes	Radiação ionizante (feixe de elétrons)	RI = 40 kGy	2,4	*	Toxicidade > 60% Cor = 96%	Para os testes foi necessário diluir as amostras do efluente a 0,1% devido a grande carga de corantes. A radiação não apresentou significativa redução de COT, ficando abaixo dos 5%	HIGA (2008)
4	Efluente têxtil	Radiação gama	[DQO _i] = 280 mg/L R _γ = 10 kGy	8,3	*	DQO = 25% Cor = 78%	A análise do efluente tratado demonstrou que nenhum produto mutagênico ou cancerígeno foi produzido durante o tratamento.	BHUIYAN <i>et. al.</i> (2016)
5	Preto reativo 5 (PR5)	US/O ₃	[PR5] = 500 mg/L Fluxo de O ₃ = 3,8 g/h T = 65°C f = 20 kHz	11	60	COT = 57% Cor > 99%	A degradação completa do corante foi atingida em torno de 10 minutos. Estendendo o processo para 150 min todos os anéis benzênicos foram clivados.	HE <i>et. al.</i> (2007)

RI: dose de radiação ionizante absorvida; R_γ: dose de radiação gama absorvida; P_(US): potência acústica

Fonte: autor

4. CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados de forma geral mostram-se promissores na utilização para fins de tratamento de efluentes de diversas indústrias, principalmente da indústria têxtil, vide os resultados obtidos na descoloração dos efluentes e na degradação dos corantes apresentados no trabalho e em outras obras que reviram esse aspecto. Embora sejam eficientes, os POA's apresentam limitações que dificultam o implemento destes em escalas maiores, tais como o alto custo de equipamentos utilizados em alguns métodos (acelerador de elétrons, reatores ultrassônicos, fontes de radiação UV, entre outros), o alto gasto de reagentes químicos que processos como os baseados em reagente de Fenton têm, e a grande demanda energética, entre outros fatores tornam a utilização de POA's em indústrias mais rara. Mesmo que atualmente haja uma maior preocupação e maior rigor de legislações no que rege as atividades industriais em relação aos danos ambientais, o tratamento de efluentes não traz retorno financeiro, avaliando de forma mais básica. Por outro lado, verificou-se que muitos são os fatores que influenciam o desempenho dos processos oxidativos e diversas tecnologias estão em desenvolvimento, isso indica que com um maior desenvolvimento de pesquisas nesse campo seja possível tornar a utilização de POA's mais viável em termos econômicos para suas aplicações em maiores escalas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Mônica Cavalcanti Sá de et al. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. *Gestão & Produção*, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.

ADEWUYI, Yusuf G. Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 10, p. 3409-3420, 2005.

ADITYOSULINDRO, Sandyanto et al. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 39, p. 889-896, 2017.

AL-DEGS, Yahya; EL-BARGHOUTH, Musa I.; EL-SHEIKH, Amjad H.; WALKER, Gavin M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, p. 1-8, 2007.

ALMEIDA, Edna et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, p. 818-824, 2004.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, p. 387-401, 2016.

ARSLAN, Idil; BALCIOGLU, Isil Akmeahmet. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, v. 76, n. 1, p. 53-60, 2001.

ASGARI, Ghorban et al. Catalytic ozonation of industrial textile wastewater using modified C-doped MgO eggshell membrane powder. *Advanced Powder Technology*, v. 30, n. 7, p. 1297-1311, 2019.

ASGHARZADEHAHMADI, Seyedali et al. Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 302-314, 2016.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods. *Clean–Soil, Air, Water*, v. 39, n. 2, p. 142-147, 2011.

BAKHEET, Belal et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. *Water research*, v. 47, n. 16, p. 6234-6243, 2013.

BAUTISTA, P. et. al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, v. 83, n. 10, p. 1323-1338, 2008.

BELLO, Mustapha Mohammed; RAMAN, Abdul Aziz Abdul; ASGHAR, Anam. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 126, p. 119-140, 2019.

BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. Curso de Pós - Graduação em Engenharia Química, UFRN. Natal –RN, 2000.

BENER, Sirma et al. Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 129, p. 47-54, 2019.

BERNAL-MARTÍNEZ, Lina A. et al. Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 1, p. 71-77, 2010.

BHUIYAN, MA Rahman et al. Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 3063-3071, 2016.

BILIŃSKA, Lucyna; GMUREK, Marta; LEDAKOWICZ, Stanisław. Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs–Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 550-559, 2016.

BITTON, G. *Wastewater Microbiology*; ed. Willey-Liss, New York, 1994.

BLANCO, José et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 286, p. 394-399, 2012.

BOKARE, Alok D.; CHOI, Wonyong. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials*, v. 275, p. 121-135, 2014.

BORGES, Shalimar S. et al. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 39, p. 836-844, 2016.

BORRELY, S. I. - Avaliação da redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes de toxicidade aguda. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo, 2001.

BOURAS, Hadj Daoud et al. Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi. *Biochemical Engineering Journal*, v. 146, p. 150-159, 2019.

BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi; OTURAN, Mehmet A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

CEROVIC, L. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, jan./set. 2007.

CHEN, Chunmao et al. Catalytic ozonation of petroleum refinery wastewater utilizing Mn-Fe-Cu/Al₂O₃ catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 7, p. 5552-5562, 2015.

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CHIANG, Li-Choung; CHANG, Juu-En; WEN, Ten-Chin. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water research*, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

CLAUDINO, Andréia et al. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003

COELHO, Caroline C. de S. et al. Ozonização como tecnologia pós-colheita na conservação de frutas e hortaliças: Uma revisão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, p. 369-375, 2015.

CRINI, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

DA SILVA DIAS, Fernando Ferreira et al. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). *Revista Geama*, p. 4-9, 2018.

DE WITTE, Bavo et al. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *Journal of hazardous materials*, v. 161, n. 2-3, p. 701-708, 2009.

DENG, Yang et al. Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme. *Science of The Total Environment*, p. 140768, 2020.

DENG, Yang; ENGLEHARDT, James D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste management*, v. 27, n. 3, p. 380-388, 2007.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846. 2007.

DUARTE, C. L. et al. Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation-induced decomposition of pollutants in industrial effluents. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 63, n. 3-6, p. 647-651, 2002.

DUTRA, Achilles Junqueira Bourdot et al. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 55, p. 267-272, 2002.

DUTTA, Kabita et al. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of hazardous materials*, v. 84, n. 1, p. 57-71, 2001.

EL-DIN, Mohamed Gamal et al. Naphthenic acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 23, p. 5119-5125, 2011.

ELTEKOVA, N. A.; BEREK, D. Novak. I., Belliardo F. *Carbon*, v. 38, p. 373-377, 2000.

EREN, Zeynep; INCE, Nilsun H. Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound. *Journal of hazardous materials*, v. 177, n. 1-3, p. 1019-1024, 2010.

FENTON, Henry John Horstman. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, p. 899-910, 1894.

FU, Lei et al. Degradation of azo dyes using in-situ Fenton reaction incorporated into H₂O₂-producing microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, n. 1, p. 164-169, 2010.

FUJIIHARA, Masamichi; SATOH, Yoshiharu; OSA, Tetsuo. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature*, v. 293, n. 5829, p. 206-208, 1981.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GÄHR, Frank; HERMANUTZ, Frank; OPPERMANN, Wilhelm. Ozonation-an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v. 30, n. 3, p. 255, 1994.

GANZENKO, Oleksandra et al. Fast and complete removal of the 5-fluorouracil drug from water by electro-Fenton oxidation. *Environmental chemistry letters*, v. 16, n. 1, p. 281-286, 2018.

GARCÍA-GARCÍA, Alfredo et al. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel*, v. 149, p. 46-54, 2015.

GHERNAOUT, Djamel; ELBOUGHDIRI, Noureddine. Electrochemical technology for wastewater treatment: dares and trends. *Open Access Library Journal*, v. 7, n. 1, p. 1-17, 2020.

GOGATE, Parag R. et al. Mapping of sonochemical reactors: review, analysis, and experimental verification. *AIChE Journal*, v. 48, n. 7, p. 1542-1560, 2002.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Judy Ann; SAUPE, Adrian. *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. John Wiley & Sons, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B., Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GÜMÜŞ, Dilek; AKBAL, Feryal. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 216, n. 1, p. 117-124, 2011.

HAN, Bumsoo et al. Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 9, p. 1475-1478, 2012.

HART, E., Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente Inovativo. *Tecnologia Meio Ambiente. Química Têxtil*, p.07-10, fevereiro de 1994.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel et al. Oxidação fotoquímica-UV/H₂O₂-para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006.

HE, Zhiqiao et al. CI Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 14, n. 3, p. 298-304, 2007.

HIGA, Marcela Cantelli. Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação. Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Moleculares. São Paulo–SP.

HOIGNÉ, Jürg. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: *Quality and treatment of drinking water II*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. p. 83-141.

HOLT, Peter K.; BARTON, Geoffrey W.; MITCHELL, Cynthia A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, v. 59, n. 3, p. 355-367, 2005.

HOSEINI, Mohammad et al. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 95, n. 10, p. 1680-1689, 2013.

HU, Enling et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 4710-4718, 2016.

HUSSIN, Farihahusnah et al. Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. *Journal of cleaner production*, v. 147, p. 206-216, 2017.

INIESTA, J. et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 23, p. 3573-3578, 2001.

IRMAK, Sibel; ERBATUR, Oktay; AKGERMAN, Aydin. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of hazardous materials*, v. 126, n. 1-3, p. 54-62, 2005.

JAMIL, Tarek S. et al. Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation. *Separation and purification technology*, v. 98, p. 270-279, 2012.

KANG, Namgoo; LEE, Dong Soo; YOON, Jeyong. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, v. 47, n. 9, p. 915-924, 2002.

KARTHIKEYAN, S. et al. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, v. 281, p. 438-445, 2011.

KAUR, Parminder; KUSHWAHA, Jai Prakash; SANGAL, Vikas Kumar. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 111, p. 13-22, 2017.

KIM, Tak-Hyun et al. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of hazardous materials*, v. 112, n. 1-2, p. 95-103, 2004.

KONSOWA, A. H. et al. Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, n. 1-3, p. 181-185, 2010.

KULEYIN, Ayşe; GÖK, Ayşem; AKBAL, Feryal. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104782, 2021.

KURUCZ, Charles N.; WAITE, Thomas D.; COOPER, William J. The Miami electron beam research facility: a large scale wastewater treatment application. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 45, n. 2, p. 299-308, 1995.

LANGFORD, Cooper H.; CAREY, John H. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaquoiron (III) Ion, the Chloropentaquoiron (III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 53, n. 16, p. 2430-2435, 1975.

LE CAËR, Sophie. Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation. *Water*, v. 3, n. 1, p. 235-253, 2011.

LEPORE, Giuseppe P.; PERSAUD, Lalchan; LANGFORD, Cooper H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 98, n. 1-2, p. 103-111, 1996.

LI, Chengzhou et al. Effects of ultrasonic intensity and reactor scale on kinetics of enzymatic saccharification of various waste papers in continuously irradiated stirred tanks. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, n. 5, p. 373-384, 2005.

LIMONS, R. S. Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia* sp. no tratamento de efluentes de fecularia. 2008. 101.Dissertação -Universidade Estadual do Oeste do Paraná –UNIOESTE, Toledo,2008.

LYULYUKIN, M. N. et al. Hygienic aspects of TiO₂-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Air purification analysis using a total hazard index. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 386-396, 2018.

MAHAMALLIK, Prateeksha; PAL, Anjali. Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co (II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 5, n. 3, p. 2886-2893, 2017.

MATAVOS-ARAMYAN, Sina et al. Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control-a review. *Int. J. Environ. Sci. Nat. Resour*, v. 2, n. 4, p. 1-18, 2017.

MATTHEWS, Ralph W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. *Pure and Applied Chemistry*, v. 64, n. 9, p. 1285-1290, 1992.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. Ahmed. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of hazardous materials*, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

MOLLAH, Mohammad YA et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, v. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.

MORAN, C.; HALL, M. E.; HOWELL, R., Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 113, p. 272-274, 1997.

MUNTER, Rein. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

MURUGANANTHAN, M. et al. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1-3, p. 213-220, 2008.

NAJE, Ahmed Samir et al. Enhancement of an electrocoagulation process for the treatment of textile wastewater under combined electrical connections using titanium plates. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 10, n. 6, p. 4495-4512, 2015.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 05/03/2021

NAWROCKI, Jacek; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 1-2, p. 27-42, 2010.

NEYENS, E.; BAEYENS, Jan. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, Puthiya Veetil; GANDHIMATHI, Rajan; RAMESH, Srikrishnaperumal Thanga. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 4, p. 2099-2132, 2013.

NIEDERSBERG, Carolina; SCHNEIDER, RCS; RODRIGUEZ, A. L. Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites Fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. *Santa Cruz do Sul*, p. 57-58, 2012.

NOGUEIRA, Marcopaulo Wanderley. O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da Moringa oleifera, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água. 2010.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química nova, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PANG, Yean Ling; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; BHATIA, Subhash. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. Desalination, v. 277, n. 1-3, p. 1-14, 2011.

PANIZZA, M. et al. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. Electrochemistry communications, v. 3, n. 7, p. 336-339, 2001.

PAŹDZIOR, Katarzyna; BILIŃSKA, Lucyna; LEDAKOWICZ, Stanisław. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, v. 376, p. 120597, 2019.

PEKAKIS, Pantelis A.; XEKOUKOULOTAKIS, Nikolaos P.; MANTZAVINOS, Dionissios. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. Water research, v. 40, n. 6, p. 1276-1286, 2006.

PEZZI, Ernani. O uso do ozônio como sanitizante em pós-colheita de produtos agrícolas. 2010.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. Química Têxtil, v. 21, p. 22-39, 1998.

PHALAKORNKULE, Chantaraporn et al. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. Journal of environmental management, v. 91, n. 4, p. 918-926, 2010.

PIETROBELLI, J. M. T. A. Avaliação do potencial de biofixação dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita Egeria densa. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

QUIROGA, J. M.; RIAZA, A.; MANZANO, M. A. Chemical degradation of PCB in the contaminated soils slurry: Direct Fenton oxidation and desorption combined with the photo-Fenton process. Journal of Environmental Science and Health Part A, v. 44, n. 11, p. 1120-1126, 2009.

RAJESHWAR, Krishnan; IBANEZ, Jorge G. Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement. Elsevier, 1997.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. Water Res, v. 32 (12), p. 3772-3780. 1998. Research, 35, p. 425-432, 2001.

REVANKAR, Madhavi S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma* sp. WR-1. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 4, p. 775-780, 2007.

RODRIGUES, Carmen SD; MADEIRA, Luis M.; BOAVENTURA, Rui AR. Optimization and economic analysis of textile wastewater treatment by photo-Fenton process under artificial and simulated solar radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 37, p. 13313-13324, 2013.

SAMARGHANDI, Mohammad Reza et al. Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 8, p. 6847-6864, 2020.

SANTANA, Mário HP et al. Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 1, p. 10-17, 2009.

SARAVANATHAMIZHAN, R. et al. Evaluation of Electro-Oxidation of Textile Effluent Using Response Surface Methods. *CLEAN–Soil, Air, Water*, v. 35, n. 4, p. 355-361, 2007.

SCHIMMEL, Daiana et. al. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008.

SEIN, Myint Myint et al. No marked kinetic isotope effect in the peroxone (H₂O₂/D₂O₂+ O₃) reaction: mechanistic consequences. *ChemPhysChem*, v. 8, n. 14, p. 2065-2067, 2007.

SHAHIDI, Dariush; ROY, Rene; AZZOUZ, Abdelkrim. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174, p. 277-292, 2015.

SHEYDAEI, Mohsen; KHATAEE, Alireza. Sonocatalytic decolorization of textile wastewater using synthesized γ -FeOOH nanoparticles. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 27, p. 616-622, 2015.

SIDDIQUE, Khadija et al. Textile wastewater treatment options: a critical review. *Enhancing cleanup of environmental pollutants*, p. 183-207, 2017.

SOARES, Alvaro Guedes et al. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2002.

SOARES, Gabriela Byzynski. Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO₂. 2013.

SU, Chia-Chi et al. Effect of operating parameters on the decolorization and oxidation of textile wastewater by the fluidized-bed Fenton process. *Separation and purification technology*, v. 83, p. 100-105, 2011.

SUN, Kailun et al. Study on the efficiency and mechanism of Direct Red 80 dye by conventional ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) treatment. *Separation Science and Technology*, v. 55, n. 17, p. 3175-3183, 2020.

- SUN, Sheng-Peng et al. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. *Environmental Engineering Science*, v. 26, n. 4, p. 753-759, 2009.
- SUN, Yuexia et al. Experimental research on photocatalytic oxidation air purification technology applied to aircraft cabins. *Building and Environment*, v. 43, n. 3, p. 258-268, 2008.
- TALARPOSHTI, A. M.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K., Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Twophase Anaerobic Packed Bed Reactor. *Water*
- TANGO, Martin S.; GAGNON, Graham A. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems. *Aquacultural Engineering*, v. 29, n. 3-4, p. 125-137, 2003.
- TEIXEIRA, C. B. A. P.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*. V.3, 2004.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P. contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v.27, n.3, p.441-446, 2004.
- TICHONOVAS, Martynas et al. Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 21, p. 17584-17597, 2017.
- TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, jul. 2005.
- TWARDOKUS, Rolf Guenter et al. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. 2004.
- VLYSSIDES, A. G. et al. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 70, n. 1-2, p. 41-52, 1999.
- WALLING, Cheves. Fenton's reagent revisited. *Accounts of chemical research*, v. 8, n. 4, p. 125-131, 1975.
- WANG, Bing et al. Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater. *Catalysts*, v. 9, n. 3, p. 241, 2019.
- WANG, Jun et al. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 272, n. 1-2, p. 84-90, 2007.
- WANG, Jun et al. Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO₂, nano-sized ZnO and composite TiO₂/ZnO powders under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 16, n. 2, p. 225-231, 2009.

WEAVERS, Linda K.; MALMSTADT, Noah; HOFFMANN, Michael R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation. *Environmental science & technology*, v. 34, n. 7, p. 1280-1285, 2000.

WU, Chung-Hsin; KUO, Chao-Yin; CHANG, Chung-Liang. Homogeneous catalytic ozonation of CI Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of hazardous materials*, v. 154, n. 1-3, p. 748-755, 2008.

XAVIER, Shilpa et al. Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 1, p. 109-118, 2015.

YANG, Chen-Lu; MCGARRAHAN, Jared. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of hazardous materials*, v. 127, n. 1-3, p. 40-47, 2005.

YU, Q. L.; BALLARI, M. M.; BROUWERS, H. J. H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part II: kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 1-2, p. 58-65, 2010.

ZANELLA, Geovani; SCHARF, Mauro; PERALTA ZAMORA, Giovana A. V. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto fenton e avaliação da potencialidade de reuso. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, abr. 2010.

ZHAO, Juan; YANG, Xudong. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and environment*, v. 38, n. 5, p. 645-654, 2003.