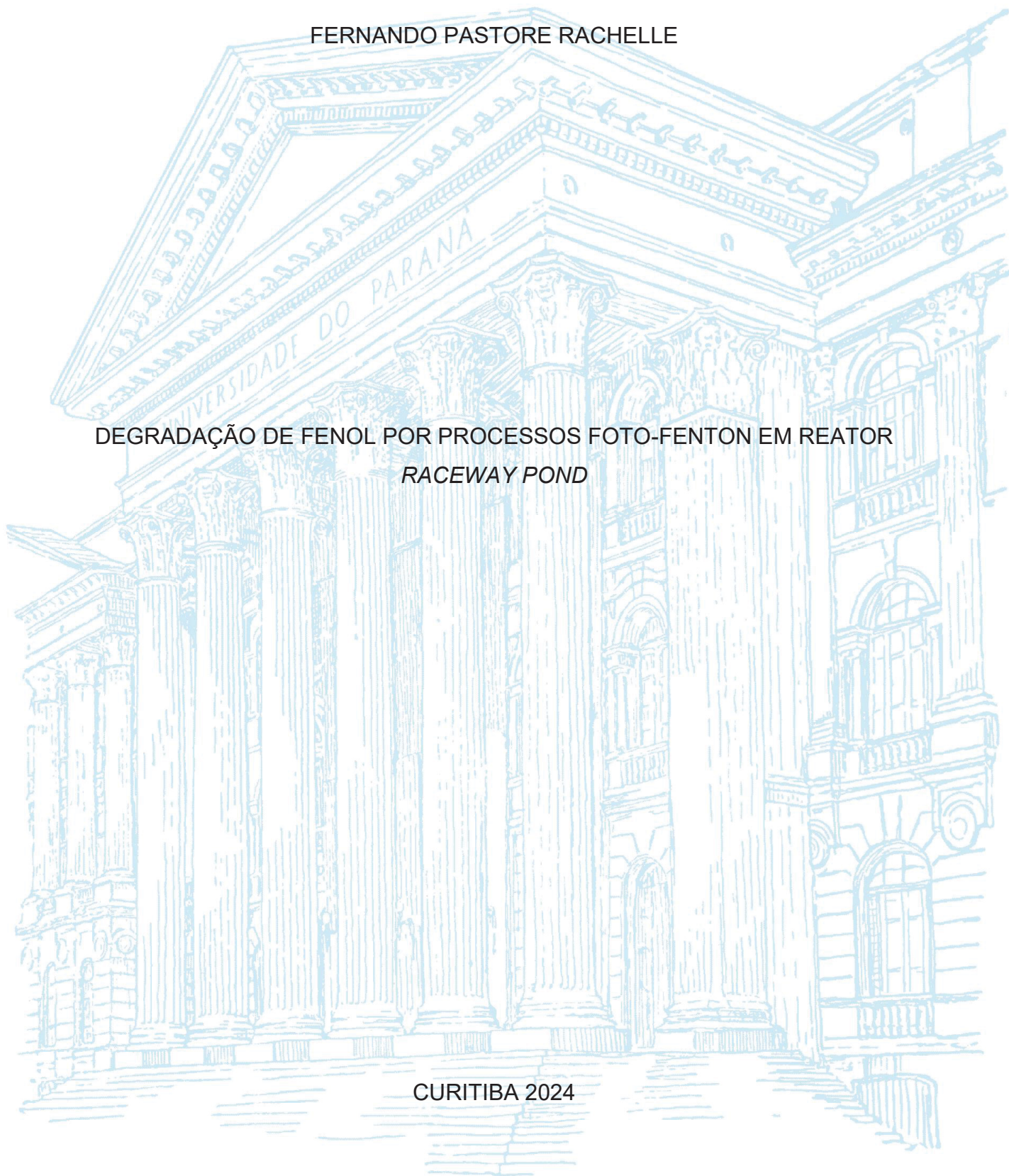


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO PASTORE RACHELLE

DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON EM REATOR
RACEWAY POND

CURITIBA 2024



FERNANDO PASTORE RACHELLE

DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON EM REATOR
RACEWAY POND

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora

Dissertação apresentada como requisito parcial à
Obtenção do grau de Mestre em Química, no Curso de
Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

CURITIBA
FEVEREIRO | 2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rachelle, Fernando Pastore

Degradação de fenol por processos foto-Fenton em reator raceway pond /
Fernando Pastore Rachelle. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Patricio Guillermo Peralta-Zamora

1. Fenóis. 2. Citratos. 3. Oxalato. 4. Poluentes. 5. Foto-Fenton. 6. Reator
Raceway Pond. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Peralta-Zamora, Patricio Guillermo. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FERNANDO PASTORE RACHELLE** intitulada: **DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON EM REATOR RACEWAY POND**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILHERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2024.

Assinatura Eletrônica

08/03/2024 13:07:53.0

PATRICIO GUILHERMO PERALTA ZAMORA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

08/03/2024 12:13:44.0

MARCO TADEU GRASSI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

11/03/2024 17:28:52.0

MÁRCIO BARRETO RODRIGUES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 0000-00000 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 342834

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 342834

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, por todas as graças recebidas e pela possibilidade de estar aprimorando meu conhecimento tanto acadêmico quanto profissional. Agradeço aos meu pais Vilmar e Ana por sempre incentivaram meus estudos e pelo apoio necessário para tal, também agradeço minha namorada Andreza por todo apoio e compreensão nessa trajetória, além do cuidado e carinho.

Agradeço ao Professor Patricio, meu orientador, pelo conhecimento transmitido, pela forma em propagar o conhecimento com maestria e carisma, pelas conversas divertidas, pelas conversas esclarecedoras que abriam um leque de possibilidades fazendo enxergar um caminho coerente e seguro no progresso do projeto.

Agradeço ao professor Marco T. Grassi pela paciência em corrigir meu relatório e pela contribuição em minha banca de qualificação. Agradeço ao professor Gilberto Abate pelas minuciosas contribuições no texto e na banca de qualificação. Agradeço ao professor Marcio B. Rodrigues por sua contribuição em minha banca de qualificação. Aos demais professores do departamento, agradeço por qualquer contribuição, mínima que seja, em meu projeto.

Agradeço a Universidade Federal do Paraná por permitir meu progresso acadêmico, onde me graduei e agora concluo o mestrado.

Agradeço aos amigos dos Grupos Tecnotrater, GAQQ, DataLAB e CROME. A Jéssica por todos os ensinamentos das reações de Fenton. Agradeço ao Arthur, Alana, Luigy, Ionara e Eduardo pelas conversas e contribuições em meu trabalho, pelos momentos extrovertidos, os inúmeros cafezinhos diários e pelas amizades criadas no ambiente laboratorial.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para o avanço de meu trabalho e sua realização.

“A melhor maneira de aprender, seja o que for, é fazendo.”

(Richard Branson)

RESUMO

No presente trabalho se avalia a potencialidade dos processos Fenton na degradação de fenol, enfatizando-se o uso de um reator do tipo Raceway Pond. Os processos Fenton tradicionais, envolvendo o uso de Fe^{2+} e H_2O_2 , mostraram elevada eficiência na degradação do substrato modelo (fenol), permitindo remoções praticamente completas em tratamentos da ordem de 5 min. Entretanto, o rápido consumo de Fe^{2+} impede a realização de tratamentos prolongados, enquanto que a limitada faixa operacional de pH do processo (2,5-3,0) limita aplicações em grande escala. Em função destas limitações, foi avaliada a eficiência de processos foto-Fenton assistidos por radiação visível artificial (lâmpada Led de 5W) e mediados por Fe^{3+} . Nestas condições, a degradação se processou mais lentamente, em razão da menor eficiência catalítica do Fe^{3+} e da sua lenta fotoredução a Fe^{2+} . Objetivando aumentar a eficiência do processo de fotoredução, estudos foram realizados na presença de complexos carboxilados de Fe^{3+} (citrato e oxalato), utilizando-se um reator *raceway pond* em escala de bancada (capacidade de 10 L). Em processos assistidos por radiação solar foi observada uma elevada eficiência de degradação de fenol em sistemas mediados por Fe-citrato e Fe-oxalato nas proporções 1:1 e 1:50 para Fe-citrato e 1:50 para Fe-oxalato, o que permitiu remoções praticamente completas do substrato modelo em tratamentos da ordem de 15 min. Este conjunto de resultados sugere uma boa potencialidade do sistema para o tratamento de poluentes emergentes em solução aquosa, oriundos, por exemplo, de efluentes de estações de tratamento de esgoto.

Palavras chaves: Foto-Fenton 1. Citrato e oxalato 2. Degradação de poluentes 3. Reator Raceway Pond 4.

ABSTRACT

In the present work, the potential of Fenton processes in the degradation of phenol in an aqueous solution is evaluated, emphasizing the use of a Raceway Pond reactor. Traditional Fenton processes, involving the use of Fe^{2+} and H_2O_2 , demonstrated high efficiency in the degradation of the model substrate (phenol), allowing practically complete removals in treatments of around 5 min. However, the rapid consumption of Fe^{2+} prevents prolonged treatments, while the limited operational pH range of the process (2,5-3,0) limits large-scale applications. Due to these limitations, the efficiency of photo-Fenton processes assisted by artificial visible radiation (5W LED lamp) and mediated by Fe^{3+} was evaluated. Under these conditions, degradation occurred more slowly, due to the lower catalytic efficiency of Fe^{3+} and its slow photoreduction to Fe^{2+} . Aiming to increase the efficiency of the photoreduction process, studies were carried out in the presence of carboxylated Fe^{3+} complexes (citrate and oxalate), using a bench-scale raceway pond reactor (10 L capacity). In processes assisted by solar radiation, high efficiency of phenol degradation was observed in systems mediated by Fe-citrate and Fe-oxalate in the proportions 1:1 and 1:50 for Fe-citrate and 1:50 for Fe-oxalate, which allowed practically complete removal of the model substrate in treatments of the order of 15 min. This set of results suggests the system's good potential for treating emerging pollutants in aqueous solution, originating, for example, from effluents from sewage treatment plants.

Keywords: Photo-Fenton 1. Citrate and oxalate 2. Degradation of phenol 3. Raceway Pond Reactor 4.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DECOMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR PROCESSOS FENTON.....	16
FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....	19
FIGURA 3. ESQUEMA DA REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOREDUÇÃO DE FORMAS COMPLEXADAS DE FERRO.....	21
FIGURA 4. VIAS PROPOSTAS PARA DEGRADAÇÃO FOTOINDUZIDA DE LIGANTES DE FERROXALATO. PARA MAIOR CLAREZA, DOIS DOS LIGANTES DE OXALATO SÃO OMITIDOS.....	23
FIGURA 5. ESTRUTURAS DOS LIGANTES CARBOXILATOS MENCIONADAS ACIMA.....	23
FIGURA 6. DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO DE FORMAS FÉRRICAS EM FUNÇÃO DO PH (A) E COEFICIENTES DE ABSORÇÃO MOLAR DE FORMAS COMPLEXADAS DE Fe^{3+}	25
FIGURA 7. IMAGENS DO REATOR RACEWAY POND EM ESCALA DE BANCADA UTILIZADO NO PROJETO.....	26
FIGURA 8. DIMENSÕES DO REATOR RACEWAY POND UTILIZADO NESTE PROJETO (A) IMAGEM DO REATOR EM PROCESSO DE CONTRUÇÃO (B) REATOR FINALIZADO (C).....	33
FIGURA 9. VELOCIDADE DE ESCOAMENTO EM NA CONDIÇÃO MÁXIMA DO MOTOR.....	34
FIGURA 10. PERFIL CROMATOGRÁFICO (A) E CURVA ANALÍTICA (B) PARA A DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE FENOL.....	36
FIGURA 11. CURVAS ANALÍTICAS ELABORADAS PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO (A), PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (B) E FENÓIS TOTAIS (C).....	37
FIGURA 12. ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA LED UTILIZADA NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOASSISTIDA CARACTERIZADOS EM ESPECTÔMETRO UV-VIS-NIR (SMA-E, THUNDEROPTICS).....	38
FIGURA 13. DEGRADAÇÃO DE OXALATO NO ENSAIO ACTINOMÉTRICO (A) E ILUSTRAÇÃO DO POSICIONAMENTO DA LÂMPADA (B).....	39
FIGURA 14. CONCENTRAÇÃO DE FENOL RESIDUAL DURANTE DEGRADAÇÃO POR PROCESSO FENTON. CONCENTRAÇÃO INICIAL (10, 0 mg L ⁻¹).....	41
FIGURA 15. EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO (III) E FERRO TOTAL DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON. CONCENTRAÇÃO INICIAL (5 mg L ⁻¹).....	42
FIGURA 16. CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON. CONCENTRAÇÃO INICIAL (100 mg L ⁻¹).....	42
FIGURA 17. CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON (A) E DETALHE DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS COLORIDOS (B).....	43
FIGURA 18. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FENTON (D). CONCENTRAÇÕES	

INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (5 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L ⁻¹).	45
FIGURA 19. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E EVOLUÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FENTON COM FE(III) SEM A PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAS: FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (5 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L ⁻¹).	46
FIGURA 20. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FE ²⁺ , FE ³⁺ E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E EVOLUÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FENTON COM FE(III) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (5 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L ⁻¹).	47
FIGURA 21. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON FERRO (III) COMPLEXADO COM EDTA NA RAZÃO MOLAR DE (1:1) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (5 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L ⁻¹).	49
FIGURA 22. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FE ²⁺ , FE ³⁺ E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E A CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO(III) COMPLEXADO COM CITRATO NA RAZÃO MOLAR (1:1) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (5 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L ⁻¹).	51
FIGURA 23. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO (III) COMPLEXADO COM OXALATO NA RAZÃO MOLAR (1:3) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (5 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L ⁻¹).	52
FIGURA 24. DEGRADAÇÃO DE FENOL E MODIFICAÇÃO DO PERFIL CROMATOGRÁFICO (A) E VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO(III) COMPLEXADO COM CITRATO NA RAZÃO MOLAR (1:1) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR. CONCENTRAÇÕES INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (15 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (200 mg L ⁻¹).	54
FIGURA 25. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), EVOLUÇÃO DOS CROMATOGRAMAS (B), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (C), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (D) E A CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO(III) COMPLEXADO COM CITRATO NA RAZÃO MOLAR (1:50) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR (E). CONCENTRAÇÕES INICIAS FENOL (10 mg L ⁻¹), FERRO (15 mg L ⁻¹) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (200 mg L ⁻¹).	55

FIGURA 26. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), EVOLUÇÃO DOS CROMATOGRAMAS (B) E EVOLUÇÃO DAS CORES (C-D) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FE(III) COMPLEXADO COM OXALATO NA RAZÃO MOLAR DE (1:50) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR. CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FENOL (10 mg L^{-1}). 57

FIGURA 27. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (A), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (B) E A CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS (C) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FE(III) COMPLEXADO COM OXALATO NA RAZÃO MOLAR (1:50) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR. CONCENTRAÇÕES INICIAIS, FERRO (15 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (200 mg L^{-1}). 58

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ACN – Acetonitrila

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CECs – Contaminantes ou poluentes de preocupação emergente (*Contaminants of Emerging Concern*)

CFD – Cálculo de fluidos dinâmicos

CPC – Coletores parabólicos compostos

DAD – Detector de arranjo de diodos (*Diode Array Detector*)

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

ETE – Efluente de estações de tratamento de esgoto

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

L – Ligante

LC – Cromatografia líquida (*Liquid Chromatography*)

LED – Diodo emissor de luz (*Light Emitting Diode*)

LMCT – Transferência de carga de metal para ligante (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*)

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

M – Metal

MLCT – Transferência de carga de ligante para metal (*Metal-to- Ligand Charge Transfer*)

NTA – Ácido nitriloacético

POAs – Processos de Oxidação Avançados

PVC – Policloreto de vinila (*Polyvinyl Chloride*)

RP – Reator *raceway pond*

RPM – Rotação por minuto

UV-vis – Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2 – Coeficiente de determinação

$h\nu$ – Radiação

ϕ – rendimento quântico

k_m – Constante de velocidade de ordem 0

I_m – intensidade fotônica

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 PROCESSOS FENTON	15
2.2 PROCESSOS FOTO-FENTON	19
2.3 PROCESSOS FOTO FENTON COM FORMAS COMPLEXADAS	20
2.4. REATOR RACEWAY POND	25
2.5. JUSTIFICATIVA DO PROJETO	28
3. OBJETIVOS	28
3.1. OBJETIVO GERAL DO PROJETO	29
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. REAGENTES	29
4.2. LAVAGEM DE VIDRARIAS	30
4.3. CONTROLES ANALÍTICOS.....	30
4.3.1. Determinação cromatográfica de fenol.....	30
4.3.2. Determinação espectrofotométrica de ferro	31
4.3.3. Determinação espectrofotométrica de peróxido de hidrogênio	31
4.3.4. Determinação espectrofotométrica de fenóis totais.....	31
4.3.5. Caracterização das fontes de radiação	32
4.4 CONFECÇÃO DO REATOR RACEWAY POND	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 TÉCNICAS DE CONTROLE	34
5.1.1. Determinação cromatográfica de fenol.....	34
.....	36
5.1.2. Determinação espectrofotométrica de ferro, peróxido de hidrogênio e fenóis totais	36
5.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FENTON HOMOGÊNEOS.....	40
5.2.1. Estudos preliminares	40
5.3. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO EM REATOR RACEWAY POND	53
6. CONCLUSÕES	59
7. PERSPECTIVAS.....	60
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a poluição ambiental passou a ser discutida em praticamente todas as instâncias da sociedade, basicamente em razão de definitiva constatação dos efeitos adversos provocados pelas diversas atividades humanas. Dentro deste contexto, merecem destaque inúmeras substâncias químicas coletivamente denominadas de “Contaminantes de preocupação emergente” (CECs, do inglês *Contaminants of Emerging Concern*), que se caracterizam por apresentar um elevado potencial poluente, mesmo quando em baixas concentrações. Nesta categoria pode-se destacar poluentes veiculados pelo esgoto, com claro destaque para fármacos, hormônios e drogas ilícitas.

De maneira geral, os sistemas convencionais de tratamento de esgoto se mostram ineficientes na remoção deste tipo de contaminação, o que faz com que os efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE) representem a maior fonte de contaminação por CECs. Em função desta realidade, esforços são realizados para a proposta de técnicas complementares de tratamento, incluindo vários processos de oxidação avançada (POAs).

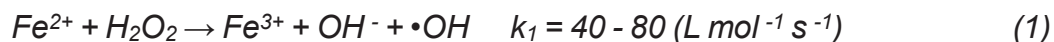
Processos de oxidação avançada permitem a eficiente degradação de CECs em solução aquosa, graças à geração de espécies radicalares de elevado poder oxidante, como radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Infelizmente, a aplicabilidade dos POAs se vê limitada pelo caráter heterogêneo de muitos processos ou pela necessidade de fontes de radiação artificial, que encarecem o processo. Deste ponto de vista, mostra-se necessário investir em processos homogêneos passíveis de ativação por radiação solar, particularmente em processos do tipo “Foto-Fenton”.

No presente projeto está se propondo avaliar a potencialidade de reatores do tipo *raceway pond*, em relação à degradação de poluentes emergentes em solução aquosa por processos foto-Fenton, visando aplicações no tratamento de efluentes de ETE. A proposta inclui a construção de uma unidade de tratamento em pequena escala e o seu uso na avaliação da degradação de fármacos e estrogênios em solução aquosa, por processos foto Fenton assistidos por radiação solar.

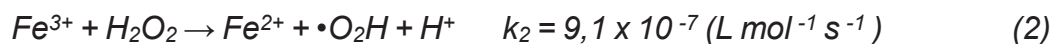
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS FENTON

A reação de Fenton corresponde a uma reação redox em que o íon Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , enquanto o peróxido de hidrogênio é reduzido ao íon e radical hidroxila (Eq. 1).

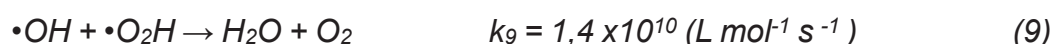
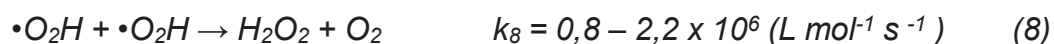
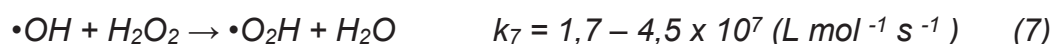
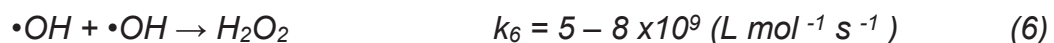
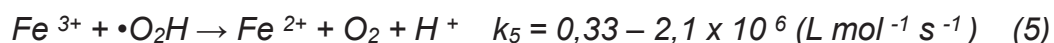
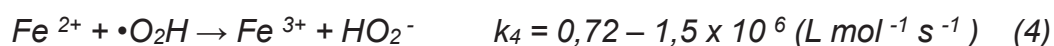
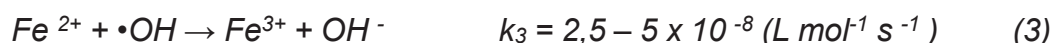


A reação foi primeiramente descrita em 1894, ano em que Henry John Horstman Fenton (FENTON, 1894) relatou a oxidação de ácido tartárico na presença de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio. A ativação de H_2O_2 por sais ferrosos só foi elucidada em 1934 (HABER; WEISS, 1934), quando Haber e Weiss propuseram a formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Reações do tipo Fenton, envolvendo o uso de Fe^{3+} , também foram estudadas por Haber e Weiss, constatando-se à geração de radical hidroperoxila (Eq. 2).



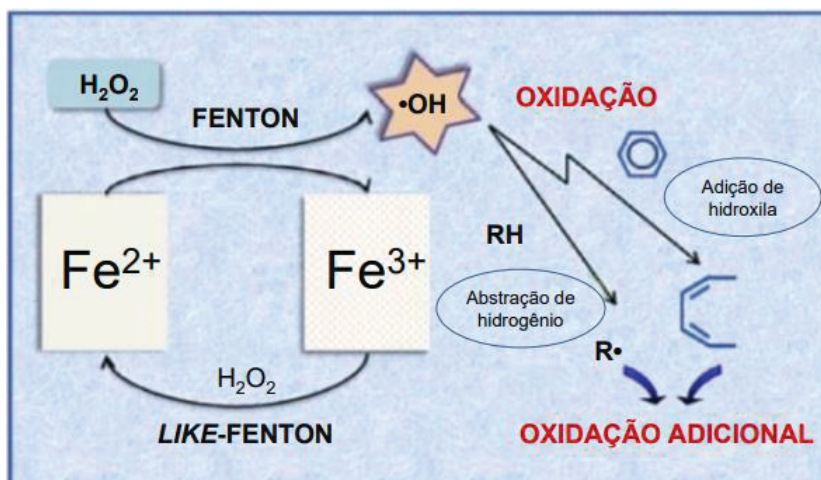
A Eq. (1) é reconhecida como o núcleo da química de Fenton e implica na oxidação de íons ferrosos à íons férricos e a decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxila. Deve ser notado que a adição de ferro em pequenas quantidades atua como um catalisador, enquanto o H_2O_2 é continuamente consumido para a produção de radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; CHENG *et al.*, 2016). Os íons férricos gerados podem ser reduzidos pela reação com excesso de peróxido de hidrogênio para formar novamente íon ferroso e mais radicais, como mostrado na equação 2. Esta reação é chamada de *like*-Fenton e, embora mais lenta do que a reação de Fenton, permite regenerar Fe^{2+} num mecanismo cíclico eficaz. Além de regenerar o íon ferroso, esta reação leva à geração de radicais hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), os quais, apesar de apresentarem um menor potencial padrão de redução do que o radical hidroxila, também podem reagir com contaminantes orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG *et al.*, 2016).

As equações 3 a 9 representam processos limitantes na química de Fenton. No primeiro caso (Eqs. 3 a 5) é possível observar o efeito sequestrante do excesso de sais férricos ou ferrosos, o que a mostra a necessidade de se controlar a concentração inicial destas espécies. As reações representadas pelas equações 6 a 9 também foram relatadas nos processos Fenton, correspondendo as reações radical-radical que normalmente diminuem a capacidade de oxidação do sistema (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 50 2014).



Na Figura 1 se ilustra a geração de radical hidroxila a partir da reação de Fenton e a sua ação na degradação de compostos orgânicos.

FIGURA 1. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DECOMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR PROCESSOS FENTON.



Fonte: CHENG *et al.*, 2016.

É importante destacar que até 1949 as reações de Fenton eram utilizadas em rotas de síntese orgânica, como forma de obtenção de polímeros e de oxidação de compostos orgânicos (MEDALIA; KOLTHOFF, 1949). O uso das reações de Fenton como via para degradação de contaminantes começou em laboratórios acadêmicos apenas em meados de 1990 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Desde então, diversas considerações têm sido feitas a respeito dos mecanismos de degradação via processos Fenton. Uma delas diz respeito à faixa de pH ótima na qual as reações de Fenton homogêneas, isto é, aquelas catalisadas por espécies de ferro solúveis, acontecem. É aceito que estas reações ocorrem com maior eficiência em pH próximo a 2,8, pois em pH inferior a 2,5 a alta concentração de íons H^+ promove a protonação do H_2O_2 , gerando o íon oxônio ($H_3O_2^+$), de menor reatividade; enquanto que em pH superior a 3,0 o Fe^{3+} é precipitado na forma de hidróxido, o que também diminui a eficiência do processo (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

Desconsiderando-se o efeito do pH na estrutura dos substratos submetidos a degradação, observa-se que grande parte da eficiência dos processos Fenton é associada à especiação de ferro, que mostra a formação de espécies menos ativas em pH superior a 4, usualmente óxidos e hidróxidos de menor solubilidade e menor eficiência na decomposição do peróxido de hidrogênio (SALGADO *et al.*, 2013).

Com o objetivo de ampliar a faixa de pH favorável para as reações, diversos autores têm recorrido ao uso de catalisadores heterogêneos ou de formas complexadas de ferro, que permitem a catálise de decomposição do H_2O_2 em pH próximo à neutralidade. Os óxidos de ferro são os catalisadores heterogêneos mais empregados em reações de Fenton (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2016; MIRZAEI *et al.*, 2017).

Outro fator capaz de alterar a eficiência de degradação nos processos Fenton é a concentração de H_2O_2 , sendo que a eficiência em geral aumenta conforme a concentração de H_2O_2 também aumenta, atingindo um valor máximo. Acima desse valor, a elevada concentração de peróxido favorece a recombinação dos radicais, desfavorecendo a degradação dos contaminantes (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010; SOON; HAMEED, 2011).

Reações baseadas no processo Fenton foram empregadas com sucesso na degradação de efluentes reais, provenientes da indústria farmacêutica, papelreira, petroquímica e têxtil (BAUTISTA *et al.*, 2008; TAMBOSI *et al.*, 2006). A aplicação para remoção de corantes é sem dúvida a mais estudada, em decorrência da facilidade com que as reações de Fenton promovem a remoção da coloração dos efluentes (ARAUJO *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012). A aplicação destas reações no tratamento de solos contaminados é também bastante comum na literatura (HUANG *et al.*, 2017; ROMERO *et al.*, 2011).

Levando em consideração que os processos Fenton possuem uma aplicabilidade muito vasta, vale salientar as vantagens e desvantagens de seu uso. O processo Fenton homogêneo apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos de tratamento de efluentes com compostos persistentes, destacando a sua elevada capacidade de mineralização, o que o diferencia de outros processos físico-químicos fundamentados em processos de floculação, precipitação e adsorção em carvão ativado, que geram poluição secundária (BAGAL; GOGATE, 2014). Além do mais, o tratamento de efluentes utilizando o processo Fenton resulta na redução da toxicidade, melhora a biodegradabilidade e propicia a remoção de cor e odor (ZENG *et al.*, 2013; ANTONOPOULOU *et al.*, 2014; HAYAT *et al.*, 2015).

O processo Fenton pode ser realizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Desta forma, equipamentos altamente complicados e sistemas pressurizados não são necessários para o processo de oxidação, tornando-se uma tecnologia viável para a aplicação direta em escala de laboratório ou em grande escala industrial. Além disso, os reagentes necessários estão prontamente disponíveis, são fáceis de armazenar e manusear, são seguros e não causam danos ao meio ambiente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG *et al.*, 2016).

No entanto, o processo apresenta dois inconvenientes importantes. O primeiro é relativo ao desperdício de oxidantes, devido ao efeito sequestrante de radical hidroxila por parte do excesso de peróxido de hidrogênio (Equação 7) e a sua auto decomposição. O segundo refere-se à perda contínua de íons de ferro em solução e a formação de lama. Enquanto a constante de velocidade do processo representado pela equação 1 varia entre 40 e 80 L mol⁻¹ s⁻¹, a constante de velocidade do processo descrito pela equação 2 é da ordem de 9,1

$\times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Isto indica que o consumo de íons ferrosos é mais rápido do que a sua regeneração, resultando na formação de uma grande quantidade de lama de hidróxido de ferro durante o processo, a qual causa problemas de separação adicional e disposição final. Vários inconvenientes econômicos e ambientais têm sido relatados com a geração de lama pelos processos Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; CHENG *et al.*, 2016).

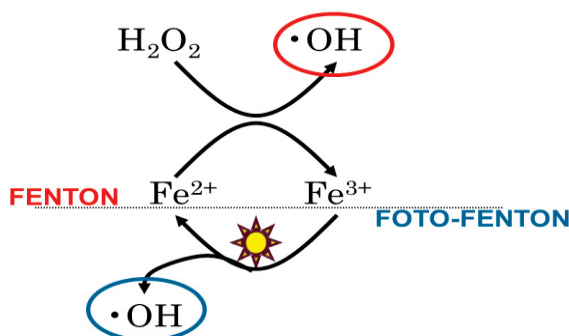
2.2 PROCESSOS FOTO-FENTON

A combinação de peróxido de hidrogênio, Fe^{2+} e radiação visível ($\lambda < 510 \text{ nm}$) da origem ao processo foto-Fenton, que produz mais radicais hidroxila que o processo Fenton convencional, o que, por sua vez, aumenta a taxa de degradação dos poluentes orgânicos.

A reação de Fenton acumula íons Fe^{3+} no sistema, o que faz com que a reação passe a se processar mais lentamente, praticamente cessando quando todos os íons de Fe^{2+} são consumidos. Assim, a regeneração fotoquímica dos íons ferrosos (Fe^{2+}) pela foto-redução dos íons férricos (Fe^{3+}) se mostra bastante conveniente (Equação 10), criando um ciclo catalítico que se mantém até o peróxido ser completamente consumido (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; CHENG *et al.*, 2016) (Figura 2).



FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.



A fotólise direta do H_2O_2 ($\lambda < 310$ nm) produz radicais hidroxilas que podem ser utilizados para a degradação de compostos orgânicos (Equação 11). No entanto, apesar do rendimento quântico da fotólise de H_2O_2 ser alto, a fotólise dificilmente ocorre, devido à baixa absorvidade do H_2O_2 em comprimentos de onda maiores que 310 nm e à baixa proporção de fótons com comprimento de onda menores que 310 nm na radiação solar (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).



O processo foto-Fenton oferece melhor desempenho em pH 3,0, devido aos hidroxí-complexos de Fe^{3+} serem mais solúveis e o $Fe(OH)^{2+}$ mais fotoativo (BABUPONNUSAM; MUTHUKUMAR, 2014).

2.3 PROCESSOS FOTO FENTON COM FORMAS COMPLEXADAS

Com o objetivo de ampliar a faixa de pH favorável para as reações, diversos autores têm recorrido ao uso de catalisadores heterogêneos ou de formas complexadas de ferro, que permitem a catálise de decomposição do H_2O_2 em pH próximo à neutralidade (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2016; MIRZAEI *et al.*, 2017).

Visando a aplicação em pH distante do ideal para as reações, agentes complexantes são geralmente empregados (KLAMERTH *et al.*, 2011). Nestas condições, o mecanismo envolvido requer que o complexo formado seja capaz de absorver radiação, transferindo um elétron do ligante para o Fe^{3+} , conforme a reação a seguir:

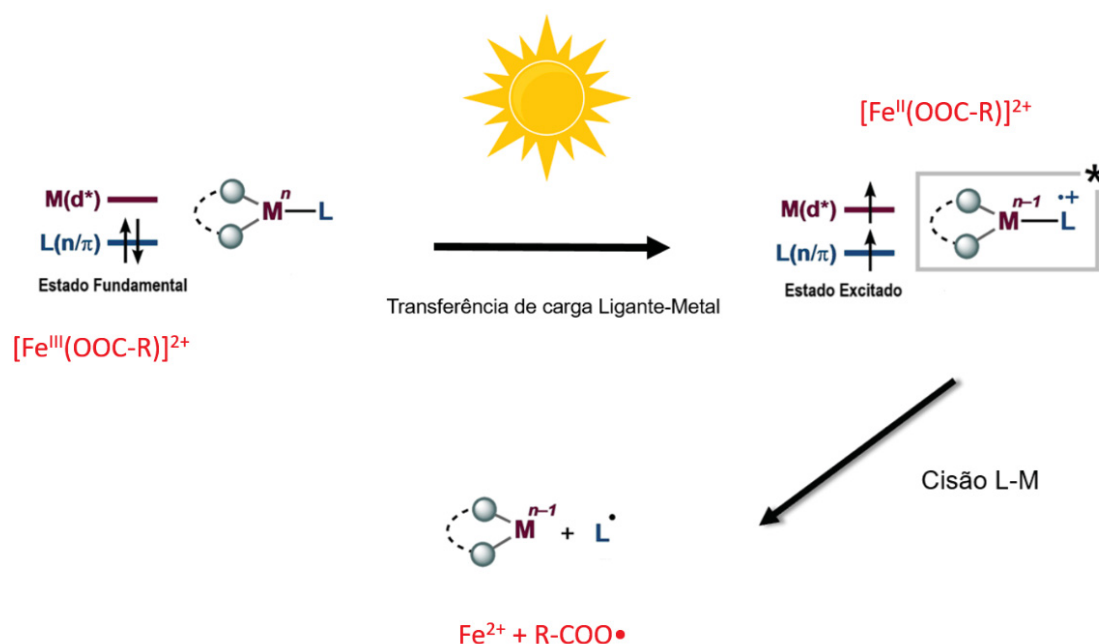


Dentre os agentes complexantes mais utilizados destacam ácido etilenodiaminotetracético (EDTA, KOCOT *et al.*, 2006), ácido etilenodiamino-N,N'-disuccínico (EDDS, LI *et al.*, 2010), citrato ($[C_6H_5O_7]^{3-}$, OU *et al.*, 2008) e oxalato ($C_2O_4^{2-}$, DOUMIC *et al.*, 2015).

A capacidade de um único ligante formar complexos fortes com Fe(III) é essencial para prevenir a precipitação de Fe(III) como hidróxido de ferro. No entanto, para garantir uma degradação eficiente dos poluentes orgânicos, os complexos de Fe(III) devem não apenas absorver a luz na faixa UV-vis, mas também sofrer decomposição fotolítica. Na ausência de decomposição fotolítica, o sistema parece não ser reativo.

A decomposição fotolítica é representada na Figura 3, que mostra que o ligante cede um elétron ao metal permitindo a sua redução. Quando os complexos de Fe(III) são irradiados, um elétron é promovido de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal (transferência de carga ligante-metal), o que culmina com a redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Figura 3).

FIGURA 3. ESQUEMA DA REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOREDUÇÃO DE FORMAS COMPLEXADAS DE FERRO.



FONTE: Adptado de JULIÁ (2022).

Segundo JULIÁ (2022), para projetar sistemas fotoativos com reatividade de transferência de carga de metal para ligante (do inglês Ligand-to-Metal Charge Transfer "LMCT") é necessário compreender as propriedades fotofísicas

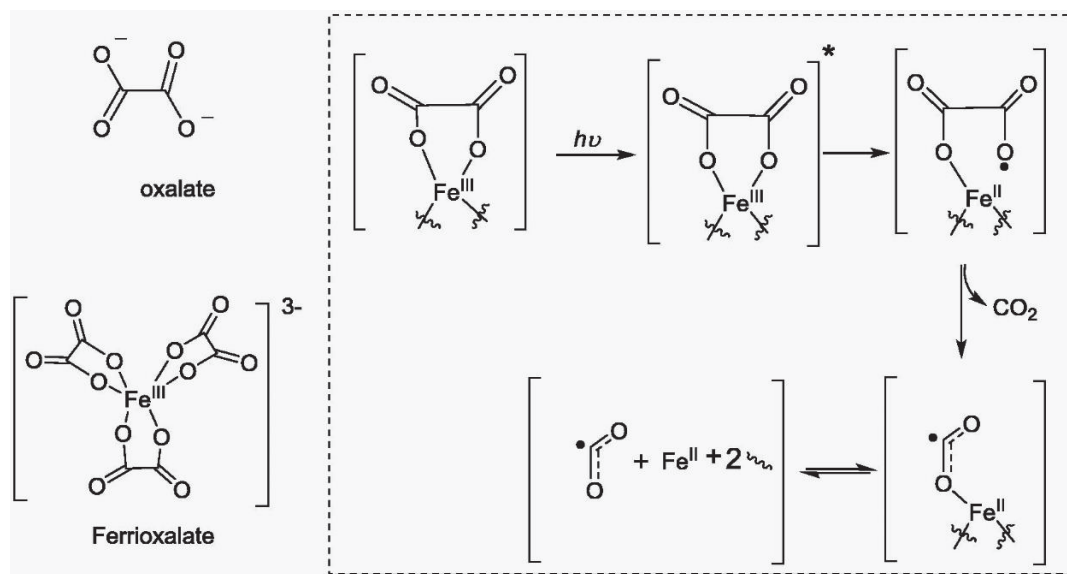
e fotoquímicas deste tipo de estados excitados. Os estados LMCT são o resultado de uma transição eletrônica de um orbital preenchido que é amplamente baseado em um ligante para um orbital vazio do centro metálico. Como o orbital metálico vazio (d^*) deve ter energia relativamente baixa para ser acessível, esse tipo de estado excitado é característico de complexos contendo centros metálicos eletrofílicos de alta valência. Alguns exemplos arquetípicos dentro do bloco 3d são Ti(IV), Fe(III) ou Cu(II), entre outros. Por outro lado, uma vez que o ligante atua como fonte interna de elétrons nesta transição eletrônica, a presença de ligantes doadores σ ou $\sigma+\pi$ ricos em elétrons, como haletos, carboxilatos ou azidas, também são favoráveis para o aparecimento de transições LMCT em energias relativamente baixas. Em relação aos aspectos estruturais, as transições LMCT envolvem a população de um orbital antiligante ($d^*/d\sigma^*$) em detrimento da densidade eletrônica de um ligante (p/π) ou de uma ligação metal-ligante ($d\sigma$). Como resultado, a ordem de ligação de uma ou várias ligações M-L (M: metal, L: ligante) diminui, o que as torna mais lábeis e facilita sua clivagem. Este comportamento, que se traduz numa superfície de energia potencial dissociativa, confere frequentemente a este tipo de estados excitados uma natureza não emissiva que é uma consequência da sua tendência inata de sofrer desativação não radiativa através da dissociação de ligações.

LMCT são, portanto, a situação inversa de estados de transferência de carga de metal para ligante (MLCT) de longa duração e altamente emissivos que são predominantes em catalisadores fotoredox, envolvendo centros metálicos ricos em elétrons e ligantes aceitadores de π que geralmente não são dissociativos.

A atividade fotoquímica dos complexos Fe (III) carboxilato é geralmente mais pronunciada do que a do íon Fe (III) solvatado, devido à possibilidade de excitações de transferência de carga de metal para ligante no primeiro. A excitação do LMCT resulta na redução transiente do centro de ferro e pode levar à degradação oxidativa do ligante orgânico (CHEN ; BROWNE, 2018).

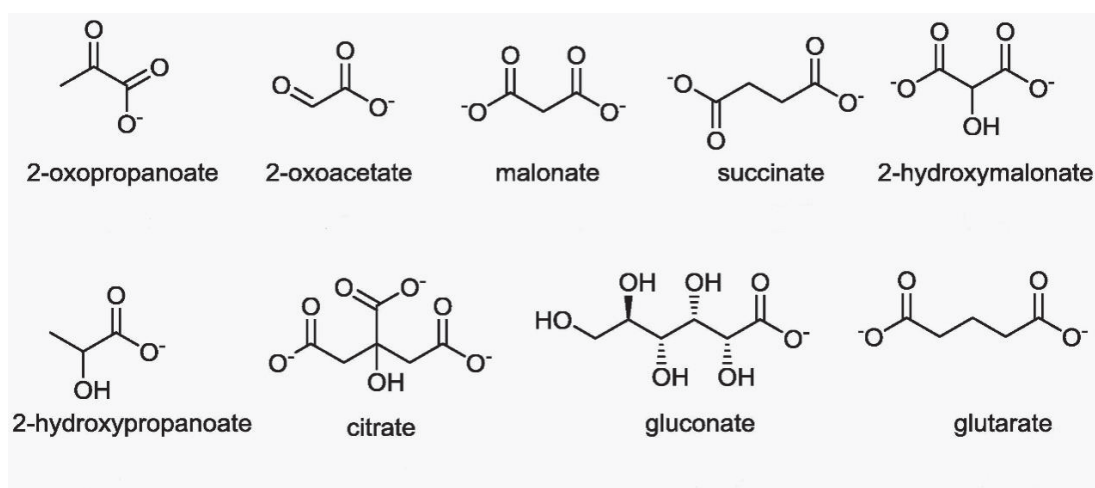
A Figura 4 mostra um dos exemplos mais famosos dessa fotoquímica, a redução fotoinduzida de ferrioxalato, que foi relatada pela primeira vez por Parker em 1953, e que pode ser estendida a outros complexos de ferro contendo um grupo carboxilato em suas estruturas de ligantes (Figura 5).

FIGURA 4. VIAS PROPOSTAS PARA DEGRADAÇÃO FOTOINDUZIDA DE LIGANTES DE FERRIOXALATO. PARA MAIOR CLAREZA, DOIS DOS LIGANTES DE OXALATO SÃO OMITIDOS.



Fonte: (CHEN ; BROWNE, 2018).

FIGURA 5. ESTRUTURAS DOS LIGANTES CARBOXILATOS MENCIONADAS ACIMA.



Fonte: (CHEN ; BROWNE, 2018).

O mecanismo dessa fotorredução, que é acompanhada pela degradação do ligante carboxilato, foi estudado com espectroscopia de absorção transiente

de bomba/sonda e simulações químicas quânticas por vários grupos. Existem dois aspectos mecanicistas ainda em discussão; especialmente as etapas imediatamente após a fotoexcitação. Pozdnyakov et al. (2013) propuseram que a transferência de carga intramolecular do ligante oxalato para o centro Fe (III) resulta em redução para Fe (II), o que está em contraste com o proposto anteriormente por Rentzepis e colaboradores, em que a ligação Fe (III)–O é clivada antes da transferência de elétrons. Os recentes avanços na espectroscopia transiente de alta resolução ultrarrápida permitiram o reexame dessa reação. Em 2017, Gilbert e colaboradores propuseram um mecanismo baseado em evidências espectroscópicas diretas para a primeira etapa dessa reação de fotólise (Figura 4). A transferência de elétrons ocorre dentro de 0,1 ps de fotoexcitação e resulta na formação de um ânion radical ferrioxalato intermediário, que então se dissocia rapidamente para formar CO₂ – excitados termicamente. O CO₂ relaxa e então deixa o centro Fe (II) enquanto o ânion radical CO₂ – permanece coordenado por aproximadamente 10 ns.

De acordo com antecedentes compilados por Clarizia et al. em 2017, é crescente o número de trabalhos que relatam a degradação de poluentes por processos foto-Fenton aplicados em condições próximas à neutralidade, utilizando-se formas complexadas de ferro. Nestes trabalhos destaca o uso de oxalato e citrato, em estudos de degradação envolvendo poluentes emergentes.

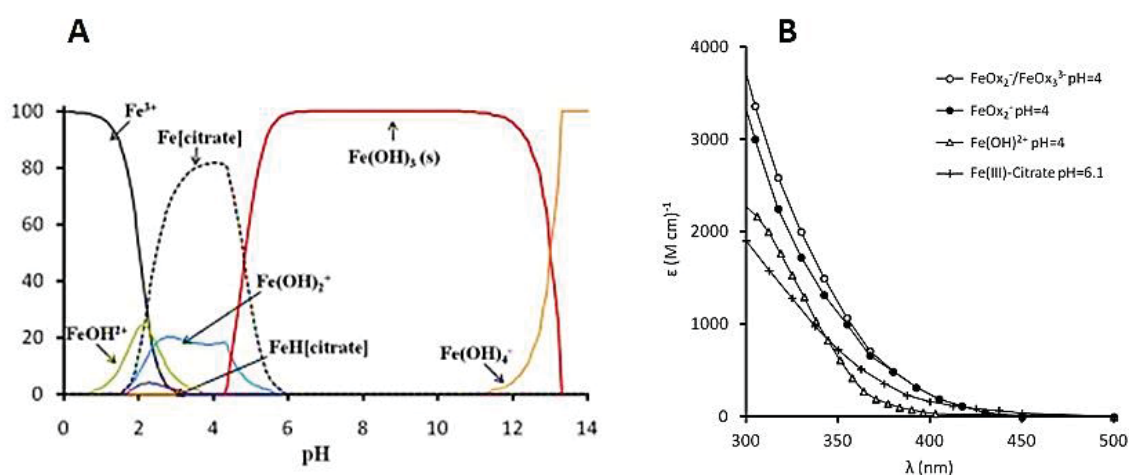
Particularmente relevante se mostram algumas aplicações envolvendo o uso de citrato, que permite degradações em valores de pH próximos a 6 (Figura 6A), assim como elevados valores de rendimento quântico do processo de fotoredução de Fe³⁺ (próximos a 0,25), em razão da absortividade em comprimentos de onda de até 450 nm (Figura 6B).

Neste contexto pode-se destacar a degradação de corantes (DENG *et al.*, 1998), alaclor (Katsumata *et al.*, 2006), tebutiuron (SILVA *et al.*, 2007), atrazina (OU *et al.*, 2008), diclofenaco (TROVÓ *et al.*, 2001), oxitetraciclina (PEREIRA *et al.*, 2014) e clorpirifós (NADDAFI *et al.*, 2021).

Relevantes aplicações têm sido relatadas envolvendo o tratamento de efluentes de estações de tratamento de esgoto. Klammerth et al. (2010), por exemplo, relatam a degradação de 15 poluentes emergentes, incluindo fármacos e hormônios, por processos foto-Fenton solar aplicados em escala piloto. Neste caso, eficiente degradação foi observada como o uso de coletores parabólicos

compostos (CPC), sem a necessidade de agentes complexantes. De acordo com observações de de la Cruz et al. (2012), a presença de matéria orgânica dissolvida favorece a complexação do ferro, o que evita a necessidade de complexantes auxiliares. Neste último caso o processo foto-Fenton permitiu eficiente degradação de 32 poluentes emergentes, utilizando-se um reator piloto análogo ao anterior.

FIGURA 6. DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO DE FORMAS FÉRRICAS EM FUNÇÃO DO PH (A) E COEFICIENTES DE ABSORÇÃO MOLAR DE FORMAS COMPLEXADAS DE Fe^{3+} .



FONTE: (CLARIZIA *et al.*, 2017).

2.4. REATOR RACEWAY POND

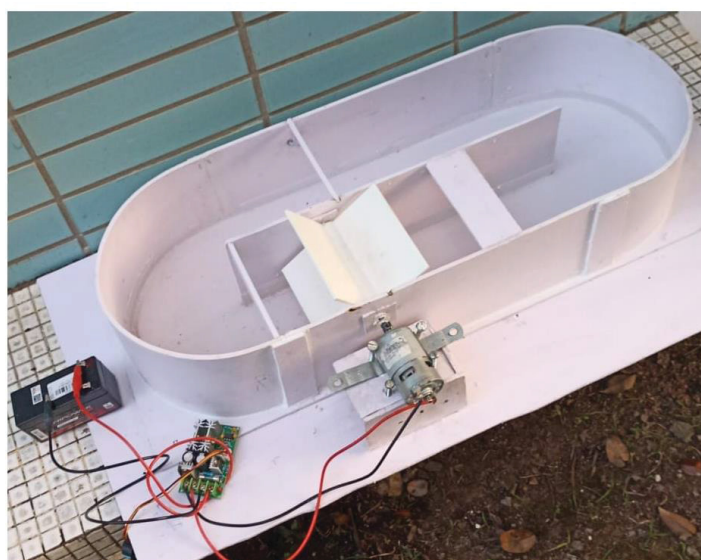
Embora o processo Fenton seja bastante eficiente na degradação de inúmeros poluentes em solução aquosa, existem dificuldades que limitam a sua aplicabilidade em grande escala, notadamente a necessidade de tratamentos em meio ácido e a formação de lodos associados à precipitação de $\text{Fe}(\text{III})$ na sua forma de hidróxido. Em função destas limitações, esforços têm sido dedicados para viabilizar processos mediados por formas complexadas de ferro, o que permite o tratamento em condições de neutralidade, e processos assistidos por radiação, como exemplo o processo foto-Fenton, nos quais a foto redução de $\text{Fe}(\text{III})$ permite o fechamento de um ciclo catalítico. Dentro deste último contexto, entretanto, surge a necessidade de diminuir custos associados ao processo de

irradiação, o que, obviamente, aponta para a necessidade de se desenvolver processos assistidos por radiação solar.

Na última década, o uso de reatores do tipo “raceway pond” (RP) emergiu como uma interessante alternativa para melhorar a competitividade de processos foto-Fenton solares, o que definitivamente viabilizou o tratamento de resíduos e, particularmente, a degradação de CECs e a inativação de microrganismos, pois os reatores mais utilizados eram dos mais variados tipos como, reatores de fluxo contínuo, reatores de leito fluidizado e reatores de microfoeletrólise. (CABRERA-REINA *et al.*, 2021).

Reatores do tipo “raceway pond” foram propostos em 1967 para a produção em grande escala de microalgas (OSWAL e GOLUEKE, 1968, apud CABRERA-REINA *et al.*, 2021), basicamente em razão de proporcionar uma excelente relação volume/área irradiada. Em geral, os sistemas abertos são constituídos de um tanque raso contendo paredes que dividem o sistema em canais, o que cria um circuito fechado (raceway) por onde circula o resíduo, que é impulsionado por um sistema mecânico (Figura 7).

FIGURA 7. IMAGENS DO REATOR RACEWAY POND EM ESCALA DE BANCADA UTILIZADO NO PROJETO.





A principal vantagem deste sistema está representada pela sua simplicidade e baixo custo, o que pode favorecer o seu uso em sistemas para operação em grande escala. Desta forma, vários trabalhos relatam o uso de reatores RP em estudos de degradação de CECs e de desinfecção de esgoto doméstico por processos de oxidação avançada assistidos por radiação solar, principalmente processos foto-Fenton (CABRERA-REINA *et al.*, 2021). Neste contexto destaca o trabalho de MANIAKOVA *et al.* (2020, 2021), que demonstra a elevada eficiência do processo foto-Fenton solar na degradação de poluentes emergentes e na inativação de bactérias.

Neste caso, destaque deve ser dada à aplicação do processo em condições de neutralidade, graças ao uso e formas complexadas de Fe(III). Estudos complementares realizados por SORIANO-MOLINA *et al.* (2021) confirmaram a elevada eficiência deste sistema na degradação de CECs, com custos menores que 0,50 euros por metro cúbico tratado.

Em 2020, MEJRI *et al.* apresentaram o primeiro estudo cinético de um processo foto-Fenton solar aplicado em um reator RP (78 L de volume útil, 15 cm de profundidade e área irradiada de 0,5 m²), objetivando a degradação de CECs modelo (sulfametoxazol e imidacloprida) em amostras de esgoto tratado. O processo utilizou Fe(III) complexado com ácido nitriloacético (Fe³⁺/NTA 0,1 mmol L⁻¹) e peróxido de hidrogênio em concentração 0,88 mmol L⁻¹, permitindo remoção de aproximadamente 80% da concentração inicial dos CECs em 60 min de operação. O custo do tratamento foi estimado em 0,13 euros por metro cúbico, o que, de acordo com os autores, viabiliza o tratamento em grande

escala. Adicionalmente, é relevante salientar que recente trabalho de RIVAS *et al.* (2017) demonstrou que o processo foto-Fenton aplicado em reatores RP permitiu eficiente (>99%) remoção de 54 micro poluentes presentes em efluentes de estações de tratamento de esgoto, o que também permitiu eficiente remoção da toxicidade e da atividade androgênica e estrogênica.

Finalmente, é importante mencionar que cálculos teóricos permitiram prever uma clara dependência entre a eficiência de remoção dos CECs presentes em efluentes de ETE e aspectos hidrodinâmicos associados à mistura proporcionada pelo sistema de paletas (PERALTA *et al.*, 2021). Assim, assume-se que reatores RP em escala piloto devam ser ajustados a um regime de turbulência que permita uma adequada mistura, de maneira a diminuir a influência do gradiente de radiação.

2.5. JUSTIFICATIVA DO PROJETO

Os argumentos aqui apresentados demonstram a necessidade de tecnologias eficientes e economicamente viáveis para a degradação de poluentes emergentes em matrizes de relevância ambiental, notadamente esgoto tratado. Dentro do contexto dos processos de oxidação avançada, destaque deve ser dado aos processos foto-Fenton, que mostram elevada eficiência de degradação frente a muitos poluentes emergentes em fase aquosa. Entretanto, a sua viabilidade em grande escala depende da aplicação de sistemas químicos que permitam o tratamento em condições próximas à neutralidade e do desenvolvimento de unidades de tratamento que permitam explorar o uso da radiação solar.

Com base nestas necessidades, o presente projeto propõe o uso de reatores do tipo *raceway pond* e de formas complexadas de ferro (III), para viabilizar a degradação de poluentes emergentes em solução aquosa. Utilizando como substrato modelo o fenol, sendo o composto primário mais simples de vários poluentes emergentes, tais como hormônios estrogênicos e plastificantes como o (bisfenol a) e (bifenol s).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL DO PROJETO

Avaliar a potencialidade de reatores do tipo “raceway pond” (RP) em relação a degradação de contaminantes de preocupação emergente (CECs) em solução aquosa, utilizando-se processos de oxidação avançada (foto-Fenton) assistidos por radiação solar.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliação preliminar da eficiência de processos de oxidação avançada (POAs) em fase homogênea (Fenton, Foto-Fenton) em reatores de bancada e processos assistidos por radiação solar artificial, utilizando poluente modelo (ex. Fenol).
- b) Construção de uma unidade de tratamento em escala de bancada, fundamentada em sistemas do tipo *raceway pond* assistidos por radiação solar.
- c) Avaliação e otimização de parâmetros hidráulicos (ex. velocidade superficial e tempo de mistura).
- d) Avaliação da eficiência de degradação dos sistemas de melhor desempenho, frente a fármacos e estrogênios.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

O Fenol (Sigma-Aldrich) foi empregado como substrato de degradação, em solução aquosa de concentração de 10 mg L⁻¹. As soluções utilizadas nas reações Fenton e Foto-Fenton e nas determinações de ferro, peróxido, fenóis totais e fenol foram: sulfato ferroso heptahidratado (Merk, 99,5%), sulfato férrico di-hidratado (Merk, 99,5%), peróxido de hidrogênio (NEON, 35%), hidroquinona (Sigma-Aldrich, 99,5%), orto-Fenantrolina (Aldrich, 99%), metavanadato de amônio (Vetec, 99%), citrato de sódio (Synth), ácido etilenodiaminotetraacético (Qhemis, 90%), oxalato de sódio (Vertec, 99,5%), ácido gálico (Vetec, 99%),

carbonato de sódio (Êxodo, 98,5%), tartarato de sódio (Vetec, 99,5%), reativo Folin&Ciocalteu (Polipur).

4.2. LAVAGEM DE VIDRARIAS

As vidrarias utilizadas neste trabalho seguiram um procedimento de lavagem envolvendo o uso de água de torneira (5 vezes), etanol (70%) e água obtida por osmose reversa (5 vezes). A seguir, os materiais foram deixados em banho de ácido nítrico (10%) por aproximadamente 24 h, após o qual foram enxaguados com água obtida por osmose reversa (10 vezes) e água ultrapura (6 vezes). Materiais de plástico (ponteiras, tampas) e vials eram enxaguados por 5 vezes com água obtida por osmose reversa e colocados em ultrassom por 30 min, novamente enxaguados com água obtida por osmose reversa e então 6 vezes com água ultrapura obtida pelo equipamento Milli-Q com resistividade de 18,2 mΩ cm a 25°C.

4.3. CONTROLES ANALÍTICOS

4.3.1. Determinação cromatográfica de fenol

A degradação de fenol foi avaliada por cromatografia a líquido com detecção por arranjo de diodos (LC-DAD), empregando-se o método cromatográfico desenvolvido por Stets e colaboradores (STETS et al., 2017). As análises foram realizadas em equipamento Varian modelo 920 LC, equipado com detector DAD (Diode Array Detector), injetor automático e coluna C18 (Microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm, 5 µm). As fases móveis empregadas foram água ultrapura (solvente A) e Acetonitrila (J.T. Baker, 99,98 %, solvente B). Os solventes foram previamente submetidos a banho de ultrassom por meia hora antes de cada análise. As condições de eluição foram: condição inicial 15 % de B, indo à 100 % de B em 12 minutos, mantendo-se esta condição até 16 minutos e então retornando à condição inicial por um gradiente linear até 21 minutos. A vazão empregada foi de 0,60 mL/min e o volume de injeção de 50 µL. O comprimento de onda de 212 nm foi empregado para monitoramento do fenol e

de alguns subprodutos, como hidroquinona, pirocatecol e resorcinol. Curvas analíticas foram desenvolvidas para o fenol na faixa de concentração de 0,05 a 10,0 mg L⁻¹ em água ultrapura, sendo construídas a partir da área integrada dos picos dos cromatogramas em função da concentração de fenol.

4.3.2. Determinação espectrofotométrica de ferro

A concentração de ferro foi determinada por espectrofotometria na região do visível, utilizando-se procedimento fundamentado na reação de ferro (II) com o complexante 1,10 - fenantrolina, que resulta na formação de um complexo alaranjado com absorção máxima em 508 nm (Método APHA:3500D). O teor de Fe (II) é determinado diretamente, enquanto que o teor de ferro total presente na amostra deve ser determinado após a redução do ferro (III) por hidroquinona. Subtraindo-se estes dois valores é possível determinar a concentração de Fe (III).

As curvas analíticas foram elaboradas com padrão de sulfato ferroso amoniacal na faixa de concentração de 1,00 a 15,00 mg L⁻¹, utilizando-se equipamento Varian Cary 50 Bio e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

4.3.3. Determinação espectrofotométrica de peróxido de hidrogênio

A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi realizada por espectrofotometria, utilizando-se metodologia adaptada a partir de procedimentos descritos por Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio que absorve intensamente em 446 nm. As curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de H₂O₂, na faixa compreendida entre 1,00 e 200 mg L⁻¹.

4.3.4. Determinação espectrofotométrica de fenóis totais

A quantificação de compostos fenólicos totais foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu, que envolve a redução do reagente pelos compostos fenólicos, com concomitante formação de um complexo de coloração azul que absorve intensamente em 760 nm (FOLIN, CIOCALTEAU, 1927).

A quantidade total de fenóis de cada extrato foi quantificada por meio de comparação das absorbâncias das amostras analisadas com uma curva padrão elaborada com ácido gálico, nas concentrações de 1,00 a 50,0 mg L⁻¹.

4.3.5. Caracterização das fontes de radiação

Para avaliar a intensidade fotônica absorvida foi utilizado o método de actinometria, conforme Rodrigues (2001) e Toledo (2018). A lâmpada caracterizada foi uma LED (Daiko ECO, 5W). Resumidamente, uma solução contendo acetato de uranila dihidratado (0,02 mol L⁻¹) e ácido oxálico (0,1 mol L⁻¹) foi irradiada por tempos pré-estabelecidos, retirando-se alíquotas de 1,00 mL nos intervalos de 0; 10; 15; 30; 45 e 60 minutos. A concentração de ácido oxálico remanescente foi determinada por titulação permanganométrica (KMnO₄ 0,00418 mol L⁻¹) em meio ácido (10 mL de ácido sulfúrico 1:4) e a quente (70 – 80 °C). A intensidade fotônica é calculada a partir da expressão apresentada abaixo, considerando-se uma cinética de degradação de ordem 0 e um rendimento quântico (ϕ) de 0,5 (SCHNEIDER, 2022).

$$\phi = \frac{k_m}{I_m} = -\frac{d[Act]}{dt} \cdot \frac{1}{I_m} \quad (13)$$

Onde: ϕ = rendimento quântico, 0,5; k_m = Constante de velocidade de ordem 0; I_m = intensidade fotônica.

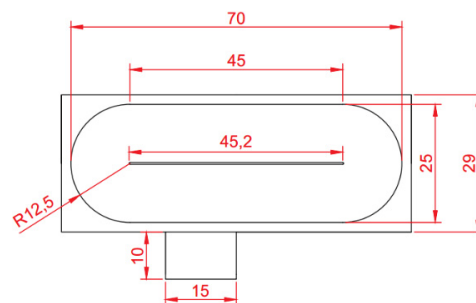
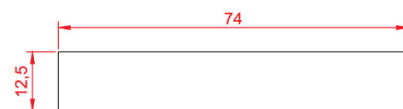
4.4 CONFECÇÃO DO REATOR RACEWAY POND

No período foi elaborada uma versão de bancada de um reator do tipo *Raceway Pond* (Figura 8), que permite a realização de estudos de degradação

com volumes entre 5 e 10 L. O reator (70 x 25 x 12,5 cm) foi elaborada de placas de PVC expandido, material que mostra boa resistência e baixo custo. A propulsão dos resíduos é viabilizada por um eixo com 4 pás, de dimensões 10 x 5 cm, e um motor de 10000 RPM.

A simulação do cálculo de escoamento e verificação de zonas de pressão foram feitos com o programa Autodesk CFD 2021, sendo simulado um fluido de densidade e viscosidade similar a água nas condições máximas de rotação do motor 10000 RPM. Os resultados indicam um escoamento máximo nas proximidades da pá propulsora e uma continua diminuição durante o percurso, sem significativas zonas mortas (Figura 9).

FIGURA 8. DIMENSÕES DO REATOR RACEWAY POND UTILIZADO NESTE PROJETO (A) IMAGEM DO REATOR EM PROCESSO DE CONTRUÇÃO (B) REATOR FINALIZADO (C).



A

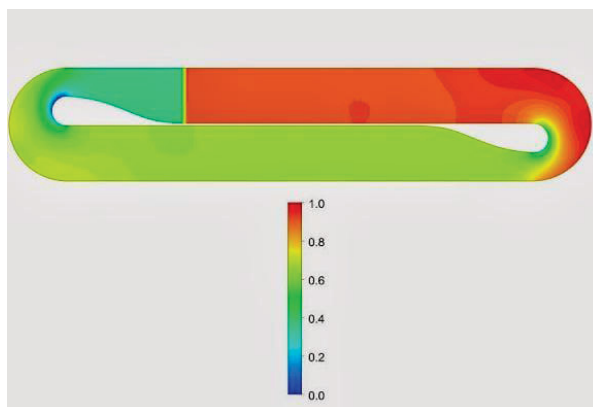


B



C

FIGURA 9. VELOCIDADE DE ESCOAMENTO EM NA CONDIÇÃO MÁXIMA DO MOTOR.



Dados em m/s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TÉCNICAS DE CONTROLE

5.1.1. Determinação cromatográfica de fenol

Em primeiro lugar, é relevante salientar que fenol foi selecionado como substrato modelo, em razão de representar uma importante família de poluentes ambientais de relevância. A degradação de compostos derivados do benzeno tem sido amplamente avaliada via processos de oxidação avançados, em decorrência da presença destas espécies em diversos efluentes, principalmente

devido à contaminação por derivados de petróleo, e como resultado da degradação de pesticidas, fármacos, corantes, e outros substratos de relevância ambiental (ESPLUGAS et al., 2002; MIJANGOS; VARONA; VILLOTA, 2006; BRITTO e RANGEL, 2008; BOUGHELOUM e MESSALHI, 2008).

Adicionalmente, a degradação de fenol por processos avançados de oxidação é muito bem documentada, principalmente em relação à formação de espécies polihidroxiladas, como hidroquinona, catecol e resorcinol (MIJANGOS; VARONA; VILLOTA, 2006; BRITTO e RANGEL, 2008).

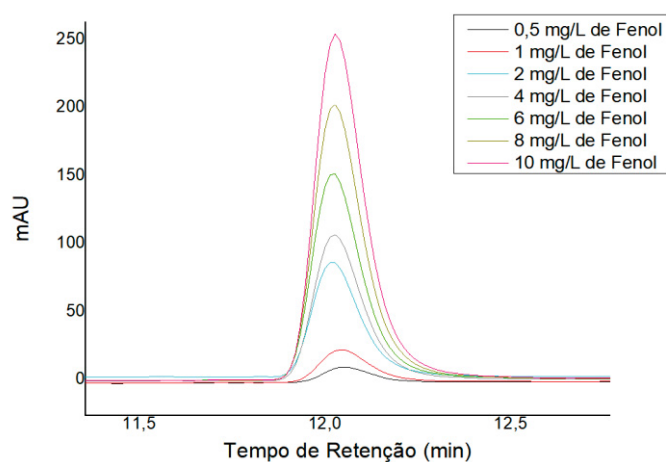
O método cromatográfico proposto permitiu à obtenção do perfil cromatográfico apresentado na Figura 10A, que mostra eluição de fenol na forma de um pico simétrico com tempo de retenção de 12,17 min. A curva analítica foi elaborada em triplicata entre 0,05 e 10,0 mg L⁻¹, observando-se boa linearidade e coeficiente de determinação de 0,9994 (Figura 10B). Os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) foram calculados a partir das equações recomendadas pela ANVISA para determinações baseadas em parâmetros da curva analítica em métodos cromatográficos, apresentadas a seguir:

$$LOD = \frac{3,3 \sigma}{IC} \quad (14)$$

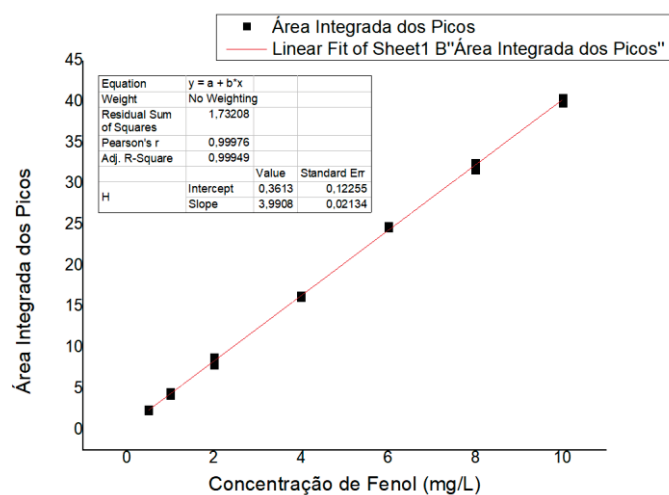
$$LOQ = \frac{10 \sigma}{IC} \quad (15)$$

Nas equações 14 e 15, σ representa o desvio padrão do intercepto do eixo Y da curva analítica e IC a inclinação da curva de calibração (ANVISA, 2007). Obtendo-se os valores de 0,101 e 0,307 mg L⁻¹, respectivamente.

FIGURA 10. PERFIL CROMATOGRÁFICO (A) E CURVA ANALÍTICA (B) PARA A DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE FENOL.



A



B

5.1.2. Determinação espectrofotométrica de ferro, peróxido de hidrogênio e fenóis totais

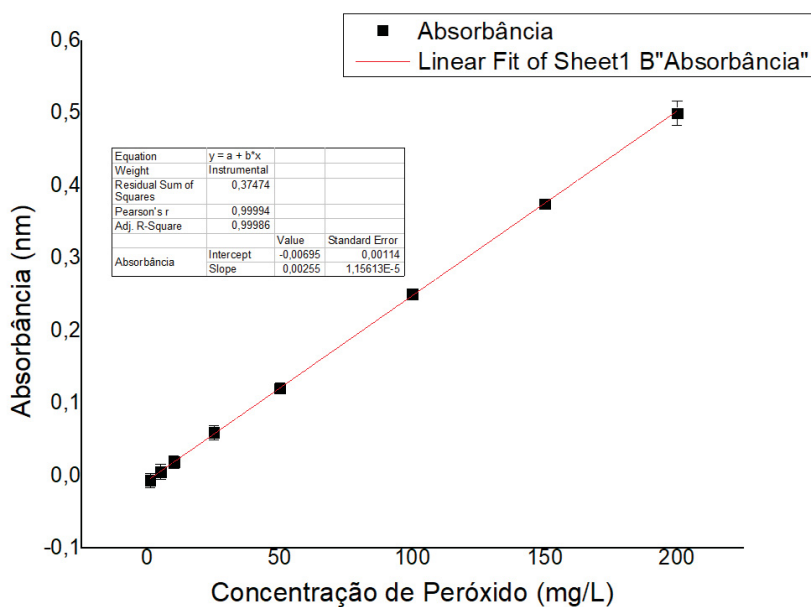
Estas determinações foram realizadas por espectrofotometria no visível, observando-se os resultados apresentados na Figura 11.

A curva analítica correspondente à determinação de ferro (Figura 11A) mostrou boa linearidade ($R^2=0,999$) na faixa de concentração avaliada (1,00 a 15,00 mg L⁻¹, n=7), com valores de LOD e LOQ de 0,033 e 0,0998 mg L⁻¹, respectivamente.

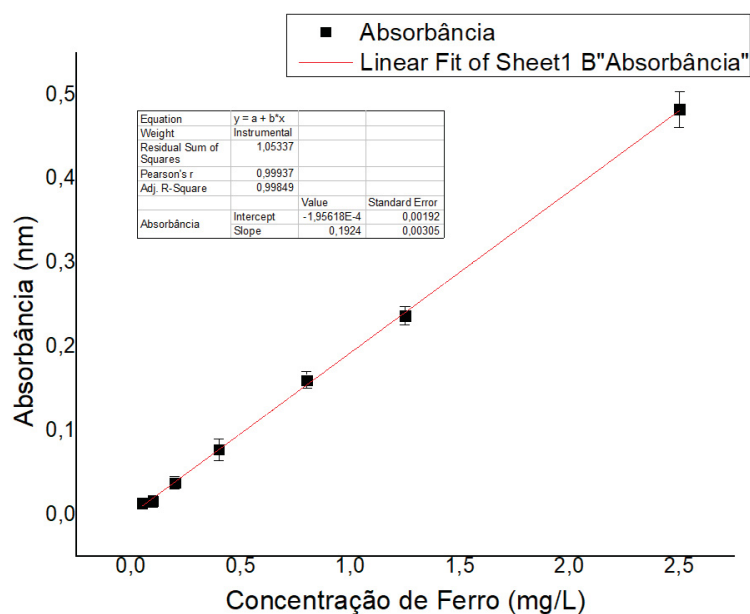
A determinação de peróxido (Figura 11B) também apresentou boa linearidade ($R^2=0,999$) na faixa de concentração avaliada (1 e 200 mg L⁻¹, n=8) e valores de LOD e LOQ de 1,47 e 4,47 mg L⁻¹, respectivamente.

A determinação de fenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu proporcionou curvas analíticas de boa linearidade ($R^2=0,997$) e limites de detecção e quantificação de 0,456 e 1,38 mg L⁻¹, respectivamente (Figura 11C).

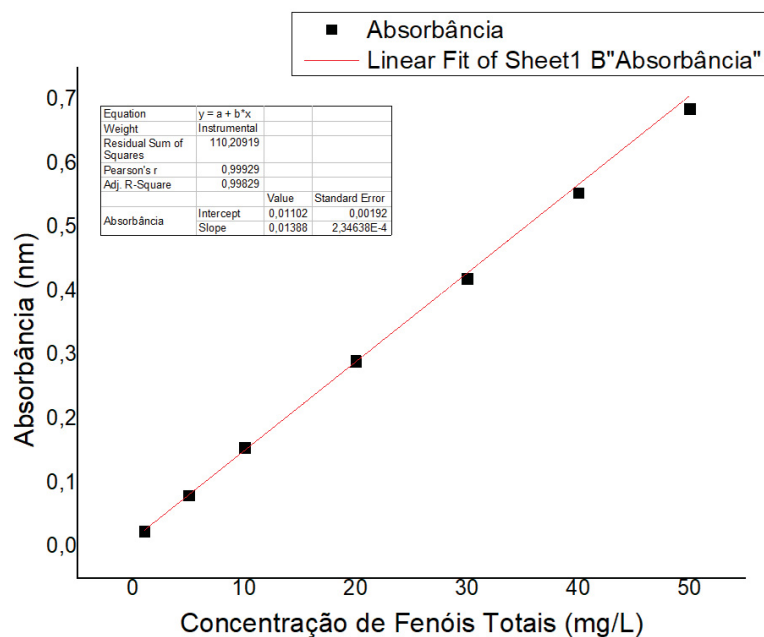
FIGURA 11. CURVAS ANALÍTICAS ELABORADAS PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO (A), PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (B) E FENÓIS TOTAIS (C).



A



B

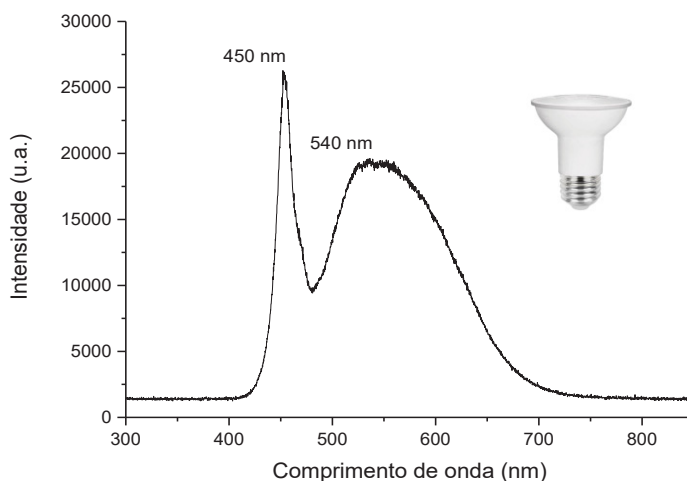


C

5.1.3. Avaliação da intensidade fotônica da fonte de radiação

Uma vez que o presente trabalho tem como objetivo a utilização de processos fotocatalíticos assistidos por radiação solar, etapas preliminares de bancada foram realizadas na presença de radiação fornecida por uma lâmpada LED (Daiko ECO) de 5W. A referida lâmpada fornece intensa radiação na região do visível (Figura 12), com baixo aquecimento.

FIGURA 12. ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA LED UTILIZADA NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOASSISTIDA CARACTERIZADOS EM ESPECTÔMETRO UV-VIS-NIR (SMA-E, THUNDEROPTICS).



A intensidade fotônica da lâmpada foi avaliada por actinometria, utilizando-se procedimento descrito por SCHNEIDER (2022), que se fundamenta no uso do par actinométrico uranila/oxalato.

Com base nos resultados apresentados na Figura 13 e nas considerações cinéticas apresentadas a seguir, foi calculado o valor da constante de velocidade de ordem zero.

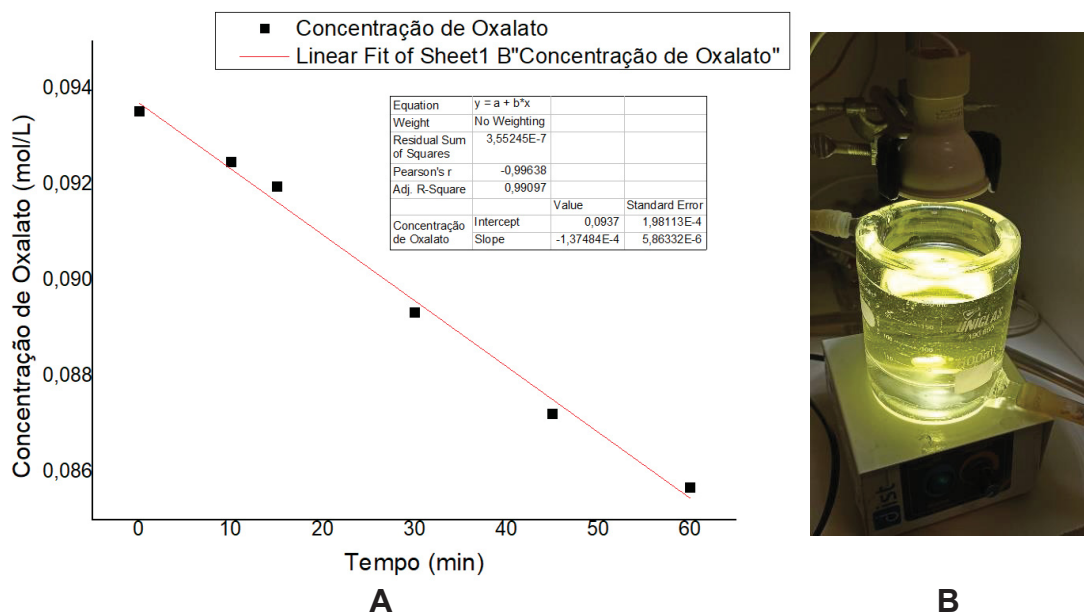
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0$$

$$d[A] = -kdt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_{t_0}^{t_f} dt$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

FIGURA 13. DEGRADAÇÃO DE OXALATO NO ENSAIO ACTINOMÉTRICO (A) E ILUSTRAÇÃO DO POSICIONAMENTO DA LÂMPADA (B).



A partir da equação da reta calculou-se o valor da constante de velocidade: $k_m = 1,3748 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A seguir, a intensidade fotônica foi calculada a partir da expressão apresentada abaixo, considerando-se uma cinética de degradação de ordem 0 e um rendimento quântico (ϕ) de 0,5.

$$\phi = \frac{k_m}{I_m} = -\frac{d[Act]}{dt} \cdot \frac{1}{I_m}$$

Onde: ϕ = rendimento quântico, 0,5; k_m = Constante de velocidade de ordem 0; I_m = intensidade fotônica.

Assim a Intensidade fotônica foi estimada em **$I_m = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$** .

De acordo com estes resultados, a lâmpada LED proporciona maior intensidade fotônica do que outras lâmpadas utilizadas pelo grupo (lâmpadas halógena dicróica: $6,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lâmpadas halógena palito: $4,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), SCHNEIDER *et al.* (2020), provavelmente em decorrência de uma intensa banda de emissão centrada em 450 nm (Figura 12), que propicia eficiente ativação do íon uranila, o qual absorve fortemente nesta região.

5.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FENTON HOMOGÊNEOS

5.2.1. Estudos preliminares

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar os mecanismos de degradação envolvidos em processos Fenton homogêneos, aplicados em diferentes condições operacionais, incluindo o estudo do efeito de variáveis operacionais de relevância e a caracterização dos reagentes que promovem os processos de degradação. Os estudos iniciais da degradação do fenol foram realizados por processos Fenton homogêneos sem a incidência de luz, aplicados em um reator de bancada de 200 mL refrigerado por água. A reação envolveu o uso de 200 mL de uma solução aquosa de fenol ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$), adicionada de

ferro (II) ($5,00 \text{ mg L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (100 mg L^{-1}), em pH 3,04 e temperatura de $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sob agitação constante.

Nestas condições a degradação de fenol se processou rapidamente (Figura 14), o que permite a sua remoção praticamente completa em tempos de reação da ordem de 15 min. Nos primeiros 15 min de reação a concentração de Fe (II) diminuiu a praticamente à metade da concentração inicial, com a consequente formação de Fe (III) (Figura 15). Nestas condições o processo de degradação se torna menos favorável, em razão da menor contribuição do processo Fenton (Fe^{2+}) e da viabilização do processo Fenton-Like (Fe^{3+}), que apresenta uma cinética menos favorecida (KHAMARUDDIN; BUSTAM; OMAR, 2011).

FIGURA 14. CONCENTRAÇÃO DE FENOL RESIDUAL DURANTE DEGRADAÇÃO POR PROCESSO FENTON. CONCENTRAÇÃO INICIAL ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$).

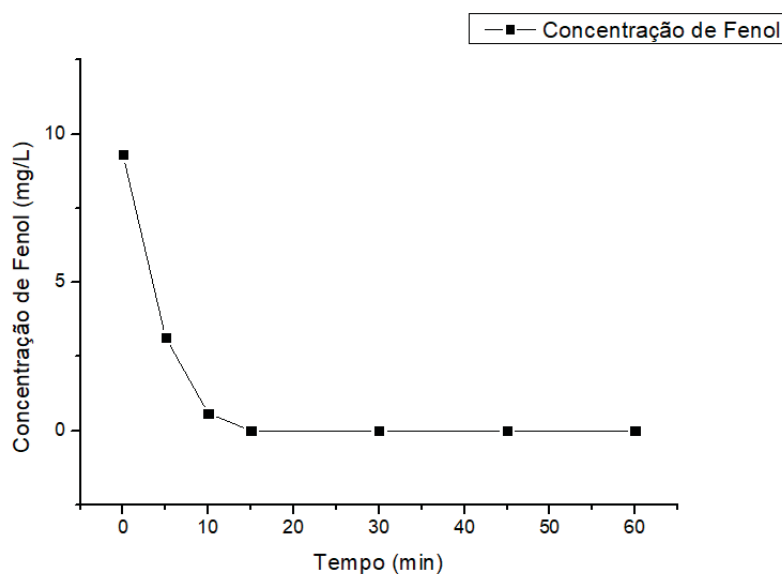
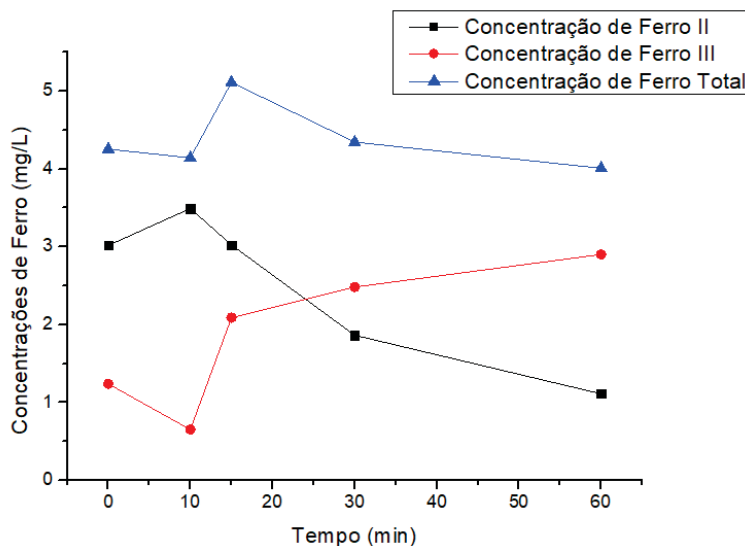
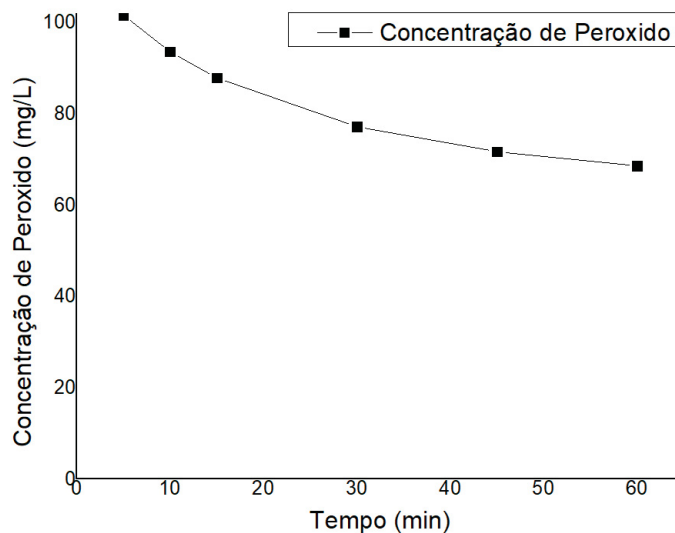


FIGURA 15. EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO (III) E FERRO TOTAL DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON. CONCENTRAÇÃO INICIAL (5 mg L^{-1}).



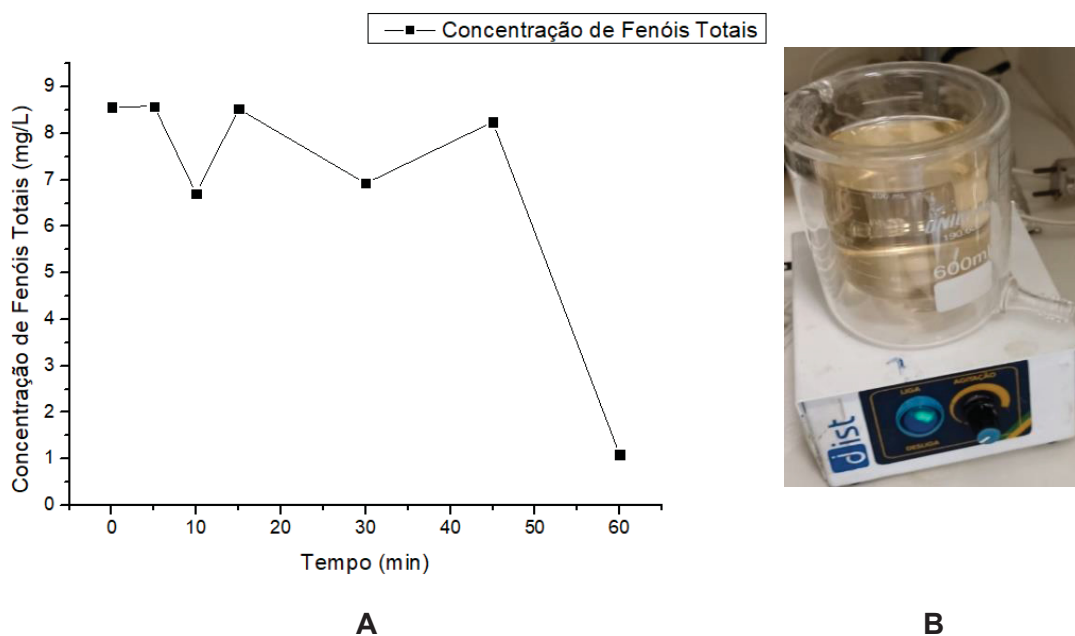
A partir de 15 min o consumo de H_2O_2 também se mostrou mais lento, em razão da já comentada menor eficiência do processo envolvendo Fe^{3+} (Figura 16). A este respeito, é importante salientar que a concentração de peróxido se manteve elevada por tempos superiores a 60 min, o que pode sugerir a necessidade de maiores concentrações iniciais de Fe^{2+} .

FIGURA 16. CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON. CONCENTRAÇÃO INICIAL (100 mg L^{-1}).



Na Figura 17 se apresenta a concentração de fenóis totais durante o processo Fenton, o que mostra uma efetiva degradação das formas fenólicas somente a partir de tempos de reação de 50 min. Assim, embora a concentração residual de fenol seja praticamente desprezível após 15 min de reação, o elevado sinal de fenóis totais sugere a formação de produtos de degradação de caráter fenólico, como hidroquinona, pirocatecol e resorcinol, os quais, inclusive, provocam mudanças na coloração da solução durante o tratamento (Figura 17B). Em geral, admite-se que a formação de espécies polihidroxiladas seja a primeira etapa do processo de degradação de fenol, a qual é seguida por abertura do anel aromático, formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta e, finalmente, formação de dióxido de carbono (CO_2) e água. (MIJANGOS; VARONA; VILLOTA, 2006; BRITTO e RANGEL, 2008).

FIGURA 17. CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON (A) E DETALHE DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS COLORIDOS (B).



De maneira geral, a eficiência de degradação dos processos Fenton aumenta com o aumento da concentração de peróxido. Entretanto, grandes excessos deste agente podem provocar quedas na eficiência do processo, em razão do efeito sequestrante de radicais exercido pelo excesso de peróxido

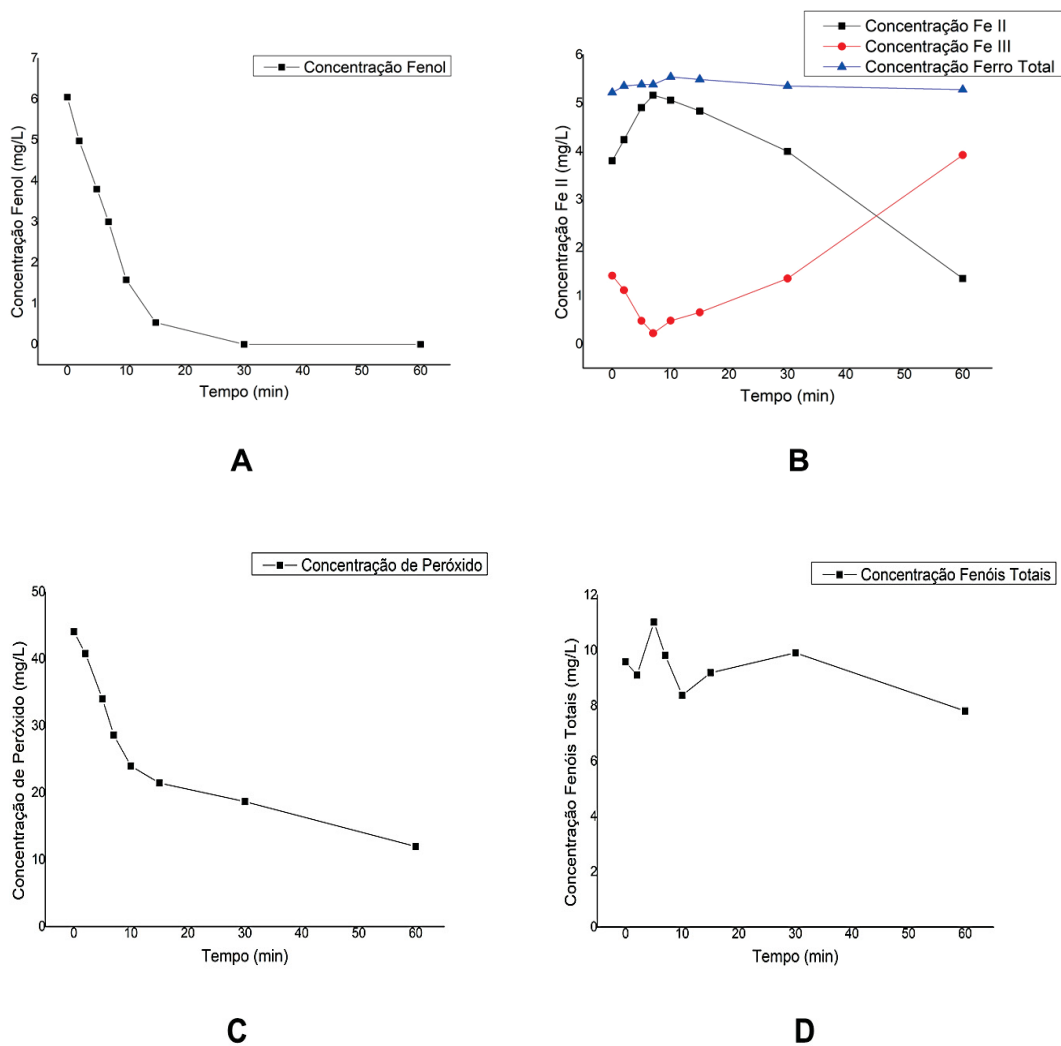
(ORTIZ DE LA PLATA et al., 2010; MALATO et al., 2009). Assim, novos estudos de degradação foram realizados nas mesmas condições anteriores, mas reduzindo-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio para 50 mg L⁻¹.

Nestas condições (Figura 18), a degradação de fenol se processou de forma mais lenta, o que redundou em remoções praticamente completas em tempos de reação de cerca de 30 min. O consumo de Fe²⁺ também se deu de forma mais lenta, enquanto que o consumo de peróxido foi mais pronunciado, alcançando valores residuais de cerca de 10 mg L⁻¹ no final do tratamento de 60 min.

A maior diferença observada entre ambas as condições avaliadas corresponde à evolução de formas fenólicas totais (Figura 18D), que tendem a permanecer por maiores tempos em processos mediados por baixas concentrações de peróxido.

É relevante reiterar que elevadas concentrações de peróxido favorecem a geração de radicais hidroxila, até o limite em que o excesso de radicais e o próprio peróxido residual agem como agentes sequestrantes de radical (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010; SOON; HAMEED, 2011). Existe, portanto, um compromisso entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a eficiência do processo de degradação, sendo que, nas condições em que este estudo foi realizado, a maior concentração proporcionou maiores taxas de degradação do substrato modelo.

FIGURA 18. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FENTON (D). CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (5 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L^{-1}).

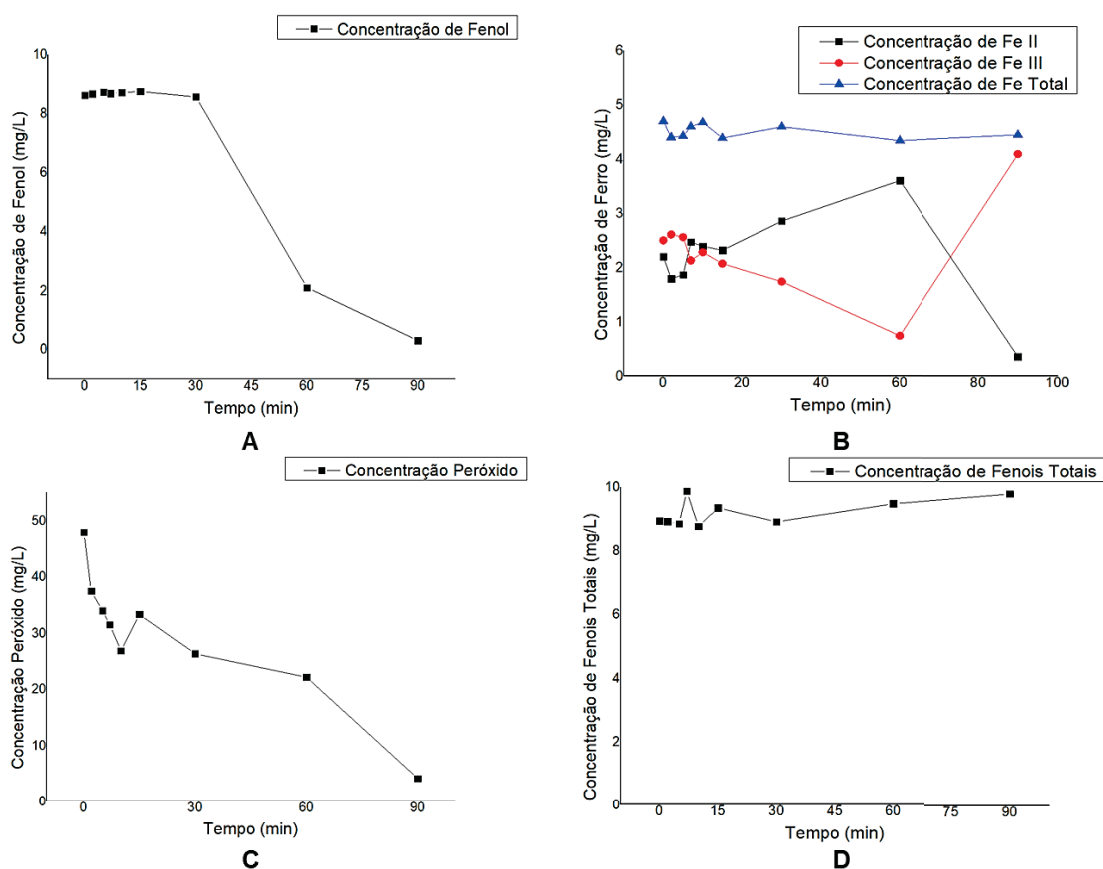


5.2.2 Estudos de degradação por processos Fenton e foto-Fenton mediado por ferro (III) não complexado.

Inicialmente, para avaliação de comportamento da reação *like*-Fenton, avaliou-se a degradação de fenol ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) sem a presença de radiação luminosa e em pH 3, utilizando-se Fe (III) ($5,00 \text{ mg L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Nestas condições, a degradação de fenol se processa mais lentamente, mostrando que a reação *like*-Fenton possui uma cinética mais lenta que a reação de Fenton (Figura 19A), acompanhando-se de um lento consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 19C) e da formação de formas fenólicas que não degradam nos maiores tempos praticados (Figura 19D). A concentração de Fe^{2+} (Figura 19B) se manteve baixa durante praticamente todo o processo aumentando consideravelmente em 60 minutos de reação, o que justifica a menor eficiência de degradação observada.

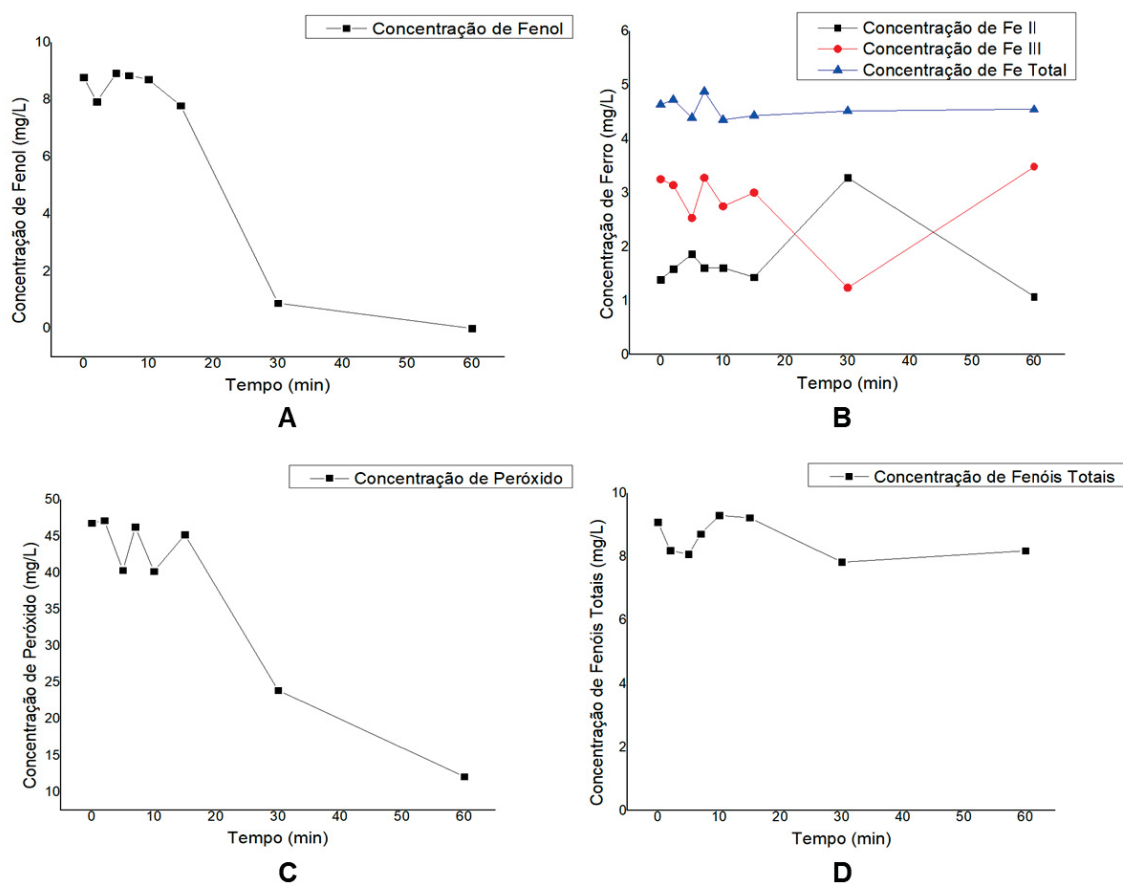
FIGURA 19. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E EVOLUÇÃO DE FENOIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FENTON COM Fe(III) SEM A PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAIS: FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (5 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L^{-1}).



A seguir, o processo foi replicado na presença de radiação, utilizando-se uma lâmpada LED localizada a 5 cm da superfície da solução. Nestas condições, a degradação de fenol se tornou mais favorecida (Figura 20A), não se comparando, entretanto, aos processos mediados por Fe^{2+} . A fotoredução de Fe (III) não se mostrou especialmente favorecida na presença de radiação, o que fez com que a concentração de Fe (II) fosse mantida baixa durante o processo (Figura 20B).

Como no caso anterior, a degradação de formas fenólicas totais não foi completa (Figura 20D), o que demonstra a necessidade de condições que favoreçam a formação de Fe (II), a geração de radicais e, conseqüentemente, a capacidade de degradação do sistema.

FIGURA 20. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} , Fe^{3+} E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E EVOLUÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FENTON COM Fe(III) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (5 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L^{-1}).



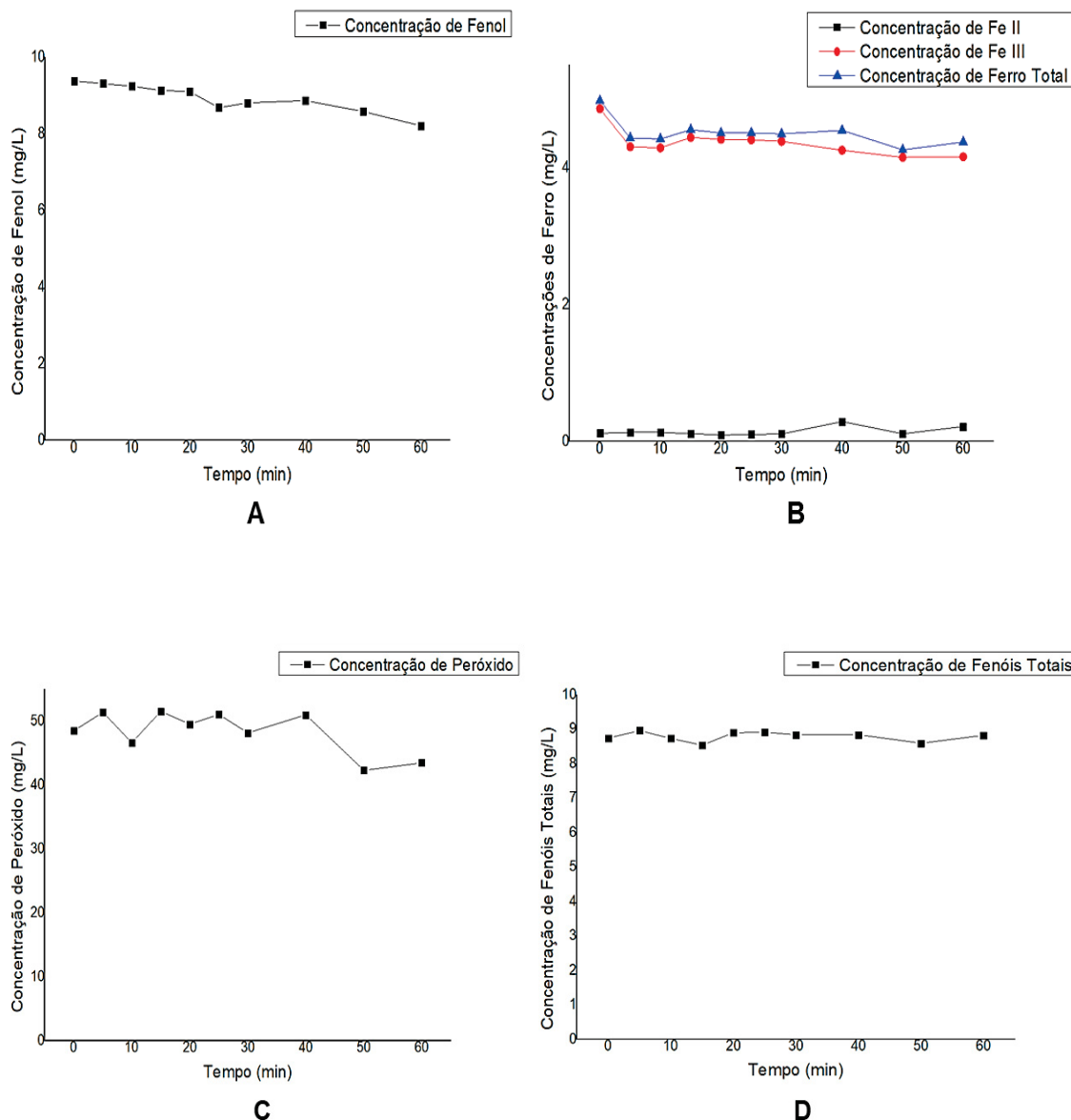
5.2.3 Estudos de degradação por processos foto-Fenton mediado por ferro (III) complexado.

Provavelmente um dos maiores inconvenientes do processo Fenton esteja representado pela necessidade de se aplicar o processo em valores de pH inferiores a 3, de maneira a se evitar a precipitação de formas férricas. Deste ponto de vista a utilização de formas complexadas de ferro se mostra conveniente, permitindo a aplicação do processo em valores de pH próximos à neutralidade. Por outro lado, processos fundamentados no uso de Fe (III) se mostram cineticamente desfavorecidos, o que pode ser contornado com o uso de radiação, que favorece a fotoredução de Fe (III) e a formação do mais ativo Fe (II) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Assim, a degradação de fenol por processos Foto-Fenton homogêneos foi avaliada para três complexantes diferentes (EDTA, citrato de sódio e oxalato de sódio), em processos assistidos por radiação artificial. Os complexos com EDTA e citrato foram produzidos na razão molar 1:1, enquanto que o complexo com oxalato na proporção 1:3, seguindo recomendação da literatura (Calvert e Pitts, 1966).

As reações de ferro complexado com EDTA foram realizadas em pH 5,2, utilizando-se 200 mL de solução aquosa de fenol ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$), ferro (III) em concentração de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ e peróxido de hidrogênio ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$). A radiação foi fornecida por uma lâmpada LED, localizada a 5 cm da superfície da solução.

Nestas condições, a degradação de fenol foi lenta (Figura 21A), o que propiciou remoções da ordem de 10% em 60 min de tratamento. O consumo de peróxido também foi reduzido (Figura 21C), assim como a conversão de Fe (III) em Fe (II) (Figura 21B), o que atesta a baixa reatividade do sistema e a manutenção de formas fenólicas até o fim do processo (Figura 21D).

FIGURA 21. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON FERRO (III) COMPLEXADO COM EDTA NA RAZÃO MOLAR DE (1:1) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (5 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L^{-1}).



Em geral, estima-se que a eficiência quântica do processo de fotoredução depende de fatores como pH, temperatura, presença de oxigênio e, principalmente, comprimento de onda da radiação utilizada. De acordo com

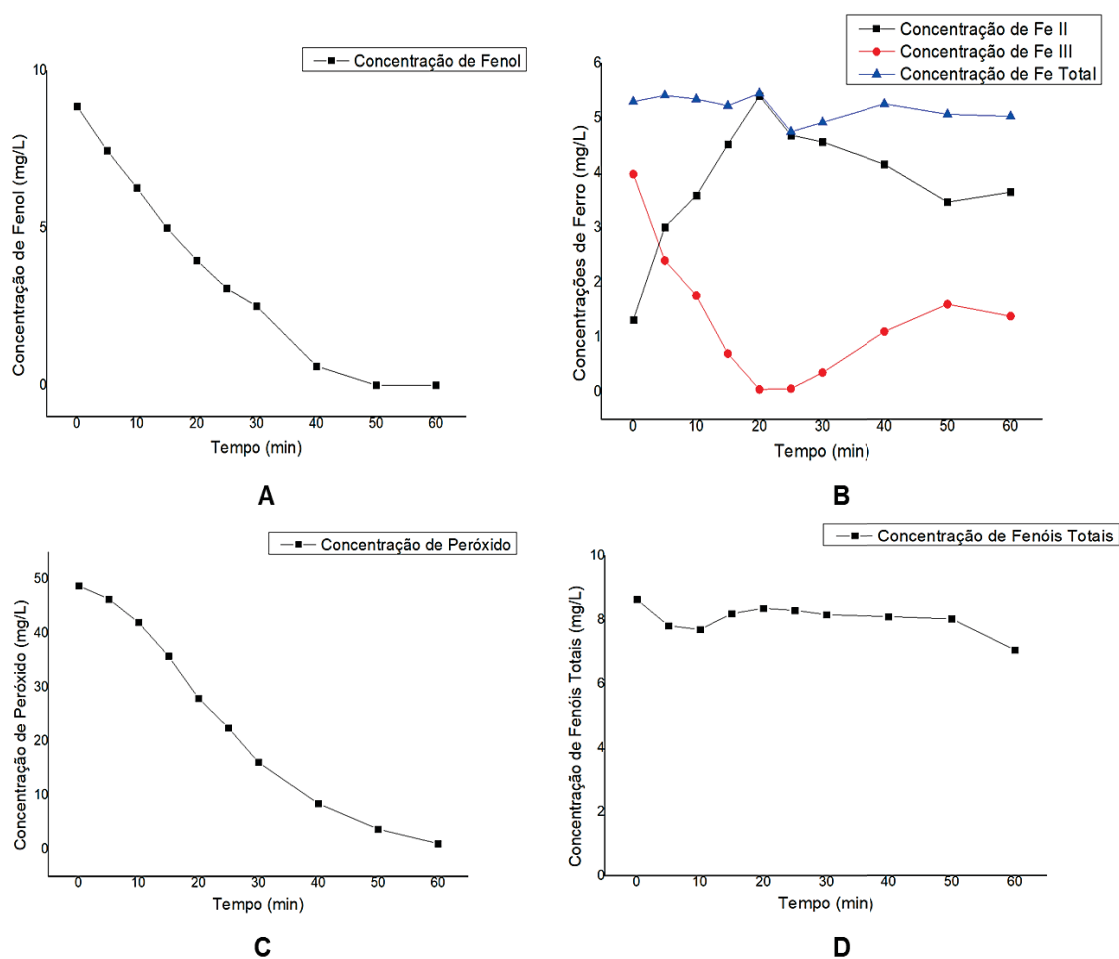
resultados reportados por Kocot et al. (2006), o rendimento quântico do processo diminui de 0,12, para processos assistidos por radiação com λ de 254 nm, para 0,03 e 0,018 em processos envolvendo λ de 365 nm e 405 nm, respectivamente.

As reações com ferro complexado com citrato foram realizadas em pH 5,30, utilizando-se 200 mL de solução aquosa de fenol ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$), ferro (III) em concentração de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ e peróxido de hidrogênio ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$). A radiação foi fornecida por uma lâmpada LED, localizada também a 5 cm da superfície da solução.

Nestas condições (Figura 22), a degradação de fenol se processou mais rapidamente, o que proporcionou as concentrações residuais próximas ao LOQ ($\approx 0,3 \text{ mg L}^{-1}$), em tempos de reação de 60 min (Figura 22A). Como esperado, a fotoredução de Fe(III) se processou eficientemente (Figura 22B), permitindo a presença de elevadas concentrações de Fe (II) durante o processo. O peróxido de hidrogênio foi rapidamente consumido, o que levou a concentrações residuais da ordem de 50% em tratamentos de 20 min (Figura 22C). Nestas condições, foi observado um pico de formação de compostos fenólicos totais em 20 min de tratamento (Figura 22D) e a sua progressiva degradação em tempos superiores. A remoção destes intermediários não foi completa, provavelmente em razão da baixa concentração de peróxido residual.

A degradação do Fenol se deu por finalizada em aproximadamente 50 minutos, o que demonstra a viabilidade de processos aplicados em valores de pH próximos à neutralidade.

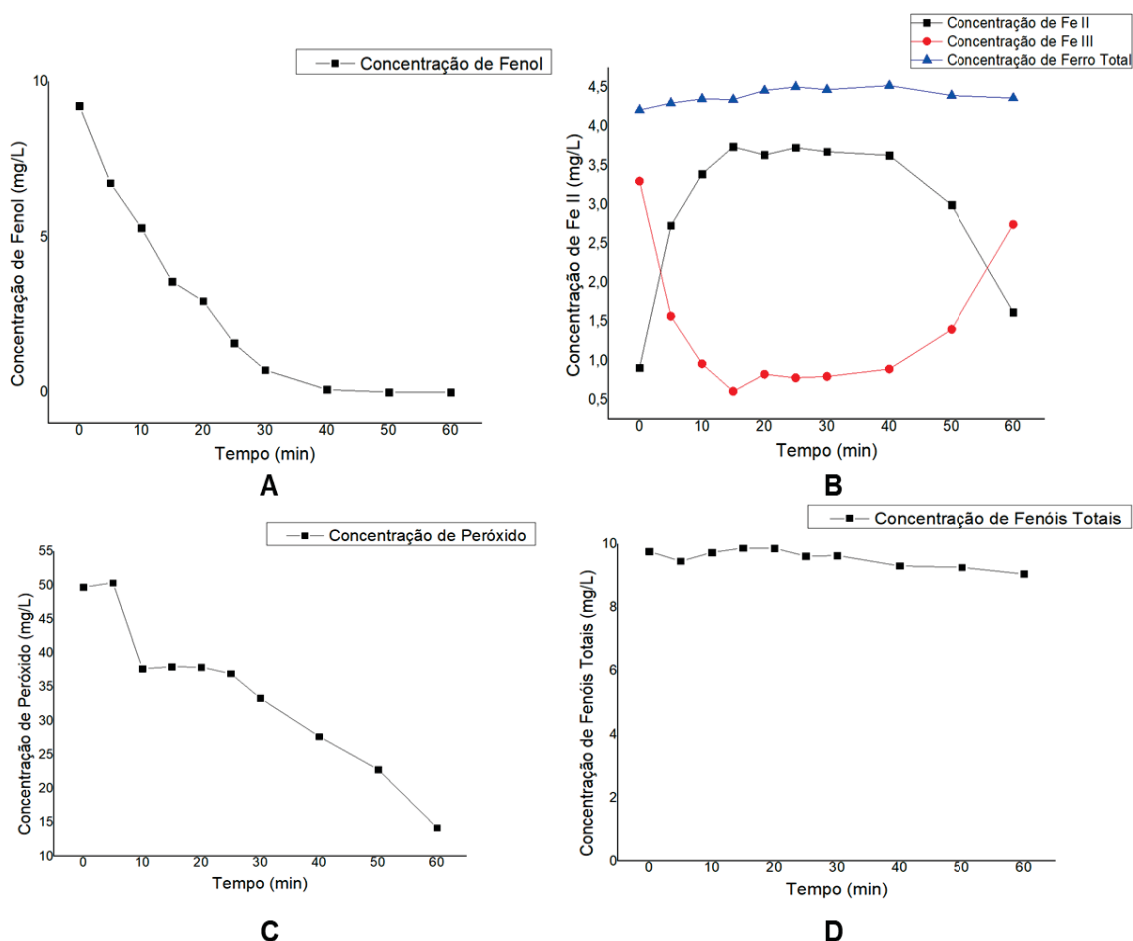
FIGURA 22. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} , Fe^{3+} E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E A CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO(III) COMPLEXADO COM CITRATO NA RAZÃO MOLAR (1:1) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (5 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L^{-1}).



Finalmente, a reação foto-Fenton foi avaliada na presença do complexo Fe (III)-oxalato, em pH 5,6 e nas mesmas concentrações que as reações anteriores. Nestas condições foi observada uma favorável degradação de fenol (Figura 23A), uma eficiente fotoredução das formas férricas (Figura 23B) e um elevado consumo de peróxido (Figura 23C). Como nos casos anteriores, a

degradação de formas fenólicas totais requer maiores tempos de reação (Figura 23D) e suplementação de peróxido de hidrogênio.

FIGURA 23. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (C) E CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO (III) COMPLEXADO COM OXALATO NA RAZÃO MOLAR (1:3) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO LUMINOSA (D). CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (5 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (50 mg L^{-1}).



Os resultados apresentados até o presente momento mostram a conveniência de se trabalhar com formas complexadas de ferro, basicamente em razão da complexação permitir tratamentos em valores de pH próximos à neutralidade e a utilização de processos assistidos por radiação visível.

Como observado por CHEN e BROWNE (2018), a fotoredução é favorecida para complexos Fe (III)-carboxilato (citrato e oxalato), o que também favorece a formação de Fe II e, conseqüentemente, a ocorrência de reações Fenton tradicionais.

Para continuidade do trabalho, reações foto-Fenton assistidas por radiação solar foram aplicadas na presença de formas complexadas de ferro, utilizando-se um reator *raceway pond* em escala de bancada.

5.3. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO EM REATOR RACEWAY POND

Como comentado anteriormente, reatores do tipo *raceway pond* viabilizam tratamentos assistidos por radiação solar, o que tem permitido excelentes resultados em estudos de degradação envolvendo poluentes emergentes em efluentes de estação de tratamento de esgoto.

Neste trabalho foi elaborado um reator de bancada de 10 L de capacidade, para aplicação de processos Fenton solares envolvendo o uso de complexos Fe(III)-citrato e Fe(III)-oxalato. Como substrato padrão foi utilizado fenol, em concentração de 10,0 mg L⁻¹.

Os estudos envolvendo radiação solar foram realizados em um dia ensolarado, no horário entre 11 e 13 h, período em que a radiação UVA variou de 1,24 a 1,53 mW/cm², permanecendo por mais tempo em 1,30 mW/cm². Já a radiação UVC variou de 0,31 a 0,40 mW/cm².

Inicialmente, as reações envolvendo complexo Fe:citrato foram realizados na proporção 1:1, utilizando-se 15,0 mg L⁻¹ de ferro (III) e 200,0 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, em pH 5,30. Nestas condições (Figura 24), a degradação de fenol se processa rapidamente, o que permitiu a remoção praticamente completa em tratamentos de 5 min, sem se observar a formação dos clássicos produtos polihidroxilados.

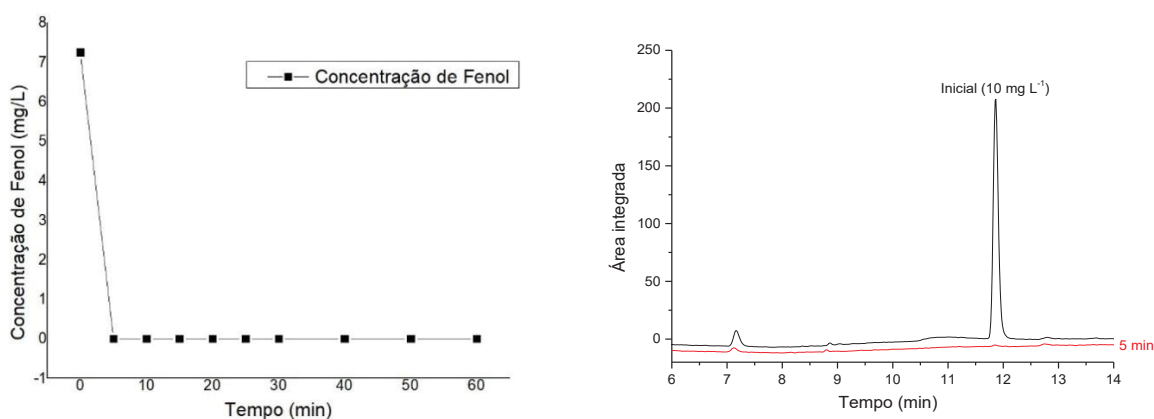
Como observado na Figura 24B, o Fe(III)-citrato foi rapidamente fotoreduzido a íon Fe²⁺, o que favorece a ocorrência de processos Fenton. Entretanto, observa-se que a concentração de ferro total diminui progressivamente (Figura 24 B), o que sugere a precipitação de Fe III, provavelmente em decorrência da degradação concomitante do ligante (JULIÁ, 2020). Esta conjectura é reforçada pelo surgimento de uma coloração alaranjada

nos primeiros 20-30 min de tratamento, coloração esta que não foi removida durante o tratamento.

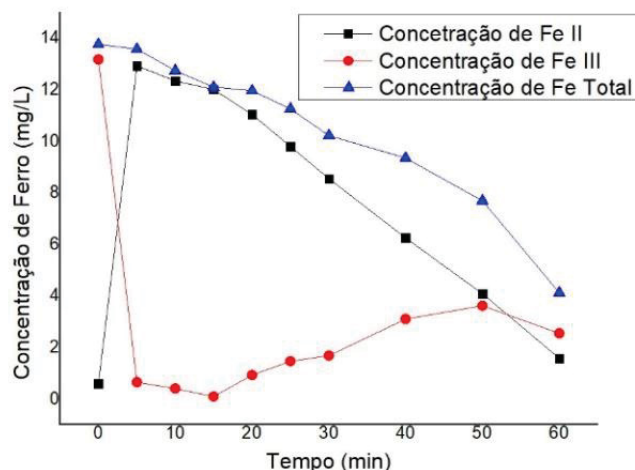
Em geral, a presença de um ligante favorece a formação de espécies férricas solúveis, mesmo em pHs próximos à neutralidade. Neste contexto, destaca o uso de ligantes carboxilados, que apresentam elevado rendimento quântico no processo de fotoredução de Fe III. Em função deste fato, a concentração de ligante deve ser suficientemente alta para favorecer a complexação, mas não ao ponto de agir como sequestrante de radicais (GOMES JUNIOR *et al.*, 2018).

Em função desta constatação, novos ensaios foram realizados nas mesmas condições do estudo anterior, porém utilizando-se uma proporção Fe:citrato 1:50. Nestas condições (Figura 25), a degradação de fenol se processa mais lentamente do que nos ensaios relatados anteriormente, o que permitiu remoções da ordem de 70% em tratamentos de 60 min. Como evidenciado na evolução do perfil cromatográfico apresentada na Figura 25B, somente foi observada a presença de um subproduto de degradação, sendo compatível com resorcinol.

FIGURA 24. DEGRADAÇÃO DE FENOL E MODIFICAÇÃO DO PERFIL CROMATOGRÁFICO (A) E VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO (II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO(III) COMPLEXADO COM CITRATO NA RAZÃO MOLAR (1:1) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR. CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (15 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (200 mg L^{-1}).



A



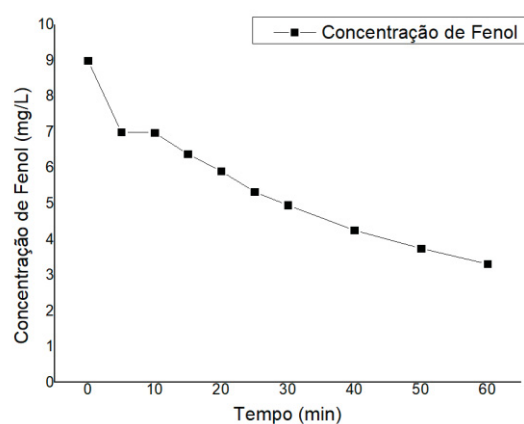
B

Como observado na (Figura 25C), o Fe(III)-citrato foi rapidamente fotoreduzido a íon Fe^{2+} , permanecendo em concentrações da ordem de 12 mg L^{-1} até o final do processo. A elevada concentração de Fe^{2+} poderia ter favorecido a decomposição do peróxido, a formação de radical hidroxila e capacidade oxidativa do sistema. Entretanto, observa-se que o peróxido foi rapidamente consumido (Figura 25D), principalmente nos primeiros 15 min de reação. Trata-se de uma observação relevante, que sugere a necessidade de adições consecutivas de peróxido, de maneira a manter ativo o ciclo catalítico que propicia a degradação.

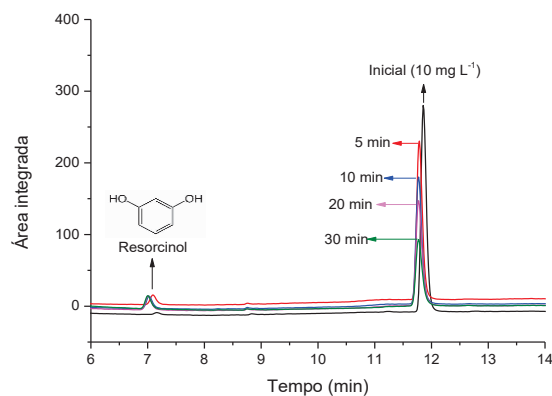
A menor capacidade de degradação deste sistema solar fica evidente nos resultados apresentados na (Figura 25E), que mostra uma degradação pouco eficiente das formas fenólicas totais.

FIGURA 25. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), EVOLUÇÃO DOS CROMATOGRAMAS (B), VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (C), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (D) E A CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FERRO(III)

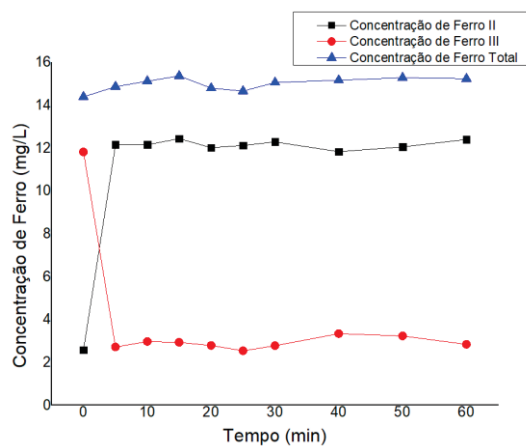
COMPLEXADO COM CITRATO NA RAZÃO MOLAR (1:50) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR (E). CONCENTRAÇÕES INICIAIS FENOL (10 mg L^{-1}), FERRO (15 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (200 mg L^{-1}).



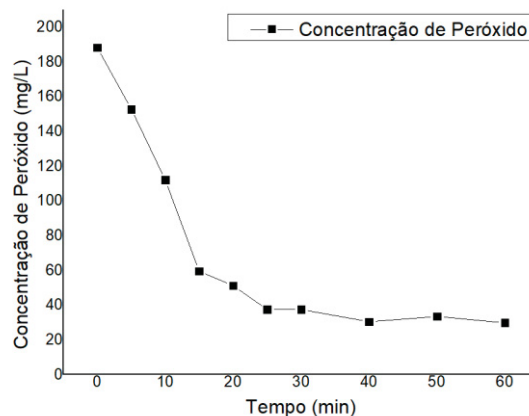
A



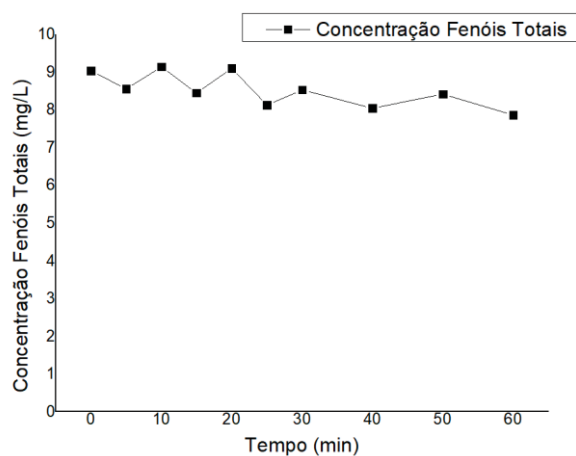
B



C



D



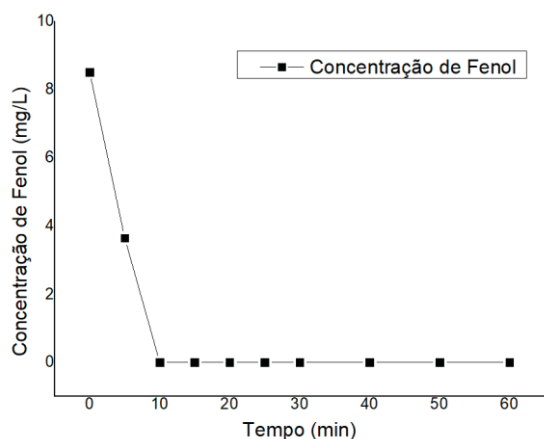
E

Finalmente, foi avaliada a degradação do substrato modelo por processos foto-Fenton assistidos por radiação solar e mediados por complexos Fe(III)-

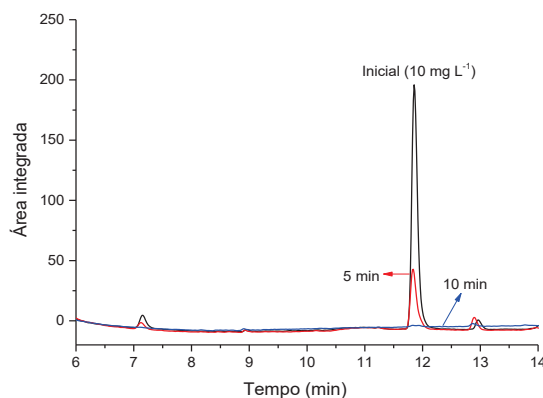
oxalato. Os estudos envolveram o uso de Fe:oxalato na proporção 1:50, pH 5,63, 15,00 mg L⁻¹ de ferro (III) e 200,0 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio.

Nestas condições a degradação de fenol se processa rapidamente, o que permite remoções praticamente completas em tratamentos de cerca de 10 min (Figura 26A). Embora a evolução da cor sugira a formação de espécies polifenólicas (Figuras 26 C e D), subprodutos de degradação não foram observados nas condições da análise cromatográfica (Figura 26 B).

FIGURA 26. DEGRADAÇÃO DE FENOL (A), EVOLUÇÃO DOS CROMATOGRAMAS (B) E EVOLUÇÃO DAS CORES (C-D) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE FE(III) COMPLEXADO COM OXALATO NA RAZÃO MOLAR DE (1:50) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR. CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FENOL (10 mg L⁻¹).



A



B



C



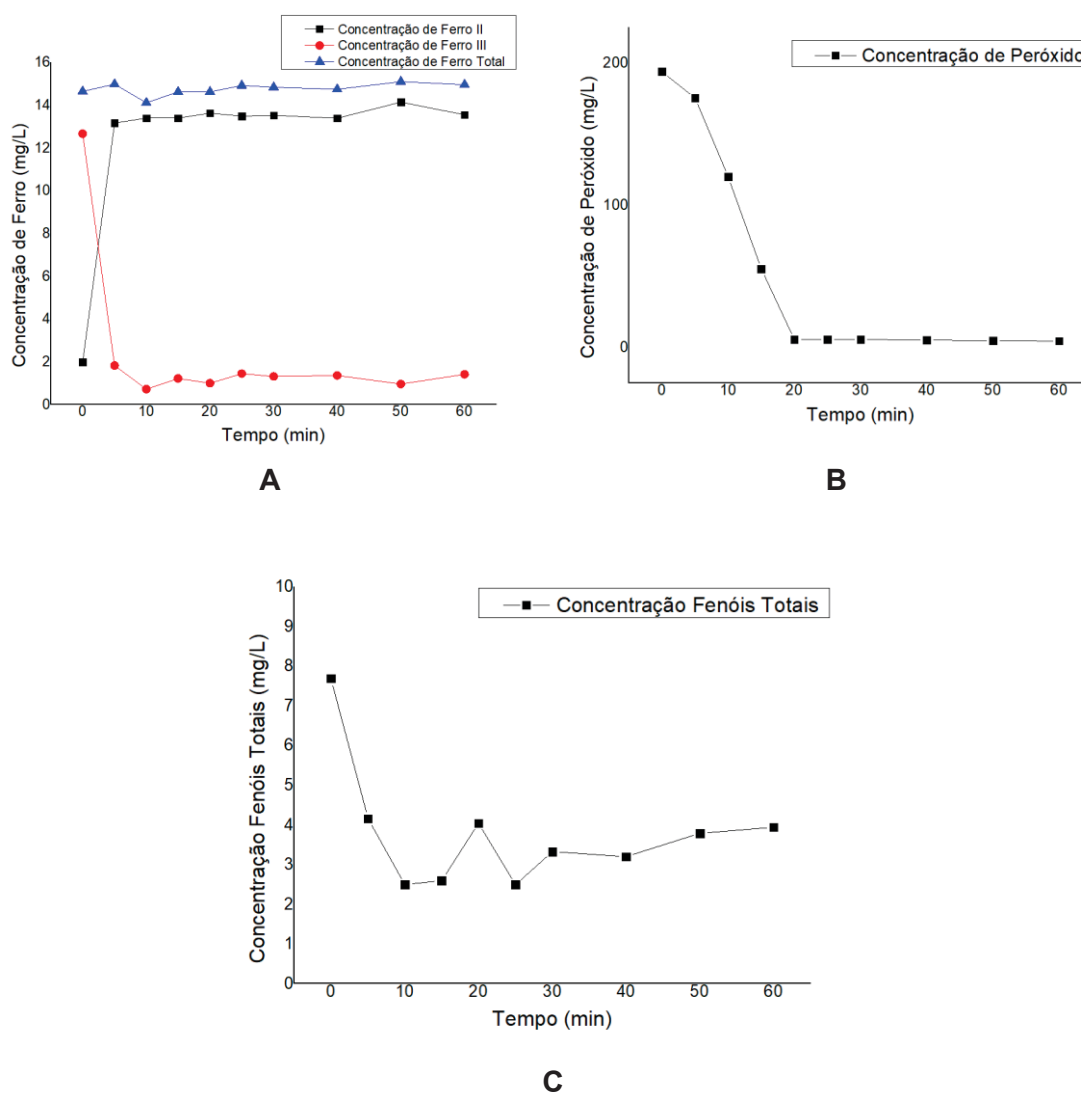
D

A fotoredução do Fe(III) se processou rapidamente (Figura 27 A), o que permitiu a permanência de formas solúveis de ferro durante todo o processo, em

concentrações superiores a 12 mg L^{-1} . O peróxido de hidrogênio também foi rapidamente consumido (Figura 27 B), observando-se um consumo total em aproximadamente 20 minutos de reação.

A concentração de formas fenólicas totais decaiu nos primeiros 10 min, mantendo uma concentração residual da ordem de 4 mg L^{-1} até o final do processo, provavelmente em decorrência da falta de peróxido.

FIGURA 27. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO(II), FERRO(III) E FERRO TOTAL (A), CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (B) E A CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS (C) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS FOTO-FENTON DE Fe(III) COMPLEXADO COM OXALATO NA RAZÃO MOLAR (1:50) NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO SOLAR. CONCENTRAÇÕES INICIAIS, FERRO (15 mg L^{-1}) e PERÓXIDO DE HIDROGENIO (200 mg L^{-1}).



Os resultados aqui apresentados confirmam a viabilidade dos processos foto-Fenton em condições próximas à neutralidade, recorrendo-se ao uso de formas complexadas de ferro. Neste contexto, tanto citrato como oxalato permitem uma eficiente degradação de fenol, em processos assistidos por radiação solar aplicados em uma unidade de tratamento do tipo *Raceway Pond*. Observa-se, entretanto, que a eficiência do processo, assim como a sua extensão até completa degradação dos subprodutos, depende largamente da relação $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ e, particularmente, da razão $\text{Fe}:\text{complexante}$.

6. CONCLUSÕES

Nos estudos preliminares, realizados em escala de bancada e envolvendo o uso de radiação artificial, foi demonstrada a elevada eficiência de degradação dos processos Fenton, particularmente aqueles catalisados por formas ferrosas e aplicados em meio ácido ($\text{pH} \approx 3$). Nestes estudos também ficou evidente a elevada eficiência do processo nos primeiros minutos da reação, por conta da elevada concentração de formas ferrosas em solução, assim como o significativo desfavorecimento da cinética do processo a partir de 5 -10 min, em função do acúmulo de íons férricos, de menor atividade catalítica.

Com base nestas observações foi proposto o uso de processos foto-Fenton, assistidos por radiação solar e mediados por formas complexadas de Fe III, utilizando-se um reator *raceway pond* em escala de bancada (10 L). O uso de complexos Fe-citrato e Fe-oxalato viabilizou a aplicação de processos foto-Fenton em pH próximo à neutralidade, com resultados que demonstram a eficiente fotoredução dos complexos férricos e a ocorrência de processos Fenton que permitem eficiente degradação do composto modelo (fenol). Os resultados também mostram a estreita relação existente entre a eficiência de degradação e a razão $\text{Fe}:\text{complexante}$, o que deve ser investigado de forma mais aprofundada.

Este conjunto de resultados sugere uma excelente potencialidade do processo e do reator para aplicações em grande escala, o que, pelo menos em princípio, sugere viabilidade no tratamento de resíduos aquosos contendo poluentes emergentes (ex. efluente de estação de tratamento de esgoto).

7. PERSPECTIVAS

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, estima-se necessário aprofundar os estudos acerca do efeito do pH e da razão Fe:complexante na eficiência de degradação do processo.

Adicionalmente, é compromisso formal da nossa parte avaliar a degradação de uma mistura de poluentes emergentes em solução aquosa, dando-se destaque a estrogênios e antibióticos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215-234, 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, 24/07/2017**. Guia para validação de métodos analíticos - Julho, 2017.

ARAUJO, F. V. F. et al. Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 605–616, 2011.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

BAUTISTA, P. et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 10, p. 1323–1338, out. 2008.

BARB, W. G. et al. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.— The ferric ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 591–616, 1951.

BOUGHELOUM, C.; MESSALHI, A. Photocatalytic Degradation of Benzene Derivatives on TiO₂ Catalyst. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1055–1058, 2009.

CABRERA-REINA, A ; MIRALLES-CUEVAS, S ; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. ; SALAZAR, R. Application of solar photo-Fenton in raceway pond reactors: A review. **The Science of the total environment**, 800, 149653-149653 (2021).

CALVERT, J. G.; PITTS, J. N. **Photochemistry**. New York: Wiley, 1966.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, **Applied Catalysis B: Environmental**, Volume 209, 2017, Pages 358-371.

CHEN, J.; BROWNE, W. R., Photochemistry of iron complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, V. 374, 2018, p. 15-35.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: **A review. Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

DE LA CRUZ, N. ; GIMÉNEZ, J. ; ESPLUGAS, S. ; GRANDJEAN, D. ; DE ALENCASTRO, L.F. ; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water research (Oxford)**, 2012, Vol.46 (6), p.1947-1957

DOUMIC, L.I.; SOARES, P.A.; M.A. AYUDE, M.A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing waste water. **Chemistry Engineering Journal**, 277 (2015), pp. 86-96.

ESPLUGAS, S. et al. ref 4: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FOLIN, O.; CIOCALTEAU, V. On tyrosine and tryptophan determination in proteins. **Journal of Biology and Chemistry**, v.73, p. 424 - 427, 1927.

FORTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 207–215, 2016.

GILBERT B.; MANGIANTE D. M.; SCHALLER R. D.; ZARZYCKI P.; AND BANFIELD J. F. **ACS Earth and Space Chemistry** 2017 1 (5), p. 270-276.

GOMES JÚNIOR, O.; SILVA, V. M.; MACHADO, A. E.H.; SIRTORI, C.; LEMOS, C.R.; FREITAS, A. M.; TROVÓ, A. G. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of environmental management**, 2018, Vol.213, p.20-26.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 1934.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p.149–153, 2015.

HUANG, D. et al. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017.

JULIÁ, F. Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) Photochemistry at 3d-Meta Complexes: An Emerging Tool for Sustainable Organic Synthesis. **ChemCatChem** 2022, 14.

KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBICO, Y. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**. 2006, Vol.180 (1), p.38-45.

KOCOT, P.; KAROCKI, A.; STASICKA, Z. Photochemistry of the Fe(III)-EDTA complexes A mechanistic study J. Photochem. **Photobiol. A**, 179 (2006), pp. 176-183.

KLAMERTH, N. et al. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 241–246, 2011.

KLAMERTH, N. ; RIZZO, L. ; MALATO, S. ; MALDONADO, MANUEL I. ; AGÜERA, A. ; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water research (Oxford)**, 2010, Vol.44 (2), p.545-554

LI, J. ; MAILHOT, G. ; WU, F. ; DENG, N. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation J. **Photochem. Photobiol. A**, 212 (2010), pp. 1-7.

MANIAKOVA, G.; SALMERÓN, I.; POLO-LÓPEZ, M. I.; OLLER, I.; RIZZO, L.; MALATO, S. Simultaneous removal of contaminants of emerging concern and pathogens from urban wastewater by homogeneous solar driven advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, 766, 144320 (2021).

MANIAKOVA, G ; KOWALSKA, K ; MURGOLO, S ; MASCOLO, G ; LIBRALATO, G ; LOFRANO, G ; SACCO, O ; GUIDA, M ; RIZZO, L. Comparison between heterogeneous and homogeneous solar driven advanced oxidation processes for urban waste water treatment: Pharmaceuticals removal and toxicity. **Separation and purification technology**, 236, 116249 (2020).

MEDALIA, A. I.; KOLTHOFF, I. M. Redox Recipes. I. Reaction between Ferrous Iron and Peroxides, General Considerations. **Journal of Polymer Science**, v. IV, p. 377–398, 1949.

MEJRI, A.; SORIANO-MOLINA, P.; MIRALLES-CUEVAS, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Fe³⁺-NTA as iron source for solar photo-Fenton at neutral pH in racewaypond reactors. **The Science of the total environment**, 736, 139617-139617 (2020).

MIJANGOS, F.; VARONA, F.; VILLOTA, N. Changes in solution color during phenol oxidation by fenton reagent. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5538–5543, 2006.

MIRZAEI, E. et al. Optimization of total petroleum hydrocarbons removal from Mahshahr contaminated soil using magnetite nanoparticle catalyzed Fenton-like oxidation. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 4, p. 1–13, 2017.

NADDAFI, K.; MARTINEZ, S. S.; NABIZADEH, R.; YAGHMAEIAN, K.; SHAHTAHERI, S. J.; AMIRI, H. Chlorpyrifos remediation in agriculture runoff with homogeneous solar photo-Fenton reaction at near neutral pH: phytotoxicity assessment. **Water science and technology**, 2021, Vol.83 (1), p.212-222

NANSHENG, D.; FENG, W.; FAN, L.; MEI, X. Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions. **Chemosphere (Oxford)**, 1998, Vol.36 (15), p.3101-3112.

NIDHEESH, P. V; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p.1-15, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2- chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1–2, p. 1–13, 2010.

OU X.; QUAN, X.; CHEN S.; ZHANG, F.; ZHAO, Y. Photocatalytic reaction by Fe(III)-citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol. A**, 197 (2008), pp. 382-388.

PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate. **Proc. R. Soc. Lond. A** 220: 104–116, 1953.

PERALTA MUNIZ MOREIRA, R.; CABRERA REINA, A.; SORIANO MOLINA, P.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; LI PUMA, G. Computational fluid dynamics (CFD) modeling of removal of contaminants of Emerging concern in solar photo-Fenton raceway pond reactors. **Chemical Engineering journal**, 413, 127392(2021).

PEREIRA, J.H.O.S.; QUEIRÓS, D. B.; REIS, A. C.; NUNES, O.C.; BORGES, M.T.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferric carboxylate

complexes: Application to oxytetracycline degradation. **Chemical engineering journal** (Lausanne, Switzerland : 1996), 2014, Vol.253, p.217-228.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PINTO, I. S. X. et al. Nanostructured α -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B:Environmental**, v. 119–120, p. 175– 182, 2012.

POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the main advances in photoFenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p.53–69, 2015.

POZDNYAKOV, I.P., WU, F., MELNIKOV, A.A. *ET AL.* Photochemistry of iron(III)-lactic acid complex in aqueous solutions. **RussChem Bull** **62**, 1579–1585, 2013.

KOCOT, P.; KAROCKI, A.; STASICKA, Z. Photochemistry of the Fe(III)–EDTA complexes: A mechanistic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Volume 179, Issues 1–2, 1 April 2006, Pages 176–183.

RENTZEPIS P. M.; CHEN J.; ZHANG H.; and TOMOV I. V.; PETER M. Electron Transfer Mechanism and Photochemistry of Ferrioxalate Induced by Excitation in the Charge Transfer Band. **InorganicChemistry** **2008** 47 (6), 2024-2032.

RIVAS IBÁÑEZ, G.; BITTNER, M.; TOUŠOVÁ, Z.; CAMPOS-MAÑAS, M. C.; AGÜERA, A.; CASAS LÓPEZ, J. L.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; HILSCHEROVÁ, K. Does micropollutant removal by solar photo-Fenton reduce ecotoxicity in municipal waste water? A comprehensive study at pilot scale open reactors. **Journal of chemical technology and biotechnology**, 92 (8), 2114-2122 (2017).

ROMERO, A. et al. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 36–43, 2011.

SALGADO, P. et al. Fenton reaction driven by iron ligands. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 2096–2101, 2013.

SCHNEIDER, J. T. et al. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, p. 15723, 2020.

SCHNEIDER, J. T. Síntese de catalisadores da base de ZnO: Aplicação na reforma fotoeletrocatalítica de CO₂ e na degradação fotocatalítica de fenol. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Paraná, 2022.

SILVA, G. D.; MARSON E. O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; STARLING, M. C. V. M.; TROVÓ, A. G. Contrasting the performance of photo-Fenton at neutral pH in the presence of different organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity, **Process Safety and Environmental Protection**, Volume 147, 2021, Pages 798-807.

SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, 2007, Vol.191 (2), p.187-192.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1– 3, p. 1–16, 2011.

SORIANO-MOLINA, P ; MIRALLES-CUEVAS, S ; ESTEBAN GARCÍA, B ; PLAZA-BOLAÑOS, P ; SÁNCHEZ PÉREZ, J.A. Two strategies of solar photo-Fenton at neutral pH for the simultaneous disinfection and removal of contaminants of emerging concern. Comparative assessment in raceway pond reactors. **Catalysis today**, 361, 17-23(2021).

STETS, S. et al. New insight into monitoring degradation products during the TiO₂- photocatalysis process by multivariate molecular spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6040–6046, 2017.

TAMBOSI, J. L. et al. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 8, p. 1426–1432, ago. 2006.

TROVO, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Diclofenac Abatement using Modified Solar Photo-Fenton Process with Ammonium Iron(III) Citrate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2011, Vol.22 (6), p.1033-1039

VON BERTALAN, J. Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoff peroxyds in Gegenwart von Eisenionen. **International journal of research in physical chemistry and chemical physics**, v. A95, p. 328–348, 1920.

WU, Y.; PASSANANTI, Y.; BRIGANTE, M.; DONG, W.; MAILHOT, G. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17β-estradiol degradation **J. Photochem. Photobiol. A**, 212 (2010), pp. 1-7.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUN, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 404–411, 2013.