

Descontaminação de Águas Residuais Contendo Poluentes Orgânicos: Uma Revisão

Decontamination of Wastewater Containing Organic Pollutants: A Review

Alveriana Tagarro Tomaz,^a Rosângela Cristina Barthus,^a Carla Regina Costa,^b Josimar Ribeiro^{a,*}

^a Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Eletroquímica (LPDE), Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

^b Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Departamento de Química, Unidade da Universidade, CEP 38064-200, Uberaba-MG, Brasil.

*E-mail: josimar.ribeiro@ufes.br

Recebido em: 21 de Março de 2022

Aceito em: 3 de Maio de 2022

Publicado online: 10 de Junho de 2022

Every day, tons of inadequately treated wastewater and industrial effluents are dumped into water bodies, resulting in contamination, changing their physical, chemical and biological characteristics and putting human and ecosystem health at risk. Several pollutants are detected in water bodies such as: dyes, drugs, trace metals, surfactants, polycyclic aromatic hydrocarbons, among others. In this context, it is important to investigate treatment methods that aim to mitigate the effects of pollution. This paper aims to present a review of treatment methods used to remove three classes of organic pollutants: dyes, pharmaceuticals and surfactants. When conducting research on these contaminants, it was observed that methods for removing dyes are the most studied, followed by pharmaceuticals and, finally, surfactants, for which a smaller number of publications is found. Among the methods used to remove these contaminants, the following will be presented in this work: adsorption, electrocoagulation, photoelectrocatalysis, electro-Fenton, anodic oxidation, ozonization and coagulation. Adsorption, coagulation and electrocoagulation are methods that promote the removal of contaminants, that is, these methods lead to separation of contaminants from the medium, instead of leading to their mineralization (total degradation). On the other hand, photoelectrocatalysis, electro-Fenton, anodic oxidation and ozonization have the characteristic of promoting partial or total degradation of pollutants.

Keywords: Wastewater; dye; surfactant; adsorption; electrocoagulation; photoelectrocatalysis.

1. Introdução

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), toneladas de esgoto tratado de forma inadequada e efluentes industriais e agrícolas são despejados todos os dias nos corpos d'água do mundo, resultando em sua contaminação por organismos patogênicos, metais traço e produtos químicos potencialmente tóxicos, além de causar alterações na acidez, temperatura e salinidade.¹ Uma vez contaminadas, as águas prejudicam os ecossistemas aquáticos, colocam em risco a saúde humana, reduzem a disponibilidade de água potável e de recursos hídricos próprios para outras finalidades, limitam a produtividade econômica e diminuem as oportunidades de desenvolvimento.¹ Alguns eventos de contaminação de águas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de eventos de contaminação de corpos hídricos

Evento	Local	Ano	Ref.
Presença de metal traço	Bacia Hidrográfica do córrego São Mateus, MG	2014	2
Produção anormal de espuma causada por detergente doméstico	Rio Iguaçú, PR	2006	3
Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	Complexo Estuarino de Paranaguá, PR	2017	4
Contaminação por esgoto industrial e outras fontes de poluição provenientes das áreas urbanas	Bacia Hidrográfica do córrego Limoeiro, SP	2014	5
Presença de corantes	Rio Santa Maria de Vitória, ES	2020	6
Presença de fármacos em quantidade suficiente para contribuir com a resistência bacteriana	48 dos 72 rios analisados em todo o mundo	2019	7

Métodos que visam mitigar ou eliminar os poluentes de águas podem ser classificados em: biológicos,^{8,9} químicos,¹⁰ físico-químicos,^{11,12} eletroquímicos^{13,14} e processos de oxidação avançada.^{15,16} A Tabela 2 apresenta exemplos de cada um desses métodos.

Tabela 2. Principais métodos utilizados na descontaminação de águas residuais

Métodos de tratamento de água	Exemplos de aplicação	Ref.
Métodos biológicos	Enzimas	8
	Micro-organismos	9
Métodos químicos	Ozonização	10
Métodos físico-químicos	Adsorção	11
	Coagulação/Floculação	12
Métodos eletroquímicos	Oxidação anódica	13
	Eletrocoagulação	14
Processos de oxidação avançada	Fotocatálise	15
	Reagente Fenton	16

No Brasil, o tratamento de esgoto é tradicionalmente realizado em tanque de aeração, seguido de decantação e finalizado pela desinfecção por ultravioleta (em pequenas cidades o uso de hipoclorito de sódio é bastante comum nesta etapa do tratamento).¹⁷⁻¹⁹ Porém, os efluentes industriais são bastante diversificados na sua composição química, podendo conter poluentes potencialmente tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento,²⁰ tornando necessário o estudo de métodos alternativos. Nesses efluentes, os contaminantes frequentemente presentes são: corantes, fármacos e surfactantes.²¹⁻²³

Nesse contexto, este artigo tem como objetivo apresentar uma revisão sobre métodos descritos na literatura para descontaminação de águas residuais contaminadas com corantes, fármacos ou surfactantes. Os métodos de tratamento abordados neste trabalho serão: adsorção, eletrocoagulação, fotoeletrocatalise, eletro-Fenton, oxidação anódica, ozonização e coagulação.

2. Corantes

Corantes e pigmentos são substâncias químicas intensamente coloridas obtidas a partir de fontes naturais ou de maneira sintética, empregadas de modo a colorir substratos diversos. Os pigmentos são particulados sólidos orgânicos ou inorgânicos que precisam de um composto adicional para serem incorporados aos substratos, uma vez que são insolúveis em água. Já os corantes são substâncias orgânicas solúveis em água, sendo comumente aplicados diretamente em vários substratos, como: tecidos, couro e papel.²⁴ Os corantes são utilizados em diversos setores industriais, como: indústria de cosméticos,²⁵ de tintas (incluindo tintas para impressão),^{26,27} de coloração de couros²⁸ e principalmente no setor têxtil.²⁹ A indústria têxtil é responsável por grande quantidade de efluentes altamente poluidores, com elevada carga orgânica. Do ponto de vista ambiental, a etapa de tingimento é a mais preocupante pela grande quantidade de resíduos que não se ligam às fibras, lançados em ambientes aquáticos.³⁰ Quando lançados em corpos hídricos sem o tratamento adequado, esses resíduos com coloração intensa, recalitrantes e potencialmente

tóxicos,³¹ alteram a coloração das águas, impedindo a penetração de luz, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade dos gases na água (principalmente do oxigênio).²¹

Cada país possui a sua legislação específica para poluição hídrica em relação à coloração. Na Itália e na China, por exemplo, é utilizado o método de taxa de diluição que consiste na diluição do efluente até não ser detectada coloração. Na Itália, a legislação prevê um número limite de diluição igual a 20, enquanto na China, esse número de diluições deve estar compreendido entre 50 e 100.³² Já no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução n° 357 de 2005 que para ser lançado em efluentes líquidos o material deve conter até 75 mg Pt L⁻¹ de cor verdadeira, para águas de classe 2, águas destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional.³³ Uma vez que corantes são materiais amplamente utilizados em diversas indústrias e conhecendo seus malefícios, é evidente a necessidade de se estudar processos eficazes para sua remoção do meio aquoso. Neste artigo, serão abordados três métodos de tratamento relatados na literatura: adsorção, eletrocoagulação e fotoeletrocatalise.

2.1. Adsorção

A adsorção é um método bastante aplicado para a remoção de corantes em água, tendo sido encontradas mais de 12 mil publicações só no ano de 2020 quando as palavras-chave “*adsorption e dye*” foram pesquisadas no sítio eletrônico: www.sciencedirect.com (veja a Figura S1 no material suplementar). A técnica de adsorção aplicada para fins ambientais consiste na transferência de massa de contaminantes (adsorbato) presentes em uma fase fluida para a superfície de um sólido (adsorvente), havendo uma tendência de acúmulo do contaminante sobre a superfície do sólido, permitindo a separação do contaminante do fluido que o contém, mas não resultando na sua degradação.³⁴

O processo de adsorção em sólidos envolve 4 etapas. A primeira etapa consiste no contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente. Na etapa seguinte ocorre a adsorção no sítio da superfície externa. Posteriormente, há a difusão das moléculas do adsorbato

nos poros e por último, acontece a adsorção das moléculas de adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna do adsorvente.³⁵ A capacidade de adsorção de um adsorvente depende de sua natureza, assim como da natureza do adsorbato e das condições do processo.³⁶ As características do adsorvente que influenciam no processo de adsorção são: área superficial, porosidade e presença de grupos funcionais que podem interagir com o adsorbato. Em relação às condições do processo, podem ser relevantes: o pH do meio, a velocidade de agitação, o tempo de contato e a concentração do adsorbato.³⁴ O carvão ativado é o material mais utilizado como adsorvente em indústrias geradoras de efluentes,³⁷ entretanto existem pesquisas que exploram outros materiais como: nanopartículas produzidas a partir de folhas de coco³⁸ e pó de vagens de folhas de louro (do inglês, *bayleaf capertree pods powder*).³⁹ A seguir são apresentados processos de adsorção tendo corantes como adsorbatos e diferentes materiais adsorventes.

Wang e colaboradores realizaram um estudo com respeito a adsorção de corantes em carvão ativado preparado a partir de carboximetilcelulose.⁴⁰ Nesse trabalho, isotermas de adsorção foram obtidas para encontrar a capacidade máxima adsorptiva (Q_e), sendo que o modelo de adsorção de dupla camada foi usado para otimizar as condições de adsorção dos corantes: Vermelho Congo, Violeta de Metila e Vermelho Allura. Além disso, o pH da solução e a concentração de cada corante utilizado também foram variados. A maior Q_e encontrada foi de 1779,5 mg g⁻¹ para o Vermelho Congo a 25 °C e pH 6. Outro estudo empregando o carvão ativado foi realizado por Souza e

colaboradores e tinha como foco a adsorção dos corantes básicos: Azul Básico 26, Verde Básico 1, Amarelo Básico 2 e Vermelho Básico 1.⁴¹ Nesse estudo, todos os experimentos foram realizados com soluções aquosas dos corantes na concentração inicial (C_0) de 250 mg L⁻¹, pH 5,8 e a 30 °C por 24 h. O processo de adsorção promoveu a remoção de 100% do Verde Básico 1 e do Amarelo Básico 2,91% do Azul Básico 26 e 87% do Vermelho Básico 1.

Além do carvão ativado, outros materiais adsorventes foram investigados para a adsorção de corantes. Em 2020, Esa e Sapawe publicaram sobre a remoção de Azul de Metileno usando nanopartículas produzidas a partir de folhas de coco. A remoção do corante pelo adsorvente produzido foi analisada com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se 91,5% de remoção em pH 7 após 1 h a 30 °C.³⁸ Hanafy também estudou a remoção do Azul de Metileno, porém utilizando pó de vagens de folhas de louro. Esses experimentos foram realizados variando a temperatura e a concentração do Azul de Metileno e a Q_e (275,4 mg g⁻¹) foi encontrada na temperatura de 55 °C, a mais alta testada.³⁹ Hizal e colaboradores estudaram a eficiência de adsorção de poli(éter-éter cetona) sulfonado para remoção de corantes orgânicos catiônicos, buscando produzir um adsorvente de baixo custo.⁴² Nesse estudo, a Q_e para o Azul de Metileno foi de 98,04 mg g⁻¹. Além disso, esse estudo mostrou que o material adsorvente pode ser utilizado em mais de um ciclo com uma pequena diferença na eficiência. Mais detalhes dos trabalhos citados podem ser encontrados na Tabela 3.

A partir desses dados é possível concluir que a adsorção é um método muito pesquisado com a finalidade de retirar

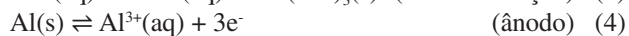
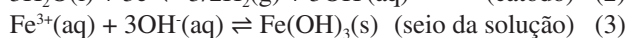
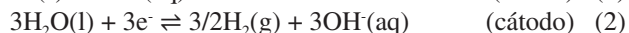
Tabela 3. Dados relacionados à adsorção de corantes (CA = Carvão Ativado)

Corante	Adsorvente	C_0 (mg L ⁻¹)	Condições experimentais	Remoção de cor (%)	Q_e (mg g ⁻¹)	Ref.
Azul de Metileno	Nanopartículas produzidas a partir de folhas de coco	-	pH 7, 30 °C, 1 h	91	31	38
Azul de Metileno <i>right Blue</i>	Pó de vagens de folhas de louro	-	55 °C	-	275,4	39
Violeta de Metila		100-800	100 mL de solução corante, 10 mg de adsorvente, pH 6, 25 °C, 12 h	-	1351,4	
Vermelho Congo	CA produzido a partir de carboximetilcelulose	100-800	100 mL de solução corante, 10 mg de adsorvente, pH 7, 45 °C	-	1779,5	40
Vermelho Allura		100-800		-	223,2	
Azul Básico 26	CA quimicamente com H ₃ PO ₄			91	76	
Verde Básico 1	CA por tratamento térmico	250	100 mL de solução corante, 0,3 g de adsorvente, pH 5,8, agitação 120 rpm, 30 °C, 24 h	100	83	41
Amarelo Básico 2	CA quimicamente com H ₃ PO ₄			87	73	
Vermelho Básico 1						
Azul de Metileno	Poli (éter-éter cetona) sulfonado	250	10 mL de solução de corante, 0,05 g de adsorvente, pH 3,5, 25 rpm, 25 °C, 40 min	-	98,04	42
Violeta Básico 16		700	10 mL de solução de corante, 0,05 g de adsorvente, pH 2,7, 25 rpm, 25 °C, 20 min	-	181,8	

corantes do meio aquoso, mostrando-se eficiente para a remoção de uma ampla gama de corantes. Apesar disso, este método apenas transfere o corante da fase líquida para a fase sólida, além de necessitar, em muitos casos, de um elevado tempo de reação para promover uma remoção eficiente do corante.

2.2. Eletrocoagulação

Os métodos de tratamento biológico são mais sustentáveis quando comparados aos métodos físico-químicos,⁴³ mas não apresentam um bom desempenho, uma vez que alguns corantes e outros componentes do processo de tingimento podem ser potencialmente tóxicos ou resistentes à degradação biológica.⁴⁴ Desta forma, métodos eletroquímicos podem substituir ou serem associados aos biológicos. A eletrocoagulação foi um dos métodos selecionados para esta revisão por vir se destacando para o tratamento das águas residuais contaminadas com corantes por combinar as vantagens e funções da coagulação convencional, com as da floculação e do tratamento eletroquímico.⁴⁵ O processo de eletrocoagulação é semelhante ao processo de coagulação, exceto pelo fato do coagulante ser gerado eletroquimicamente por meio da oxidação do material anódico. Quando se utiliza ferro como material anódico, a aplicação de uma diferença de potencial promoverá sua oxidação (Eq. 1). No cátodo, ocorrerá a reação de desprendimento de hidrogênio, além da formação de hidróxido (Eq. 2), que resultará no aumento do pH no seio da solução e consequente precipitação do hidróxido de ferro (Eq. 3), o qual levará a desestabilização das partículas contaminantes em suspensão.^{46,47} Nesse processo, os íons férricos gerados se agregam aos colóides resultando no aumento do tamanho das partículas que posteriormente sedimentam na forma de hidróxido.⁴⁷ Outro material anódico bastante utilizado é o alumínio em um processo análogo ao do ferro (Eqs. 4,2,5).⁴⁷



O material anódico tem influência direta sobre o desempenho do processo de eletrocoagulação para a remoção de um poluente.⁴⁷ Kalivel e colaboradores fizeram um estudo comparativo entre os ânodos de alumínio e cobre para remoção do corante *Yellow 10gw* por eletrocoagulação.⁴⁸ Nesse estudo, o alumínio apresentou melhor desempenho quando comparado ao cobre, promovendo a remoção de 99,53% da cor após 5 min de eletrólise à densidade de corrente de 60 A m⁻², pH 7,5 e na presença de NaCl 1 g L⁻¹. Para o cobre, o melhor resultado foi obtido em pH 7,5 no tempo de 15 min, utilizando a mesma densidade de corrente e a mesma concentração de NaCl, resultando em

uma remoção de 97,48% da coloração. As equações 6, 7 e 8 representam as reações químicas que ocorrem quando se utiliza o ânodo de cobre.



Moneer e colaboradores também aplicaram o eletrodo de alumínio para a remoção de Vermelho 35 e Amarelo Dispersivo 56 por eletrocoagulação.¹⁴ Nesse estudo, foram otimizados os parâmetros: pH, densidade de corrente e concentração inicial, sendo que o pH foi variado entre 2 e 11, a densidade de corrente de 43,4 a 104,2 A m⁻² e a concentração de corante de 10 a 150 mg L⁻¹. As condições ótimas para ambos os corantes foram obtidas em pH 8 e densidade de corrente de 43,4 A m⁻². Nessa condição, a remoção de cor foi de 90,87% quando se partiu de 70 mg L⁻¹ de Vermelho 35 e o gasto de energia foi de 15,82 kWh kg⁻¹, enquanto, partindo-se de 50 mg L⁻¹ de Amarelo Dispersivo 56, obtiveram-se 93,60% de remoção de cor com gasto de energia de 20,02 kWh kg⁻¹. A remoção do corante Azul Índigo também foi estudada utilizando eletrocoagulação por Hendaoui e colaboradores, em um sistema em fluxo contínuo.⁴⁹ Para uma concentração inicial de corante de 60 mg L⁻¹, a condição ótima encontrada foi em pH 7,5, fluxo de 2 L min⁻¹ e voltagem de 47 V, obtendo-se 94,01% de descoloração em 1 min.⁴⁹ A Tabela 4 sumariza outras informações dos trabalhos apresentados anteriormente e mostra que o método de eletrocoagulação é eficaz para a remoção de cor (acima de 90%), sendo o melhor resultado obtido por Kalivel para o corante *Yellow 10gw* com ânodo de alumínio.⁴⁸

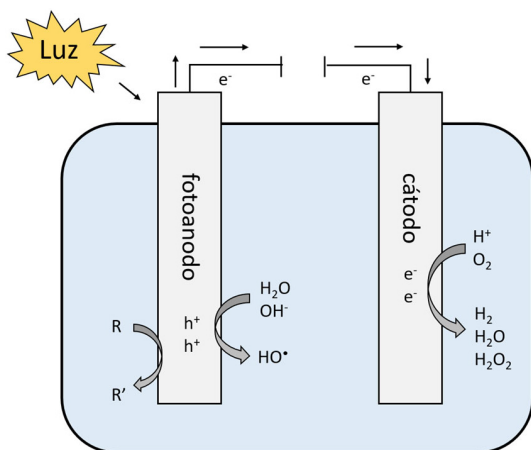
2.3. Fotoeletrocatalise

A fotocatalise é um método econômico, extensivamente estudado para a conversão direta de energia solar em energia química, que emprega um semicondutor fotoativo e exhibe potencial para resolver problemas ambientais e energéticos.⁵⁰⁻⁵² Quando um fotocatalisador do tipo semicondutor é irradiado, se a energia do fóton incidente for maior que o *bandgap* do semicondutor, os elétrons da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução, produzindo pares elétrons/lacunas (e⁻/h⁺). As lacunas têm elevada capacidade oxidante e podem migrar para a superfície para reagir diretamente com compostos orgânicos ou reagir com H₂O/OH⁻, formando radicais hidroxilas (HO[•]). Além disso, os elétrons podem reagir com o oxigênio dissolvido e formar espécies reativas de oxigênio. Na ausência de um receptor de elétrons, pares e⁻/h⁺ fotogerados também podem se recombinar e liberar energia na forma de calor, diminuindo a eficiência quântica.⁵³ Assim, o emprego de um material fotoativo como ânodo permite que a aplicação de um potencial ou corrente impeça a ocorrência da recombinação

Tabela 4. Dados relacionados a eletrocoagulação de corantes

Corante	Eletrodo	C ₀ (mg L ⁻¹)	Condições experimentais	Densidade de corrente (A m ⁻²)	Remoção de cor (%)	Ref.
Vermelho 35	Alumínio (9 folhas)	70	pH 8, 25 °C, 1 L de solução de corante, 750 rpm	43,4	90,87	14
Amarelo Dispersivo 56		50			93,60	
Yellow 10gw	Alumínio (28,6 cm ²)	175	pH 7,5 NaCl 1 g L ⁻¹ , 25 °C, 250 mL de solução de corante, 5 min	60,0	99,53	48
	Cobre (28,6 cm ²)				97,48	
Azul Índigo	Ferro (2,88 cm ²)	60	pH 7,5 vazão de 2 L min ⁻¹ , 47 V, 1 min	50,0	94,01	49

e⁻ e h⁺ fotogerados.^{54,55} Esse processo que emprega a fotocatalise combinado com a eletroquímica é chamado fotoeletrocatalise. Nos últimos 20 anos, observou-se um aumento do número de publicações quando as palavras *photoelectrocatalysis dye* foram pesquisadas no sítio eletrônico www.sciencedirect.com (veja a Figura S2 no material suplementar), indicando que a técnica tem sido bastante aplicada para a degradação de corantes. O mecanismo de degradação de compostos orgânicos por fotoeletrocatalise é ilustrado na Figura 1.

**Figura 1.** Esquemática geral da fotoeletrocatalise.

Diversos materiais podem ser utilizados como fotoanodo, dentre eles, o TiO₂ que apresenta baixa solubilidade em água, resistência química e fotoquímica à corrosão, baixo custo e disponibilidade.⁵⁶ Diversos autores relatam a utilização do Ti/TiO₂ como fotoanodo.⁵⁴⁻⁵⁶ Por exemplo, Cervantes e colaboradores,⁵⁷ realizaram a degradação fotoeletrocatalítica de misturas dos azocorantes sintéticos: Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5, Vermelho Reativo RB 133, com o objetivo de avaliar os fatores que afetam a remoção de cor e, assim, otimizar o processo. A velocidade de agitação da solução foi um fator operacional importante que influenciou a eficiência fotoeletrocatalítica de degradação dos corantes estudados. Os melhores resultados foram obtidos a pH 3,35, 30 °C e

7800 rpm.⁵⁷ Ferraz e colaboradores também utilizaram o mesmo eletrodo para a remoção dos corantes: Vermelho Disperso 1, Vermelho Disperso 13, Laranja Disperso 1, presentes em uma amostra aquosa contendo íons cloretos. Eles observaram uma descoloração rápida e diminuição do carbono orgânico total (COT) entre 87 e 97%.⁵⁸ Suhadolnik e colaboradores também empregaram o eletrodo de Ti/TiO₂ no estudo da remoção de Vermelho Reativo 106, conseguindo descolorir 100% da solução a 500 mg L⁻¹ após 6 h.⁵⁹ Tan e colaboradores inovaram na preparação do fotoanodo de Ti/TiO₂,⁶⁰ pois o substrato de Ti foi inicialmente oxidado com H₂O₂, em seguida submerso em uma solução de TiCl₃ a quente e posteriormente calcinado. Após o preparo, esse fotoanodo foi utilizado para degradar Rodamina B, sendo que a densidade de fotocorrente gerada atingiu 1,2 mA cm⁻². Neste trabalho, a remoção da cor de uma solução de Rodamina B na concentração de 5 mg L⁻¹ foi de 53% após 2 h de fotoeletrocatalise a 0,8 V utilizando uma lâmpada de xenônio de 500 W. Ademais, Bessegato e colaboradores,⁶¹ utilizando nanotubos de TiO₂ como fotoanodo para a degradação fotoeletrocatalítica do corante Amarelo Ácido 1 100 mg L⁻¹, obtiveram 100% de descoloração e 90% de remoção de COT após 2 h nas condições de 0,01 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, pH 3, lâmpada UV 36 W.

Espinola-Portilla e colaboradores optaram por um sistema com o fotoanodo constituído por TiO₂ nanoparticulado depositado sobre diamante dopado com boro (DDB/TiO₂) para degradar o corante Azul Ácido 80.⁶² O estudo mostrou que a fotoeletrocatalise excedeu a eficiência da oxidação anódica utilizando tanto BDD quanto BDD/TiO₂, sendo que os melhores resultados para a fotoeletrocatalise foram obtidos utilizando o eletrodo de BDD, com uma densidade de corrente de 22,5 mA cm⁻² e tempo de 60 min, removendo 96% do corante na concentração inicial de 50 mg L⁻¹. Além do TiO₂, o WO₃ também pode ser usado como semicondutor nos processos de fotoeletrocatalise. Para a remoção do corante Vermelho Reativo 120, Martins e colaboradores utilizaram um reator em fluxo que possuía como fotoanodo uma membrana constituída por uma malha de aço com WO₃ eletrodepositado.⁶³ Uma solução do corante

Vermelho Reativo 120 de concentração 1×10^{-5} mmol L⁻¹ foi fotoeletrodegradada na presença de 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como eletrólito suporte, na temperatura de 20 °C e potencial de +1,00 V vs Ag/AgCl. Nesse estudo, o fluxo de solução na célula foi variado de 100 a 230 mL min⁻¹. O melhor resultado foi obtido com o fluxo de 160 mL min⁻¹, sendo o corante completamente removido da solução após 150 min em pH 4. Cerrón-Calle e colaboradores estudaram a utilização de nanocompósito de camadas de nanobastões de ZnO contendo prata eletrodepositada para degradar o corante Alaranjado de Metila. Os resultados desse trabalho mostraram que a fotocatalise possibilitou a remoção de cor de apenas 8% após 1 h de experimento utilizando uma lâmpada UV de 300 W, enquanto a fotoeletrocatalise promoveu a remoção de 98% da cor nas mesmas condições aplicando um potencial de -0,8 V vs Ag/AgCl.⁶⁴

Fotoanodos de titânio dopado com rutênio têm apresentado bom desempenho para a degradação de corantes. García-Ramírez e colaboradores⁶⁵ observaram que a atividade fotocatalítica do TiO₂ foi aumentada pela síntese de arranjos de nanotubos Ti/TiO₂ dopados com Ru. Neste trabalho, duas fontes de radiação foram testadas, UV e visível, ambas combinadas a um potencial de 0,2 V, desta forma, foram obtidos como resultados 98% e 55% de remoção de cor com radiação UV e visível, respectivamente. Catanho e colaboradores⁶⁶ investigaram a fotoeletrocatalise utilizando ânodo de titânio e rutênio com a composição Ti/0,3Ru0,7TiO₂ para a descoloração de Vermelho Reativo 198 utilizando radiação UV, no qual os efeitos da temperatura foi investigado na faixa de 20 a 45 °C e da densidade de corrente, de 5 a 89 mA cm⁻². Os resultados obtidos mostraram que a temperatura não afeta significativamente a descoloração da solução e bons resultados de descoloração são obtidos mesmo quando baixos valores de densidade de corrente são utilizados. Na fotoeletrodegradação de uma solução 30 mg L⁻¹ de Vermelho Reativo 198, na presença de Na₂SO₄ 0,02 mol L⁻¹, foi possível atingir 93% de remoção de cor empregando-se uma lâmpada UV de 250 W, a 30 °C e 50 mA cm⁻². Socha e colaboradores⁶⁷ também empregaram ânodos de composição Ti/0,3Ru0,7TiO₂ para a degradação de Vermelho Direto 81 e Preto Direto 36. Os experimentos foram realizados por 3 h a 60 °C empregando-se uma lâmpada UV de 18 W, NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e densidade de corrente de 25 mA cm⁻². Para o Preto Direto 36, a mineralização foi de 0% e a descoloração de 62%, já para o Vermelho Direto 81, 74% de mineralização e 74% de remoção de cor.⁶⁷ (ver detalhes na Tabela 5). Considerando os dados de fotoeletrocatalise apresentados, é possível notar que esse método se mostrou eficaz para a degradação de corantes. O eletrodo Ti/TiO₂ é o mais utilizado como fotoanodo pelo fato do TiO₂ ser o semicondutor que apresenta elevada atividade fotocatalítica. Outros materiais também apresentaram resultados promissores, com alto percentual de remoção de cor, tais como: DDB/TiO₂, aço inoxidável/WO₃ e Ti/0,3Ru0,7TiO₂.

3. Fármacos

Os fármacos podem se transformar em poluentes potencialmente tóxicos, um dos maiores grupos de micropoluentes. Eles são amplamente utilizados em diferentes campos, como medicina, pecuária, agricultura, biotecnologia e no cotidiano dos indivíduos. Esses compostos são biologicamente ativos e compreendem uma ampla variedade de classes terapêuticas, por exemplo: anti-inflamatórios não-esteroides, antibióticos, antidepressivos, hormônios esteroides, anticonvulsivantes, reguladores de lipídios, beta-bloqueadores, antineoplásicos e meios de contraste para diagnóstico.²² É importante ressaltar que a maioria dos fármacos não é completamente metabolizado pelos humanos e animais após a ingestão. Como resultado disso, os compostos originais e seus metabólitos atingem os sistemas de esgoto *via* urina e fezes.⁶⁸

Apesar de existirem estudos que mostram que a presença de fármacos nas águas residuais e no ambiente receptor, mesmo em baixas concentrações, consegue induzir toxicidade aguda ou crônica por meio da cadeia alimentar, causando efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana,⁷⁰ não são estabelecidos pelo CONAMA³³ e nem pelo Ministério da Saúde⁶⁹ os limites ou parâmetros de qualidade em relação a estes compostos, o mesmo ocorrendo para os padrões de potabilidade internacionais. Isso se deve, principalmente, à ausência de dados toxicológicos conclusivos que permitam o estabelecimento de concentrações máximas permitidas para tais compostos na água de consumo.⁷⁰ Desta forma, processos de tratamento de águas residuais eficientes são necessários para minimizar o risco ecotoxicológico nas águas receptoras, geralmente córregos ou rios. Também são necessárias ferramentas e estratégias de biomonitoramento inovadoras para avaliar a eficiência das estações de tratamento de águas residuais que atendem às unidades de produção farmacêutica, medindo a diminuição na toxicidade do efluente ao longo do processo de tratamento.⁷²

As tecnologias convencionalmente empregadas para o tratamento de águas residuais farmacêuticas incluem métodos físico-químicos e biológicos, tais como: floculação,⁷² eletrocoagulação,⁷³ adsorção,⁷⁴ filtração por membrana,⁷⁵ incineração⁷⁶ e processo eletro-Fenton.¹⁶ Neste artigo serão apresentados os seguintes métodos aplicados à remoção de fármacos em meio aquoso: o processo eletro-Fenton, a oxidação anódica e a ozonização.

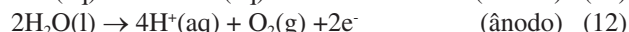
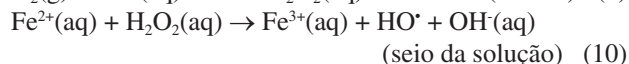
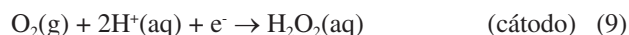
3.1. Eletro-Fenton

A reação de Fenton, que recebe o nome do pesquisador que iniciou seu estudo em 1894⁷⁷ e foi posteriormente aprimorada por Haber e Weiss em 1932 (Haber e Weiss, 1932),⁷⁸ é um processo catalítico que utiliza espécies de ferro como catalisadores e promove a conversão de peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, altamente reativos e capazes de degradar poluentes orgânicos.^{79,80}

Tabela 5. Dados relacionados à fotoeletrocatalise de corantes

Corante	C ₀ (mg L ⁻¹)	Condições Experimentais	Remoção de cor (%)	COT	Ref.
Laranja Reativo 16	200	KCl 0,1 mol L ⁻¹ , 30 °C, pH 3,35 E _{cel} = 5 V, 125 W UV, 7800 rpm, 2,5 h	93	-	57
Preto Reativo 5			100	-	
Vermelho Reativo RB 133			88	-	
Rodamina B	5	0,1 mol L ⁻¹ fosfato, pH 7 E _{ânodo} = +0,8 V (Ag/AgCl), lâmpada de Xe 500 W, 2 h, j = 1,2 mA cm ⁻²	53	-	60
Vermelho Disperso 1	1		-	87	
Vermelho Disperso 13	4	1,0 V (Ag/AgCl), lâmpada de Xe 500 W, 4 h	-	97	58
Laranja Disperso 1	10		-	90	
Amarelo Ácido 1	100	0,01 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH 3, 25 °C, E _{ânodo} = +2,0 V (Ag/AgCl), 36 W UV, 2 h	100	90	61
Vermelho Reativo 106	500	luz UV, 8 V, 25 °C, 6 h		-	59
Azul Ácido 80	50	0,5 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , 2 h, pH 3,0 a 5,0 75mW de luz UVA, 500 rpm j = 22,5 mA cm ⁻² , 1 h	96	-	62
Azul disperso 60	3,8	0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , luz visível LED 25 W, 100 min, 0,2 V	55	-	65
		0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , luz UV, 0,2 V	98	-	
Vermelho Reativo 198	30	0,02 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , pH 5,7 30 °C 250 W luz UV, j = 50 mA cm ⁻²	93	-	66
Preto Direto 36	0,1	60 cm ³ , 0,1 mol L ⁻¹ NaClO ₄ , 60 °C, pH 7,0 18 W luz UV, 3 h, j = 25 mA cm ⁻²	62	0	67
Vermelho Direto 81			74	57	
Vermelho Reativo 120	10 ⁻⁵	pH 4, fluxo de 160 mL min ⁻¹ , potencial de 1,00 V, 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , lâmpada de Xe, 150 min	100	91	63
Alaranjado de Metila	13	lâmpada UV de 300 W, E _{cat} = -0,8 V vs Ag/AgCl, pH 7, 0,1 mol L ⁻¹ NaCl, 1 h	98	-	64

O processo eletro-Fenton é a versão eletroquímica desta reação, e consiste na geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio e posterior reação do mesmo com íons ferro presentes na solução a ser degradada. A eletrogeração de peróxido de hidrogênio ocorre no cátodo por meio da redução do oxigênio (Eq. 9) empregando um eletrodo de difusão gasosa, do tipo Carbono-Teflon Politetrafluoretileno. Em seguida, o peróxido de hidrogênio reage com o íon Fe²⁺ previamente introduzido na solução, resultando na formação de radical hidroxila (Eq. 10), o qual promove a oxidação dos contaminantes presentes na solução. O íon Fe³⁺ produzido na reação de Fenton (Eq. 11) é reduzido a Fe²⁺, regenerando o catalisador. Considerando que o processo eletro-Fenton é empregado para a degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa, a principal reação que ocorre no ânodo é a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (Eq. 12). Entretanto, também pode ocorrer a oxidação anódica direta do contaminante orgânico.^{81,82}



A principal vantagem do processo eletro-Fenton é a geração contínua do radical HO[•], uma vez que o peróxido de hidrogênio é eletrogerado. No processo Fenton tradicional, isso não ocorre porque quando o peróxido de hidrogênio é totalmente consumido, a reação para de acontecer, havendo a necessidade de introduzir mais peróxido de hidrogênio. Outras vantagens são: praticidade, alta eficiência e processo ecologicamente compatível. Nos últimos anos, essa tecnologia foi implementada no tratamento de águas residuais,⁸³ e como veremos também pode ser utilizado em combinação com outras técnicas para uma maior eficiência do processo.^{84,85}

Puga e colaboradores estudaram a degradação de uma mistura farmacêutica ternária constituída por venlafaxina, fluoxetina e trazodona por meio do método eletro-Fenton.⁸⁶ Os parâmetros de degradação foram otimizados para: 0,24 mA; 0,33 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e pH 3,2. Nessas condições, 100% do COT foram removidos após 90 min. O tratamento eletro-Fenton também foi utilizado por Ganzenko e colaboradores que avaliaram a eficiência de mineralização de 0,1 mmol L⁻¹ de cafeína e 0,1 mmol L⁻¹ de 5-fluorouracil presentes em uma mistura farmacêutica complexa, empregando-se 0,2 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e corrente de 400 mA. Notou-se que a mineralização desta mistura foi intensificada à medida que a corrente aplicada aumentou e que a eficiência energética diminuiu com o aumento do tempo de tratamento. Uma remoção de 100% de COT foi obtida após 3 h. Os autores ressaltam que o tratamento eletro-Fenton seria vantajoso apenas em curtos períodos para promover o aumento da biodegradabilidade e poder ser associado ao tratamento biológico, resultando na economia de energia.⁸⁴ Olvera-Vargas e colaboradores aplicaram o processo eletro-Fenton com uma solução que possuía em sua composição amitriptilina, bisfenol A, cafeína, carbamazepina, diclofenaco e tetraciclina.⁸⁵ Os compostos foram degradados por meio do processo eletro-Fenton combinado com a oxidação anódica utilizando eletrodos do tipo DDB como ânodos. A combinação resultou na remoção de 97,1% de COT após 6 h, empregando a densidade de corrente de 4,17 mA cm² na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de Fe²⁺.

A técnica eletro-Fenton também já foi combinada com a oxidação fotocatalítica por Dindas e sua equipe.⁸⁵ O tratamento sequencial foi realizado da seguinte maneira: 1 h de processo eletro-Fenton em uma célula que empregou eletrodos de ferro como ânodo e cátodo, e uma densidade de corrente de 5 mA cm⁻², em pH 3 e proporção molar Fe:H₂O₂ de 1:10, seguido de 4 h de oxidação fotocatalítica utilizando 1,5 g L⁻¹ de TiO₂ ou ZnO em suspensão e uma lâmpada UV-A de 8 W a 25 °C. Os processos combinados resultaram na redução de 64% de COT, 70,2% de demanda química de oxigênio (DQO) e 97,8% de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Tabela 6). Essa técnica também tem se

mostrado eficiente na degradação de fármacos, inclusive para efluentes reais. Porém, uma questão a ser levantada quando se considera o tratamento de estruturas complexas, tais como fármacos, é que existe um risco de formação de subprodutos potencialmente mais tóxicos do que os próprios compostos iniciais.⁸⁴ A combinação de técnicas é uma alternativa interessante para contornar esse problema, o que foi demonstrado por Dindas e colaboradores⁸⁵ que obtiveram resultados promissores com a associação das técnicas eletro-Fenton e oxidação fotocatalítica.

3.2. Processo de oxidação anódica

Outro método utilizado para degradar fármacos em meio aquoso e vem despertando interesse da comunidade científica é o processo de oxidação anódica. Sua aplicação na degradação de poluentes orgânicos é bastante vantajosa, pois esse processo é ecologicamente compatível, apresenta alta eficiência de degradação e excelente custo-benefício.⁸⁸ Esse método permite gerar eletroquimicamente oxidantes sem a necessidade de adicionar qualquer produto químico. A oxidação dos poluentes pode ocorrer por meio da transferência direta de elétrons para a superfície do ânodo, ou por meio de espécies reativas de oxigênio que serão produzidas como intermediários da oxidação da água, por exemplo, HO[•] fisissorvido na superfície do ânodo, e oxidantes menos potentes como H₂O₂ e O₃ ou outros agentes oxidantes eletroquimicamente produzidos a partir de íons presentes nas soluções.⁸⁹

Ânodos ativos, como Pt, RuO₂, IrO₂ e C_{grafite}, têm sido utilizados nos últimos anos devido à sua excelente atividade eletrocatalítica e alta estabilidade química. No entanto, eles só permitem a oxidação parcial de poluentes orgânicos devido ao seu baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio. Já ânodos não ativos, como PbO₂, SnO₂ e DDB, são ideais para o tratamento de águas residuais porque, ao contrário dos ânodos ativos, apresentam alto sobrepotencial para a RDO.⁹⁰ Além do material anódico, a eficiência da oxidação anódica também depende de outros parâmetros operacionais, tais como: a natureza e a concentração do eletrólito de suporte, a

Tabela 6. Dados relacionados ao tratamento de fármacos pelo método eletro-Fenton

Fármaco	Método	Condições experimentais	Corrente	DBO (%)	COT (%)	Ref.
Mistura de 13 produtos farmacêuticos	eletro-Fenton + tratamento pós biológico	cátodo: feltro de carbono, ânodo: DDB, 0,2 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ , 20 °C, 450 rpm, pH 2,9, H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ , 3 h	400 mA	-	100	84
Efluente farmacêutico real	eletro-Fenton + oxidação fotocatalítica	ânodo e cátodo: 4 eletrodos de ferro com 22,5 cm ² , pH 3, 3 h	5 mA cm ⁻²	97,8	64	85
Fluoxetina + trazodona + venlafaxina	eletro-Fenton	ânodo: DDB, cátodo: carbono, 0,33 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ , pH 3,2 200 rpm, 90 min	0,24 mA	-	100	86
Efluente farmacêutico real	eletro-Fenton + oxidação anódica	pH 3, cátodo: fibras de carbono 120 cm ² , ânodo: DDB 6 h	4,17 mA cm ⁻²	-	97,1	87

concentração inicial dos poluentes orgânicos, a densidade de corrente, a temperatura, o pH e a presença ou ausência de cátions metálicos.⁹¹ Calzadilla e colaboradores, por exemplo, estudaram a degradação simultânea de 30 produtos farmacêuticos (antibióticos, hormônios, anti-histamínicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, anti-hipertensivos e anti-úlceras) por oxidação anódica em soluções com diferentes eletrólitos de suporte (Na_2SO_4 e NaCl) e densidades de correntes (6, 20 e 40 mA cm^{-2}).⁹² Os resultados mostraram que, nas condições estudadas, a mineralização dos compostos foi superior a 73%. Os melhores resultados deste estudo foram obtidos na presença de NaCl como eletrólito de suporte. A oxidação anódica também foi utilizada por Peralta-Hernandez utilizando 0,05 mol L^{-1} de Na_2SO_4 como eletrólito de suporte e ânodos de DDB com uma densidade de corrente de 300 mA cm^{-2} , a 25 °C e pH 6,5 no tratamento de contaminantes farmacêuticos. Os resultados mostraram uma remoção do TOC de 75%.⁹³ Na presença de cloreto, estes íons são oxidados originando espécies de cloro ativo (Cl_2 , HClO , ClO^-) no seio da solução e estas espécies conseguem promover a oxidação de contaminantes orgânicos.⁹⁴ O DDB é um material anódico muito estudado devido a sua elevada eficácia para a oxidação de contaminantes orgânicos. Logo, é necessário que mais pesquisas sejam realizadas de modo a avaliar outros possíveis candidatos a ânodos para a degradação de fármacos.

3.3. Ozonização

O ozônio é um oxidante altamente reativo e seletivo, que atua direta e indiretamente, reagindo com, aminas secundárias e terciárias, anéis aromáticos ativados e olefinas, além de poder, resultar na formação de radicais hidroxilas, oxidantes não seletivos.⁹⁵ A ozonização é um método bem estabelecido para oxidação de compostos orgânicos em águas residuais.⁹⁶ Porém, como citado, o ozônio é um oxidante seletivo, o que faz com que seja necessário utilizar altas doses de ozônio para remover poluentes pouco reativos ou combinar a ozonização com outras técnicas.^{97,98} É importante ressaltar que a ozonização pode resultar na

formação de subprodutos mais tóxicos do que o composto original.⁹⁹ Características como a reatividade do fármaco, concentração de nitrito, carbono orgânico dissolvido (COD), pH e temperatura da água influenciam no tratamento da água residual utilizando ozônio.¹⁰⁰

Hansen e colaboradores estudaram a aplicação da ozonização para o tratamento de compostos farmacêuticos em um sistema piloto, com o objetivo de otimizar a dose necessária de ozônio para a degradação.¹⁰ Para promover a remoção de 90% do poluente, a dose otimizada de ozônio foi de $(0,50 \pm 0,06)$ $\text{mg O}_3 \text{ mg}^{-1} \text{ COD}^{-1}$ para sulfadiazina e $(4,7 \pm 0,6)$ $\text{mg O}_3 \text{ mg}^{-1} \text{ COD}^{-1}$ para o ácido diatrizóico. Kharel e colaboradores estudaram a degradação de metabólitos humanos e microbianos em três plantas de diferentes cidades utilizando ozônio.⁹⁷ Os autores relataram uma eficiência de remoção dos fármacos de 90% e o material não degradado foi removido com o auxílio de um filtro de areia e carvão biologicamente ativado.

Outros pesquisadores também estudaram a ozonização combinada com outros processos. Por exemplo: Huang e colaboradores estudaram a ozonização combinada com esponja de ferro para a descontaminação de águas residuais farmacêuticas, sendo que os métodos combinados promovem 53% de remoção de COD em 120 min, enquanto o ozônio sozinho resultou na remoção de apenas 32%,⁹⁸ comprovando a eficácia do método combinado. Já Ashreaf e colaboradores combinaram o método de ozonização com a coagulação química para o tratamento de águas residuais farmacêuticas, o que levou à redução de 59% da DQO e 76,8% de remoção da turbidez após 5 minutos de coagulação seguida de 1 h de ozonização.¹⁰¹ Assim, é possível concluir que a ozonização é uma técnica com potencial para a descontaminação de águas poluídas com fármacos, uma vez que possibilitou a remoção de fármacos com eficiência de aproximadamente de 90%. A combinação da ozonização com outros métodos se mostra bastante promissora, contudo, se faz necessário outros estudos de forma a permitir a associação de diferentes métodos acoplados à ozonização tais como: tratamentos biológicos, eletro-Fenton e outros.

Tabela 7. Dados relacionados à oxidação anódica de fármacos

Eletrodo	Condições experimentais	Corrente (mA cm^{-2})	Tempo	Potencial celular (V)	TOC (%)	Ref.
DDB	0,05 mol L^{-1} Na_2SO_4 , 25 °C, pH 7,8	6	5 h	7,06	73	92
		20		10,33	80	
		40		13,06	91	
		6		8,99	80	
		20		11,67	90	
		40		15,52	90	
	0,05 mol L^{-1} NaCl , 25 °C, pH 7,8	100	200 min	-	50 - 75	93
		200		-	50 - 75	
		300		-	50 - 75	
		300		-	50 - 75	

Tabela 8. Dados relacionados à ozonização de fármacos

Poluente	Método	C ₀ (µg L ⁻¹)	Condições experimentais	Dose de O ₃ mg O ₃ mg ⁻¹ COD ⁻¹	DQO (%)	COD (%)	Eficiência de remoção (%)	Ref.
Produtos farmacêuticos	Ozonização	-	15 °C, 0,1 mgH ₂ O ₂ 1 mgO ₃ ⁻¹	0,50 - 4,7	51 - 93	12 - 22	90	10
Epoxi-carbamazepina	Ozonização	0,05 a 0,18		1,02	-	-		
Di-OH-carbamazepina	Ozonização	0,23 a 1,33	tempo retido de 10 min	1,3	-	-		99
N-Desmetil tramadol	Ozonização	0,95 a 3,11		1,06	-	-		
Efluente fármaco real	Ozonização + esponja de Ferro	-	120 min, 15-20 °C, pH 8,4	-	-	53	-	98
Efluente fármaco real	Ozonização + coagulação	-	Coagulação: 0,75 g de alúmen L ⁻¹ , 80 rpm por 5 min e 40 rpm por 25 min, pH 6,9. Ozonização: 60 min	-	59	-	-	101

4. Surfactantes

Os surfactantes são moléculas anfífilas por possuírem regiões hidrofílicas e hidrofóbicas em uma única molécula. São amplamente empregados em vários segmentos da vida humana, sendo encontrados em: detergentes domésticos, produtos pessoais e de saúde, pesticidas, óleo, papel, mineração, indústrias têxteis, etc.¹⁰² Esses compostos são utilizados para diminuir as tensões interfaciais entre dois líquidos ou entre um líquido e um sólido, aumentando o poder de limpeza do líquido. A parte hidrofóbica pode conter de uma até quatro cadeias, enquanto a região hidrofílica pode ser um grupo polar carregado ou não carregado.¹⁰³ Uma lavagem para fins domésticos pode produzir efluentes contendo surfactantes como sulfonatos de alquilbenzeno linear. Em águas residuais domésticas, a concentração de surfactantes pode variar de 1 a 10 mg L⁻¹, enquanto nas águas residuais das indústrias de fabricação de surfactantes essa concentração pode atingir até 300 mg L⁻¹. As estações de tratamento de esgoto podem reduzir a concentração de surfactantes para 1-3 mg L⁻¹ de esgoto bruto, mas deixam quantidades apreciáveis de surfactantes no lodo.¹⁰³ O CONAMA determina como concentração máxima de substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno o valor de 0,5 mg L⁻¹ em água doce da classe 1,³³ uma vez que a ingestão de surfactantes acima dessa concentração pode ser prejudicial à saúde, o que torna essencial o tratamento para remoção de surfactantes de efluentes.²³ Neste artigo serão abordadas três formas de remoção de surfactantes de meio aquoso: a adsorção, a coagulação e a eletrocoagulação.

4.1. Adsorção

A adsorção, como foi visto anteriormente na seção 2.1, é um dos métodos mais populares na remoção de corantes de meio aquoso. Além disso, a técnica também é utilizada com

a finalidade de remover surfactantes de águas. Assim como para a remoção de corantes, na remoção de surfactantes, o carvão ativado é um adsorvente comum, tendo sido explorado por Bautista-Toledo e colaboradores para a remoção do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) da água por processos baseados em adsorção, bio-adsorção e biodegradação, a maior quantidade de surfactante foi removido (232,3 mg SDBS g⁻¹ de carbono) quando o adsorvente foi submetido a uma ativação de 8 h com vapor de água.¹⁰⁴ Valizadeh e colaboradores também estudaram a aplicação do carvão ativado para a remoção do SDBS, avaliando a influência do pH, da temperatura e da quantidade de adsorvente. Nesse estudo obteve-se uma capacidade adsorptiva de 97,6 mg g⁻¹ em pH 3, numa temperatura de 25 °C e 0,1 g L⁻¹ de adsorvente.¹⁰⁵ Além do carvão ativado, outros materiais foram utilizados como adsorventes na remoção de surfactantes. Visa e Duta utilizaram o substrato cinzas-TiO₂ (do inglês, *fly ash-TiO₂*), obtido por meio do processamento hidrotérmico, para remover SDBS de águas residuais sintéticas, sendo que o substrato em questão apresentou uma capacidade máxima adsorptiva de 125 mg g⁻¹ a pH 6,5, e temperatura entre 20 e 23 °C.¹⁰⁶ Outro material adsorvente foi utilizado por Taffarel e Rubio para remover o SDBS de solução aquosa: uma zeólita modificada com brometo de cetiltrimetilamônio. Esse estudo mostrou que o pH do meio tem influência sobre a taxa de adsorção, obtida a máxima capacidade de adsorção (30,7 mg g⁻¹) em pH 6.¹⁰⁷

Kahya e colaboradores utilizaram filmes de quitosana para remover SDBS. Os estudos mostraram que a quitosana carregada positivamente tem uma boa afinidade pelo SDBS. Nesse estudo, a capacidade máxima adsorptiva foi de 714 mg g⁻¹ a pH 2, após 180 min.¹⁰⁸ Por fim, Siyal e colaboradores optaram por utilizar um adsorvente de baixo custo para a remoção de SDBS: um geopolímero sintetizado a partir de cinzas com capacidade máxima de adsorção de 714,3 mg g⁻¹ em pH 2, 65 °C e 180 min.¹⁰⁹ Os resultados apresentados para a adsorção de SDBS mostraram que

Tabela 9. Dados relacionados à adsorção do surfactante Sulfonato de Dodecilbenzeno de Sódio

Adsorvente	Condições do processo	Tempo de equilíbrio (min)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	Ref.
Carvão ativado de casca de amêndoa	pH 7, 30 °C, 0,1 g L ⁻¹ de adsorvente	-	1600	232,3	104
Cinzas-TiO ₂	pH 6,5 20-23 °C, 200 rpm, 0,25 g de adsorvente	-	37,97	125	106
Zeólita natural	pH 6, 25 °C, 50 rpm	30	-	30,7	107
Filmes de quitosana	pH 2, 25 °C, 200 rpm, 20 mg de adsorvente	180	-	714	108
Geopolímero obtido a partir de cinzas	pH 2, 65 °C, 100 rpm, SDBS em 880 mg L ⁻¹ e 1 g L ⁻¹ de adsorvente	-	31,87	714,3	109
Carbão ativado de cones de pinheiros	pH 3, 50 rpm, 25 °C, SDBS em 50 mg L ⁻¹ e 0,1 g L ⁻¹ de adsorvente	120	1201	97,56	105

a quitosana carregada positivamente e o geopolímero apresentaram capacidades de adsorção semelhantes e significativamente maior do que os outros adsorventes (Tabela 9).

4.2. Coagulação

A coagulação é uma técnica bem estabelecida para a remoção de surfactantes e frequentemente utilizada no tratamento de água e esgoto. Ela consiste na adição de um agente coagulante que pode ser: sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, cloreto de polialumínio ou polieletrólitos. Os coagulantes promovem a desestabilização de partículas coloidais e em seguida a formação de grandes flocos por meio da superação da barreira de energia repulsiva interpartícula com o aumento da força iônica. Após o processo de coagulação, a remoção do material pode ser realizada por sedimentação ou filtração.^{110,111} Mohan comparou a eficácia de vários coagulantes naturais na remoção de surfactantes de resíduos de lavanderia.¹¹² Os coagulantes utilizados foram: semente de Nirmali e pectina extraída do albedo da casca da laranja. O melhor resultado foi obtido quando apenas sementes de Nirmali foram empregadas no processo de tratamento, com uma remoção de turbidez de 99,8%. Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín estudaram a remoção do laurilsulfato de sódio

utilizando extrato da semente de *Moringa oleifera* como coagulante, obtendo uma remoção de 80% do surfactante após o processo de coagulação (Tabela 10).¹¹³ Os estudos que tratam da coagulação aplicada à remoção de surfactantes de águas residuais mostram que esse método de baixo custo é promissor para o tratamento desta classe de contaminante.

4.3. Eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação é semelhante à coagulação, exceto pelo fato de que o coagulante é gerado eletroquimicamente.⁴⁷ Ele pode ser utilizado como opção para a remoção de surfactantes de águas. Onder e colaboradores estudaram a viabilidade da remoção de surfactantes em soluções aquosas contendo alquilbenzenossulfonato linear (LAS) e lauril éter sulfato de sódio (SLES) por eletrocoagulação empregando um ânodo de ferro.¹⁰² Neste trabalho, o resultado obtido com a eletrocoagulação foi comparado com o obtido na presença de FeSO₄ e H₂O₂, ou seja, eletrocoagulação combinada ao processo Fenton. Para o processo de eletrocoagulação, foi obtida uma eficiência de remoção de 39% com consumo de energia de 3,0 × 10⁻⁴ kWh g⁻¹, com densidade de corrente de 0,460 mA cm⁻². Quando o experimento foi realizado nas mesmas condições e na presença de FeSO₄ 0,01 mol L⁻¹ e de H₂O₂ 0,05 mol L⁻¹, uma eficiência de

Tabela 10. Dados relacionados à coagulação de surfactantes (T = Turbidez)

Coagulante	T _{inicial} (NTU)	C _{inicial} (mg L ⁻¹)	Condições do processo	Tempo de retenção	C _{final} (mg L ⁻¹)	T _{final} (NTU)	Ref.
Semente de Nirmali	94	0,82	10 rpm 1 h e 200 rpm 1 min, pH 7-8, 8 g de semente L ⁻¹	-	0,03	4,2	-
Pectina do albedo da laranja	83	0,84	10 rpm 1 h e 200 rpm 1 min, 6 mL de pectina L ⁻¹ ,	24 h	0,08	16	112
Semente de Nirmali + Pectina do albedo da laranja	143	1,42	6,4 g de semente L ⁻¹ + 1,6 mL de pectina L ⁻¹ 10 rpm, 1 h e 200 rpm 1 min	36 h	0,06	10	-
Semente de <i>Moringa oleifera</i>	-	500	pH 7, 20 °C	-	10	-	113

Tabela 11. Dados relacionados à coagulação de surfactantes

Surfactante	C _{inicial} (mg L ⁻¹)	Condições experimentais	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Turbidez (NTU)	Eficiência (%)	Ref.
LAS/SLES	300	reator eletroquímico de 1 L, 200 rpm, com 0,01 mol L ⁻¹ FeSO ₄ e 0,05 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 4 min	0,460	-	98	102
		reator eletroquímico de 1 L, 200 rpm, 4 min		-	39	
Surfactantes fluorados	133	pH 6,8, 40 min	-	0,4	77	111

remoção de 98% foi atingida com consumo de energia de $6,1 \times 10^{-5}$ kWh g⁻¹. O estudo mostra que a eficiência de remoção foi maior e o custo do processo foi menor quando a técnica de eletrocoagulação foi associada ao processo Fenton, evidenciando que a eletrocoagulação é promissora quando associada a outro processo.

A eletrocoagulação empregando eletrodos de alumínio e seguida de filtração foi investigada por Baudequin e colaboradores para a purificação de água de combate a incêndios contendo surfactante fluorado. A remoção máxima do surfactante foi de 77% após 40 min de tratamento, em pH 6,9 e densidade de corrente 2,5 mA cm⁻², sendo que o aumento da carga não resultou em um aumento significativo da eficiência de remoção (Tabela 11).¹¹¹ A eletrocoagulação para fins de remoção de surfactantes apresenta um número menor de trabalhos publicados do que a adsorção ou a coagulação. Isso pode ser justificado pelo custo mais elevado devido ao consumo de energia elétrica e ao fato da técnica sozinha ser pouco eficiente para a remoção de surfactantes, podendo ser associada a uma segunda técnica para serem alcançados melhores resultados de remoção.

5. Considerações Finais

Este artigo teve como objetivo fazer um levantamento de métodos utilizados para a remoção de corantes, fármacos e surfactantes. A escolha dessas classes de contaminantes se deu pelo fato de serem potencialmente tóxicas e resistentes aos tratamentos convencionais. Os métodos abordados foram: adsorção, eletrocoagulação, fotoeletrocatalise, eletro-Fenton, oxidação anódica, ozonização e coagulação. Eles foram escolhidos considerando principalmente suas vantagens para a remoção ou degradação das classes de contaminantes selecionadas para serem abordadas neste trabalho, além do número de trabalhos publicados nos últimos anos, quando pertinente.

Para os corantes, diversos artigos da literatura relatam a utilização da adsorção com resultados satisfatórios, porém, uma desvantagem da adsorção é que ela se caracteriza apenas como um método de transferência de fase que não promove a degradação do contaminante. Resultados envolvendo a aplicação da eletrocoagulação e fotoeletrocatalise também foram apresentados neste trabalho para a remoção de

corantes. A remoção mínima de corante obtida com a eletrocoagulação foi de 90%. A fotoeletrocatalise se apresentou como sendo o método mais eficiente para promover a degradação de corantes, pois, além de resultar na remoção da cor, também promoveu a diminuição de COT, indicando a ocorrência de mineralização.

No caso dos fármacos, foi observado um número menor de publicações comparado aos corantes e os métodos mais comuns para sua remoção foram os seguintes: eletro-Fenton, oxidação anódica e ozonização. Os resultados mostraram que os três métodos conseguem promover a mineralização de fármacos. Com o processo eletro-Fenton foi possível atingir 100% de remoção de COT, o que pode ser justificado pela formação de radicais hidroxilas no seio da solução. A oxidação anódica utilizando DDB também se mostrou eficiente para a degradação de fármacos, resultando em remoções de COT que variaram entre 64 e 100%. Nesse processo também ocorre a formação de radicais hidroxilas apenas na superfície do eletrodo, o que faz com que o processo seja limitado por transferência de massa. Considerando a ozonização aplicada para a remoção de fármacos, ela mostrou-se mais eficiente quando combinada com uma segunda técnica.

Estudos de tratamento de efluentes contaminados com surfactantes são encontrados em menor proporção na literatura quando comparados a corantes e fármacos, possivelmente porque estes são poluentes menos impactantes ao meio ambiente quando comparados aos outros dois. Na literatura há relatos de utilização das técnicas de adsorção, coagulação e eletrocoagulação visando a remoção de surfactantes. Todos estes métodos se caracterizam por não promover a degradação dos contaminantes. Filmes de quitosana e geopolímero obtidos a partir de cinzas foram os materiais que apresentaram maior capacidade adsorptiva para o surfactante SDBS. A coagulação mostrou-se eficiente para a remoção de turbidez do efluente, enquanto a eletrocoagulação conseguiu promover a remoção de 39% de surfactante. Porém, quando a eletrocoagulação foi combinada com a reação de Fenton, a remoção de surfactante atingiu 98%.

Existem diversos métodos alternativos aos tradicionalmente utilizados em estações de tratamento esgoto, que conseguem promover, de forma eficiente, a remoção de corantes, fármacos e surfactantes presentes nas

águas. As pesquisas nessa área devem prosseguir na tentativa de otimizar um processo ou combinação de processos capazes de promover o tratamento de efluentes com as mais diversas composições e sejam viáveis em escala industrial.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), além da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

Referências Bibliográficas

- Palaniappan, M.; Gleick, P. H.; Allen, L.; Cohen, M. J.; Christian-Smith, J.; Smith, C.; *Cuidando das Águas: Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos*, 2a. ed., Pacific Institute: Brasília, 2013.
- Rocha, C. H. B.; Costa, H. F.; Azevedo, L. P.; Heavy metals in the São Mateus Stream Basin, Peixe River Basin, Paraíba do Sul River Basin, Brazil. *Revista Ambiente & Água* **2019**, *14*, 1. [[Crossref](#)]
- Tribuna PR. Disponível em: <<https://tribunapr.uol.com.br/noticias/espuma-no-rio-iguacu-foi-causada-por-detergente-de-esgoto-domestico/>>. Acesso em: 21 março 2022.
- Lima, B. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019. [[Link](#)]
- Neto, J. B.; Rabelo, G. C.; Freire, R.; Efeito da poluição hídrica devido ao escoamento superficial urbano. *Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades* **2015**, *3*, 186. [[Crossref](#)]
- A Gazeta. Disponível em: <<https://www.agazeta.com.br/es/montanhas/rio-aparece-com-coloracao-roxa-em-santa-maria-de-jetiba-0120>>. Acesso em: 21 março 2022.
- National Geographic. Disponível em: <<https://www.nationalgeographicbrasil.com/2019/05/rios-contaminados-antibioticos-resistencia-bacteriana>>. Acesso em: 10 março 2022.
- Kamida, H. M.; Durrant, L. R.; Monteiro, R. T. R.; Armas, E. D. de; Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. *Química Nova* **2005**, *28*, 629. [[Crossref](#)]
- Souza, A. F. Rosado, R. R.; Utilização de Fungos Basidiomicetos biodegradação de efluentes têxteis. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente* **2009**, *2*, 19. [[Link](#)]
- Hansen, K. M. S.; Spiliotopoulou, A.; Chhetri, R. K.; Escolá Casas, M.; Bester, K.; Andersen, H. R.; Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *290*, 507. [[Crossref](#)]
- Castro, A. S.; Franco, C. R.; Cidade, M. J. A.; Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. *Revista Virtual de Química* **2018**, *10*, 14.
- Mainardi, P. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2021.
- McBeath, S. T.; Mora, A. S.; Zeidabadi, F. A.; Mayer, B. K.; McNamara, P.; Mohseni, M.; Hoffmann, M. R.; Graham, N. J. D.; Progress and Prospect of Anodic Oxidation for the Remediation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water and Wastewater using Diamond Electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, 100865. [[Crossref](#)]
- Moneer, A. A.; El-Mallah, N. M.; El-Sadaawy, M. M.; Khedawy, M.; Ramadan, M. S. H.; Kinetics, thermodynamics, isotherm modeling for removal of reactive Red 35 and disperse yellow 56 dyes using batch bi-polar aluminum electrocoagulation. *Alexandria Engineering Journal* **2021**, *60*, 4139. [[Crossref](#)]
- Liang, Y.; Jiao, C.; Pan, L.; Zhao, T.; Liang, J.; Xiong, J.; Wang, S.; Zhu, H.; Chen, G.; Lu, L.; Song, H.; Yang, Q.; Zhou, Q.; Degradation of chlorine dioxide bleaching wastewater and response of bacterial community in the intimately coupled system of visible-light photocatalysis and biodegradation. *Environmental Research* **2021**, *195*, 110840. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Ahmadzadeh, S.; Dolatabadi, M.; Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole. *Chemosphere* **2018**, *212*, 533. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Espírito Santense de Saneamento. Disponível em: <<https://www.cesan.com.br/noticias/confira-como-e-feito-o-processo-de-tratamento-do-esgoto/>>. Acesso em: 10 março 2022.
- Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <<https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=49>>. Acesso em: 10 março 2022.
- Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://cedae.com.br/ETE>>. Acesso em: 10 março 2022.
- Florencio, Thaíla; Malpass, G.; A Brief Explanation about Environmental Licenses in Brazil. *Nexus - American Chemical Society* **2014**. [[Link](#)]
- Moya, R.; Hernández, M.; García-Martín, A. B.; Ball, A. S.; Arias, M. E.; Contributions to a better comprehension of redox-mediated decolouration and detoxification of azo dyes by a laccase produced by *Streptomyces cyaneus* CECT 3335. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 2224. [[Crossref](#)]
- Nas, B.; Dolu, T.; Argun, M. E.; Yel, E.; Ateş, H.; Koyuncu, S.; Comparison of advanced biological treatment and nature-based solutions for the treatment of pharmaceutically active compounds (PhACs): A comprehensive study for wastewater and sewage sludge. *Science of The Total Environment* **2021**, *779*, 146344. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Patil, V. V.; Gogate, P. R.; Bhat, A. P.; Ghosh, P. K.; Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation. *Separation and Purification Technology* **2020**, *239*, 116594. [[Crossref](#)]
- Zanon, I.; Maria, Yamanaka, H.; *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*, 1a ed, Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.
- Moraes, L. A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2010. [[Link](#)]

26. Batista, R. M. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, 2005. [[Link](#)]
27. da Silva, M. R. A.; de Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclética Química* **2004**, *29*, 19. [[Crossref](#)]
28. Melo, K. S. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Amazonas, 2007. [[Link](#)]
29. Peixoto, P. P.; Marinho, G.; Rodrigues, K. Corentes têxteis: Uma revisão. *Holos* **2013**, *5*, 9. [[Link](#)]
30. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; Corantes têxteis. *Química Nova* **2000**, *23*, 71. [[Crossref](#)]
31. Ruan, X. C.; Liu, M. Y.; Zeng, Q. F.; Ding, Y. H.; Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal micro-electrolysis. *Separation and Purification Technology* **2010**, *74*, 195. [[Crossref](#)].
32. Lucido, G. L. A.; Bila, D. M.; Legislação ambiental brasileira para avaliação de cor em efluentes industriais, **2012**. [[Link](#)]
33. Resolução CONAMA N° 357, 2005. [[Link](#)]
34. Francischetti, J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. [[Link](#)]
35. Schneider, E. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. [[Link](#)]
36. Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J. J.; Lu, G. Q.; Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 10935. [[Crossref](#)]
37. Baccar, R.; Bouzid, J.; Feki, M.; Montiel, A.; Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162*, 1522. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
38. Esa, Y.A.M.; Sapawe, N.; Removal of methylene blue from aqueous solution using silica nanoparticle extracted from skewer coconut leaves. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *31*, 398. [[Crossref](#)]
39. Hanafy, H.; Adsorption of methylene blue and bright blue dyes on bayleaf capertree pods powder: Understanding the adsorption mechanism by a theoretical study. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *332*, 115680. [[Crossref](#)]
40. Wang, H.; Li, Z.; Yahyaoui, S.; Hanafy, H.; Seliem, M. K.; Bonilla-Petriciolet, A.; Luiz Dotto, G.; Sellaoui, L.; Li, Q.; Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *417*, 128116. [[Crossref](#)]
41. Souza, T. N. V.; de Carvalho, S. M. L.; Vieira, M. G. A.; da Silva, M. G. C.; Brasil, D. do S. B.; Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. *Applied Surface Science* **2018**, *448*, 662. [[Crossref](#)]
42. Hızal, J.; Kanmaz, N.; Yilmazoğlu, M.; Adsorption efficiency of sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK) as a novel low-cost polymeric adsorbent for cationic organic dyes removal from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *322*, 114761. [[Crossref](#)]
43. Çınar, Ö.; Yaşar, S.; Kertmen, M.; Demiröz, K.; Yigit, N. Ö.; Kitis, M.; Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. *Process Safety and Environmental Protection* **2008**, *86*, 455. [[Crossref](#)]
44. Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. A.; Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment* **2011**, *409*, 4141. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
45. Kuokkanen, V.; Kuokkanen, T.; Rämö, J.; Lassi, U.; Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review. *Green and Sustainable Chemistry* **2013**, *3*, 89. [[Crossref](#)]
46. Silva, D. M. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2019. [[Link](#)]
47. Chandraker, N.; Chaudhari, P. K.; Jyoti, G.; Prajapati, A.; Thakur, R. S.; Removal of fluoride from water by electrocoagulation using Mild Steel electrode. *Journal of the Indian Chemical Society* **2021**, *98*, 100026. [[Crossref](#)]
48. Kalivel, P.; Jagadeesh, T.; Kavitha, S.; Padmanabhan, D.; Palanichamy, J.; Murphy, A.; Comparative study on removal of yellow 10gw dye from aqueous solution using Al, Cu electrodes in electrocoagulation. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *47*, 807. [[Crossref](#)]
49. Hendaoui, K.; Trabelsi-Ayadi, M.; Ayari, F.; Optimization and mechanisms analysis of indigo dye removal using continuous electrocoagulation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2021**, *29*, 242. [[Crossref](#)]
50. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental **2002**, *37*, 1. [[Crossref](#)]
51. Meng, X.; Zhang Z.; *Synthesis and characterization of plasmonic and magnetically separable Ag/AgCl-Bi₂WO₆-Fe₃O₄-SiO₂ core-shell composites for visible light-induced water detoxification*. Journal of Colloid and Interface Science **2017**, *485*, 296. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
52. Sagir, M.; Tahir, M. B.; Waheed, U.; Akram, J.; *Role of Photocatalysis in Green Energy Production*. Encyclopedia of Smart Materials **2022**, *2*, 590. [[Crossref](#)]
53. Cao, D.; Wang, Y.; Zhao, X.; Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2017**, *6*, 78. [[Crossref](#)]
54. Meng, X.; Zhang, Z.; Two dimensional graphitic materials for photoelectrocatalysis: A short review. *Catalysis Today* **2018**, *315*, 2. [[Crossref](#)]
55. Ye, S.; Chen, Y.; Yao, X.; Zhang, J.; Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review. *Chemosphere* **2021**, *273*, 128503. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
56. Ayoubi-Feiz, B.; Soleimani, D.; Sheydaei, M.; Taguchi method for optimization of immobilized Dy₂O₃/graphite/TiO₂/Ti nanocomposite preparation and application in visible light photoelectrocatalysis process. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *849*, 113377. [[Crossref](#)]
57. Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; Moore, G. J.; de Santana, H.; Photoelectrocatalysis Study of the Decolorization of Synthetic Azo Dye Mixtures on Ti/TiO₂. *Electrocatalysis* **2013**, *4*, 85. [[Crossref](#)]

58. Ferraz, E. R. A.; Oliveira, G. A. R.; Grando, M. D.; Lizier, T. M.; Zaroni, M. V. B.; Oliveira, D. P.; Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. *Journal of Environmental Management* **2013**, *124*, 108. [Crossref] [PubMed]
59. Suhadolnik, L.; Pohar, A.; Novak, U.; Likožar, B.; Mihelič, A.; Čeh, M.; Continuous photocatalytic, electrocatalytic and photo-electrocatalytic degradation of a reactive textile dye for wastewater-treatment processes: Batch, microreactor and scaled-up operation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *72*, 178. [Crossref]
60. Tan, B.; Zhang, Y.; Long, M.; Large-scale preparation of nanoporous TiO₂ film on titanium substrate with improved photoelectrochemical performance. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*, 190. [Crossref] [PubMed]
61. Bessegato, G. G.; Cardoso, J. C.; da Silva, B. F.; Zaroni, M. V. B.; Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *180*, 161. [Crossref]
62. Espinola-Portilla, F.; Navarro-Mendoza, R.; Gutiérrez-Granados, S.; Morales-Muñoz, U.; Brillas-Coso, E.; Peralta-Hernández, J. M.; A simple process for the deposition of TiO₂ onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of Acid Blue 80 dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *802*, 57. [Crossref]
63. Martins, A. S.; Lachgar, A.; Boldrin Zaroni, M. V.; Sandwich Nylon/stainless-steel/WO₃ membrane for the photoelectrocatalytic removal of Reactive Red 120 dye applied in a flow reactor. *Separation and Purification Technology* **2020**, *237*, 116338. [Crossref]
64. Cerrón-Calle, G. A.; Aranda-Aguirre, A. J.; Luyo, C.; Garcia-Segura, S.; Alarcón, H.; Photoelectrocatalytic decolorization of azo dyes with nano-composite oxide layers of ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticles. *Chemosphere* **2019**, *219*, 296. [Crossref] [PubMed]
65. García-Ramírez, P.; Ramírez-Morales, E.; Solís Cortazar, J. C.; Sirés, I.; Silva-Martínez, S.; Influence of ruthenium doping on UV and visible-light photoelectrocatalytic color removal from dye solutions using a TiO₂ nanotube array photoanode. *Chemosphere* **2021**, *267*, 128925. [Crossref] [PubMed]
66. Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 193. [Crossref].
67. Socha, A.; Sochocka, E.; Podsiadły, R.; Sokołowska, J.; Electrochemical and photoelectrochemical degradation of direct dyes. *Coloration Technology* **2006**, *122*, 207. [Crossref].
68. Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llompert, M.; García-Jares, I. R.; Gomez, M.; Ternes, T.; Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **2004**, *38*, 2918. [Crossref] [PubMed]
69. Sítio do Ministério da Saúde. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 10 março 2022.
70. Lima, D. R. S.; Tonucci, M. C.; Libânio, M.; Aquino, S. F.; Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2017**, *22*, 1043. [Crossref]
71. 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 wastewater treatment: Pharmaceuticals removal and toxicity. *Separation and Purification Technology* **2020**, *236*. [Crossref]
72. Tardy, V.; Bonnineau, C.; Bouchez, A.; Miège, C.; Masson, M.; Jeannin, P.; Pesce, S.; A pilot experiment to assess the efficiency of pharmaceutical plant wastewater treatment and the decreasing effluent toxicity to periphytic biofilms. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *411*, 125121. [Crossref] [PubMed]
73. Zaied, B. K.; Rashid, M.; Nasrullah, M.; Zularisam, A. W.; Pant, D.; Singh, L.; A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of The Total Environment* **2020**, *726*, 138095. [Crossref] [PubMed]
74. Carvalho, M. N.; da Motta, M.; Benachour, M.; Sales, D. C. S.; Abreu, C. A. M.; Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *239–240*, 95. [Crossref] [PubMed]
75. Ganiyu, S. O.; van Hullebusch, E. D.; Cretin, M.; Esposito, G.; Oturan, M. A.; Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology* **2015**, *156*, 891. [Crossref]
76. Mu, L.; Zhao, L.; Liu, L.; Yin, H.; Elemental Distribution and Mineralogical Composition of Ash Deposits in a Large-Scale Wastewater Incineration Plant: A Case Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 8684. [Crossref]
77. Fenton, H. J. H. LXXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, *65*, 899. [Crossref]
78. Haber, F.; Weiss, J.; Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften* **1932**, *20*, 948. [Crossref]
79. Zuo, C.; Li, L.; Chen, W.; Zhang, Z.; Synergistic effect on the four-electron ORR of the electro-Fenton system to remove micropollutants using an MOF-derived catalyst with carbon black. *Applied Surface Science* **2021**, *554*, 149546. [Crossref]
80. Bury, N. A.; Mumford, K. A.; Stevens, G. W.; The electro-Fenton regeneration of Granular Activated Carbons: Degradation of organic contaminants and the relationship to the carbon surface. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *416*, 125792. [Crossref] [PubMed]
81. Brillas, E.; Sauleda, R.; Casado, J.; Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation Processes. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 759. [Crossref]
82. 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* **2006**, *36*, 1. [Crossref]

83. Deng, J.; Lu, J.; Yan, Q.; Pan, J.; Basic research on chemical mechanical polishing of single-crystal SiC—Electro-Fenton: Reaction mechanism and modelling of hydroxyl radical generation using condition response modelling. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 104954. [[Crossref](#)]
84. Ganzenko, O.; Trellu, C.; Oturan, N.; Huguenot, D.; Péchaud, Y.; van Hullebusch, E. D.; Oturan, M. A.; Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. *Chemosphere* **2020**, *253*, 126659. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
85. Başaran Dindaş, G.; Çalışkan, Y.; Çelebi, E. E.; Tekbaş, M.; Bektaş, N.; Yatmaz, H. C.; Treatment of pharmaceutical wastewater by combination of electrocoagulation, electro-fenton and photocatalytic oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 103777. [[Crossref](#)]
86. Puga, A.; Moreira, M. M.; Figueiredo, S. A.; Delerue-Matos, C.; Pazos, M.; Rosales, E.; Sanromán, M. Á.; Electro-Fenton degradation of a ternary pharmaceutical mixture and its application in the regeneration of spent biochar. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *886*, 115135. [[Crossref](#)]
87. Olvera-Vargas, H.; Gore-Datar, N.; Garcia-Rodriguez, O.; Mutnuri, S.; Lefebvre, O.; Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous OH. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *404*, 126524. [[Crossref](#)]
88. Martínez-Huitle, C. A.; Panizza, M.; Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *11*, 62. [[Crossref](#)]
89. Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E.; Vilar, V. J. P.; Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *202*, 217. [[Crossref](#)]
90. Sirés, I.; Brillas, E.; Outuran, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M.; Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow: A review. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, *21*, 8336. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
91. Zhu, K.; Zhu, H.; Feng, S.; Fu, J.; Guo, D.; Sun, Q.; Huang, L.; Electrochemical degradation of chemical wastewater by anodic oxidation process. *Earth and Environment Sciences* **2019**, *371*, 032018. [[Crossref](#)]
92. Calzadilla, W.; Espinoza, L. C.; Diaz-Cruz, M. S.; Sunyer, A.; Aranda, M.; Peña-Farfal, C.; Salazar, R.; Simultaneous degradation of 30 pharmaceuticals by anodic oxidation: Main intermediaries and by-products. *Chemosphere* **2021**, *269*, 128753. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
93. Peralta-Hernández, J. M.; de la Rosa-Juárez, C.; Buzo-Muñoz, V.; Paramo-Vargas, J.; Cañizares-Cañizares, P.; Rodrigo-Rodrigo, M. A.; Synergism between anodic oxidation with diamond anodes and heterogeneous catalytic photolysis for the treatment of pharmaceutical pollutants. *Sustainable Environment Research* **2016**, *26*, 70. [[Crossref](#)]
94. Costa, R. C.; Montilla, F.; Morallón, E.; Olivi, P.; Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. *Electrochimica Acta* **2009**, *27*, 54. [[Crossref](#)]
95. Sonntang, C.; Gunten, U.; *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, 1a ed, London, 2012.
96. Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U.; Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research* **2018**, *139*, 118. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
97. Kharel, S.; Stapf, M.; Miehe, U.; Ekblad, M.; Cimbritz, M.; Falås, P.; Nilsson, J.; Sehlén, R.; Bregendahl, J.; Bester, K.; Removal of pharmaceutical metabolites in wastewater ozonation including their fate in different post-treatments. *Science of The Total Environment* **2021**, *759*, 143989. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
98. Huang, Y.; Jiang, J.; Ma, L.; Wang, Y.; Liang, M.; Zhang, Z.; Li, L.; Iron foam combined ozonation for enhanced treatment of pharmaceutical wastewater. *Environmental Research* **2020**, *183*, 109205. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
99. Lee, Y.; von Gunten, U.; Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects. *Environmental Science: Water Research & Technology* **2016**, *2*, 421. [[Crossref](#)]
100. Ekblad, M.; Falås, P.; El-taliawy, H.; Nilsson, F.; Bester, K.; Hagman, M.; Cimbritz, M.; Is dissolved COD a suitable design parameter for ozone oxidation of organic micropollutants in wastewater? *Science of The Total Environment* **2019**, *658*, 449. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
101. Ashraf, M. I.; Ateeb, M.; Khan, M. H.; Ahmed, N.; Mahmood, Q.; Zahidullah Integrated treatment of pharmaceutical effluents by chemical coagulation and ozonation. *Separation and Purification Technology* **2016**, *158*, 383. [[Crossref](#)]
102. Onder, E.; Koparal, A.; Ogutveren, U.; An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation. *Separation and Purification Technology* **2007**, *52*, 527. [[Crossref](#)]
103. Siyal, A. A.; Shamsuddin, M. R.; Low, A.; Rabat, N. E.; A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. *Journal of Environmental Management* **2020**, *254*, 109797. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
104. Bautista-Toledo, M. I.; Rivera-Utrilla, J.; Méndez-Díaz, J. D.; Sánchez-Polo, M.; Carrasco-Marín, F.; Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *418*, 113. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
105. Valizadeh, S.; Younesi, H.; Bahramifar, N.; Highly mesoporous K₂CO₃ and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: Batch and fixed-bed column adsorption process. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2016**, *6*, 1. [[Crossref](#)]
106. Visa, M.; Duta, A.; TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *223*, 860. [[Crossref](#)]
107. Taffarel, S. R.; Rubio, J.; Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering* **2010**, *23*, 771. [[Crossref](#)]

108. Kahya, N.; Kaygusuz, H.; Erim, F. B.; Aqueous Removal of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) by Crosslinked Chitosan Films. *Journal of Polymers and the Environment* **2018**, *26*, 2166. [[Crossref](#)]
109. Siyal, A. A.; Shamsuddin, M. R.; Rabat, N. E.; Zulfiqar, M.; Man, Z.; Low, A.; Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *229*, 232. [[Crossref](#)]
110. Yang, R.; Li, H.; Huang, M.; Yang, H.; Li, A.; A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research* **2016**, *95*, 59. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
111. Baudequin, C.; Couallier, E.; Rakib, M.; Deguerry, I.; Severac, R.; Pabon, M.; Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation–filtration. *Separation and Purification Technology* **2011**, *76*, 275. [[Crossref](#)]
112. Mohan, S. M.; Use of naturalized coagulants in removing laundry waste surfactant using various unit processes in lab-scale. *Journal of Environmental Management* **2014**, *136*, 103. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
113. Beltrán-Heredia, J.; Sánchez-Martín, J.; Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164*, 713. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]