
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
MICROBIOLOGIA APLICADA**

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE
SIMULADO DE REFINARIA DE PETRÓLEO E
MONITORAMENTO DE SUA TOXICIDADE COM
MICRORGANISMOS**

PAULO RENATO MATOS LOPES

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

Julho - 2009

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE SIMULADO DE REFINARIA DE PETRÓLEO E MONITORAMENTO DE SUA TOXICIDADE COM MICRORGANISMOS

PAULO RENATO MATOS LOPES

Orientador: Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia

Dissertação apresentada ao
Instituto de Biociências do Campus
de Rio Claro, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre
em Ciências Biológicas
(Microbiologia Aplicada).

Rio Claro – SP
Julho/2009

À minha querida família:
meu pai Manoel Renato, minha mãe Edna Luisa e meu irmão
João Eduardo; pela fé, incentivo, dedicação, companheirismo e amor,
dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por iluminar sempre meu caminho;

Ao Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia, pela confiança e pelo profissionalismo em mais dois anos de orientação e amizade;

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido;

Ao PRH-05/ANP, pelo apoio logístico na divulgação e impressão do trabalho;

Ao Instituto de Biociências da UNESP, campus Rio Claro, por tornar possível mais uma etapa;

Ao programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas – área de Microbiologia Aplicada como um todo, pela oportunidade, apoio e amizades;

Ao Departamento de Bioquímica e Microbiologia (IB, UNESP/Rio Claro), por ancorar o trabalho e propiciar um ótimo ambiente até sua concretização, desde aos funcionários da secretaria, copa e técnicos até os professores, alunos e companheiros de laboratório;

Ao técnico do Laboratório Multidisciplinar de Pesquisas de Meio Ambiente, José Roberto Pedro, o “Beto”, pela disposição e atenção a qualquer hora e a qualquer custo e também pela descontração;

Ao Prof. Dr. José Silvio Govone e ao Prof. Dr. Antonio Carlos Simões Pião (DEMAC, IGCE, UNESP/Rio Claro), pela ajuda na análise de dados;

Ao Prof. Dr. José Carlos Marconato, ao Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes (CESET/UNICAMP – Limeira) e ao Prof. Dr. Antonio Sergio Spanó Seixas (UFSCar – São Carlos) por aceitar meu convite para compor a banca examinadora do exame geral de qualificação e da defesa da dissertação e pelas dicas e sugestões oferecidas ao trabalho;

Ao Ademir Aparecido Sertori (Departamento de Química, UFSCar/São Carlos), pela simpatia e pelos consertos aos eletrodos sempre que necessário;

Ao Vladimir (Departamento de Petrologia e Metalogenia, IGCE/Rio Claro), pelas análises e interpretação dos difratogramas de raios X com os eletrodos;

À Gisela Régis, pelo apoio nas técnicas de cromatografia gasosa e CLAE;

À Mariana e à Emeline, pelo auxílio nos testes de toxicidade com *Saccharomyces cerevisiae*;

Ao Matheus “Dedudo” e ao Renato “Bill”, pelas assistências na luta com os softwares;

Aos amigos de república, Andrei, Luis “Morróida” e também a Talitha “Jô”, pelo convívio e pela amizade desde a minha graduação;

A toda minha família, pelos dias agradáveis que passava todas as vezes que estava por José Bonifácio-SP em finais de semanas e feriados, na companhia de avó, tios e primos. Em particular, aos meus pais e meu irmão por serem as pessoas mais especiais em qualquer passo que eu dou;

À Marcela, não só pelo carinho e pela presença em todos os momentos, mas também pela paciência;

Ao Saretta, pela companhia e alegrias;

A todos meus amigos que estiveram comigo durante este mestrado;

Enfim, meu muito obrigado a todas as pessoas que de alguma forma participaram e ajudaram direta ou indiretamente no desenvolvimento do trabalho e do ser humano que o assina.

*Se chorei ou se sorri
O importante
É que emoções eu vivi...
(Roberto Carlos e Erasmo Carlos)*

RESUMO

O interesse científico e comercial pela catálise ambiental expandiu-se significativamente, nos últimos anos, devido ao aumento contínuo das restrições legais sobre a qualidade das emissões. Cada vez mais, surgem demandas pelo desenvolvimento de tecnologias de tratamento e remediação de água. Com isso, a catálise pode ser a peça chave neste desenvolvimento. Os efluentes industriais, como os provenientes das refinarias de petróleo, indústrias petroquímicas e coquearias, freqüentemente contêm compostos fenólicos que são tóxicos ao ambiente aquático e ao homem. Estes compostos são tratados convencionalmente através de processos biológicos, de extração e adsorção. Entretanto, estas técnicas apresentam limitações para aplicação em sistemas de concentrações intermediárias e em presença de multicomponentes fenólicos, além de representarem um elevado custo de tratamento. Dessa forma, o uso de tecnologias avançadas de oxidação catalítica vem se consolidando como uma das tendências de desenvolvimentos futuros em catálise, como a fotocatálise. Neste contexto, estão os processos oxidativos avançados (POAs), os quais se caracterizam pela capacidade de gerar radicais hidroxila que são responsáveis por oxidar compostos orgânicos. Dentre os POAs se encontra o processo fotocatalítico. A fotocatálise heterogênea é baseada na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, como o TiO_2 , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do *band gap* do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, o processo é capaz de oxidar os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O . Entretanto, a aplicação prática da fotocatálise heterogênea em suspensões de TiO_2 apresenta algumas desvantagens, como a separação final das partículas do catalisador e o baixo rendimento quântico. Através de eletrodos térmicos de Ti/TiO_2 , estes problemas podem ser solucionados, pois não se torna mais necessária a separação final das partículas e ainda surge a possibilidade da aplicação de potencial elétrico no eletrodo. O uso do potencial elétrico melhora a eficiência fotocatalítica do processo devido à drenagem eletrônica que evita a recombinação dos pares elétron/lacuna, ou seja, aumenta a produção dos radicais hidroxila responsáveis pela oxidação do composto orgânico. Assim, o presente trabalho avaliou a degradação da molécula de fenol, utilizando eletrodos de titânio recobertos com filme de TiO_2 produzidos termicamente (Ti/TiO_2), radiação UV e potencial elétrico. Diferentes parâmetros

operacionais foram analisados com a finalidade de se obter maior eficiência na diminuição da concentração de fenol em solução, além de propor um sistema de baixo custo operacional e de maior segurança ao operador. Os resultados obtidos indicaram que os eletrodos com o óxido formado por tratamento térmico acoplados ao potencial elétrico e sob radiação UVA diminuíram a concentração de fenol em 13% após 10 horas de tratamento. Já nos ensaios com radiação UVC, a degradação fenólica atingiu 37%. Assim, conclui-se que o processo fotocatalítico composto pelo eletrodo Ti/TiO_2 irradiado por UVA foi capaz de degradar o fenol, porém estes resultados foram pequenos comparados aos obtidos pelos ensaios com radiação UVC.

Palavras-chave: fenol; fotocátalise; dióxido de titânio; radiação UV; potencial elétrico; toxicidade.

ABSTRACT

Scientific and commercial interest in environmental catalysis expanded significantly in last years due to restrictions about the emissions quality. Even more, it has been increasing the demands for the development of technologies for water treatment and remediation. Thus, catalysis may be an important technique in this area. Industrial effluents, such as petrochemical wastewater, often present phenolic compounds that are toxic to aquatic environment and humans. These compounds are conventionally treated by biological, extraction and adsorption process. However, these processes have limitation in systems with intermediate concentrations and in presence of phenol derivates, besides of represent high cost. Therefore, the use of advanced technologies of catalytic oxidation has been consolidated as one of tendencies in future developments in catalysis, such as the photocatalysis. In this context are the advanced oxidative processes (AOPs), which are able to generate hydroxyl radicals that are responsible for oxidizing organic compounds. And, within the AOPs is the photocatalysis. The heterogeneous photocatalysis is based on irradiation of a photocatalyzer that is usually an inorganic semiconductor, such as TiO_2 . Photon energy must be greater or equal to the semiconductor's band gap energy to cause an electronic transition (excitation). Hence, the process is able to oxidize organic compounds to CO_2 and H_2O . Nevertheless, heterogeneous photocatalysis application with TiO_2 suspensions presents some disadvantages, for example the final separation of catalyst particles and the low quantum yield. Through Ti/TiO_2 thermal electrodes, these problems can be solves, because it becomes unnecessary the final separation of particles and it is also possible the application of an electric potential on electrode. Electric potential improves the photocatalytic efficiency due to the electronic drainage that avoids the recombination of electron/hole pairs. Thus, the hydroxyl radicals production and the organic compound oxidation increase. The present study evaluated the degradation of phenol molecule using titanium electrodes coated with TiO_2 film produced thermally (Ti/TiO_2), UV radiation and electric potential. Different operating parameters were analyzed to obtain better efficiency in reducing the phenol concentration and it also propose low cost and safety system. The results indicated that the electrodes coated with oxide grown thermally coupled to electric potential and under UVA radiation decreased the phenol concentration in 13% after 10 hours. In assays with UVC radiation, the

phenolic degradation reached 37%. Therefore, it is concluded that photocatalytic process with Ti/TiO₂ electrode irradiated by UVA was able to degrade phenol, but these results were small in comparison with the results obtained with UVC radiation.

Keywords: phenol; photocatalysis; titanium dioxide; UV radiation; electric potential; toxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Níveis energéticos dos materiais.....	26
Figura 2: Modelo de bandas de energia.....	27
Figura 3: Formação de transportadores de carga por excitação óptica, térmica ou elétrica em semicondutores intrínsecos.....	28
Figura 4: Potencial das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores.....	28
Figura 5: Cella unitária de TiO_2 , (a) rutilo e (b) anatase.	31
Figura 6: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (A) rutilo, (B) anatase e (C) broquita.	31
Figura 7: Formação do par elétron/lacuna no semicondutor sob excitação por raios UV no processo de fotocatalise heterogênea.....	33
Figura 8: Aumento do rendimento quântico do TiO_2 pela adsorção de metais em sua superfície.	40
Figura 9: Drenagem eletrônica realizada pelo potencial elétrico quando aplicado ao eletrodo Ti/TiO_2	46
Figura 10: Leituras das correntes elétricas resultantes da aplicação de vários valores de potencial anódico no eletrodo térmico Ti/TiO_2 : (•) ausência de luz; (♦) sob irradiação UV...	47
Figura 11: Processo de degradação do fenol. (a) hidroquinona; (b) catecol; (c) <i>p</i> -benzoquinona; (d) <i>o</i> -benzoquinona; (e) ácido maléico; (f) ácido oxálico; e (g) ácido fórmico (ANDRADE et al., 2006).	52
Figura 12: Espectros de absorbância das amostras padrões de fenol (Método 1).	64
Figura 13: Reta padrão da concentração de fenol absorbância em 269 nm (Método 1).....	64
Figura 14: Espectros de absorbância das amostras padrões de fenol (Método 2).	66
Figura 15: Reta padrão da concentração de fenol por absorbância em 500 nm (Método 2).....	66
Figura 16: Esquema do sistema fotocatalítico utilizado.....	73
Figura 17: Leitura do espectro de emissão da luz negra – UVA.....	85
Figura 18: Leitura do espectro de emissão da luz germicida – UVC.	85
Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura: (a) placa de metal base ausente de TiO_2 crescido termicamente; (b) eletrodo de titânio recoberto com filme de TiO_2 crescido termicamente a 750 °C por 10 minutos.	86
Figura 20: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio metálico sem o filme de dióxido de titânio produzido termicamente.	87
Figura 21: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio recoberto por um filme de dióxido de titânio produzido a 750 °C por 10 minutos (TiO_2).	88
Figura 22: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio recoberto por um filme de dióxido de titânio produzido a 725 °C por 30 minutos (TiO_2 -Krýsa).	88

Figura 23: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio recoberto por um filme de dióxido de titânio dopado com prata produzido a 750 °C por 10 minutos (TiO ₂ dop. Ag): (a) varredura espectral completa identificando três picos da presença de prata; (b) ampliação da varredura do Pico 2; e (c) ampliação da varredura do Pico 3.	89
Figura 24: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 1 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 200 mg L ⁻¹ ; eletrodo TiO ₂ ; potencial elétrico de 1,5 V – Método 1 – Tempo final = 2 h).	91
Figura 25: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 2 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 200 mg L ⁻¹ – Método 1 – Tempo final = 3,5 h).	92
Figura 26: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 3 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ , radiação UVC – Método 1 – Tempo final = 23 h).	93
Figura 27: Varredura dos espectros de absorvância dos ensaios realizados no experimento 3 (Método 1).	94
Figura 28: Solução fenólica no tratamento fotocatalítico com radiação UVC – experimento 3: (a) solução inicial incolor no tempo zero; (b) solução final alaranjada após 23 horas.	94
Figura 29: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 4 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ , radiação UVC – Método 2 – Tempo final = 6 h).	96
Figura 30: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 5 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – Tempo final = 6 h).	97
Figura 31: Eletrodos de titânio. (a) eletrodo metálico Ti – sem uso; (b) eletrodo termicamente preparado com filme de TiO ₂ – sem uso; (c) eletrodo termicamente preparado com filme de TiO ₂ – 6 horas irradiado por luz UV com aplicação do potencial elétrico de 1,5 V.	99
Figura 32: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – Tempo final = 10 h).	100
Figura 33: CLAE da solução padrão de fenol 100 mg L ⁻¹ , volume de injeção = 5 µL.	102
Figura 34: CLAE da solução padrão de ácido fumárico 100 mg L ⁻¹ , volume de injeção = 0,5 µL.	102
Figura 35: CLAE da solução padrão de ácido maleíco 100 mg L ⁻¹ , volume de injeção = 0,5 µL.	103
Figura 36: CLAE da solução padrão de ácido oxálico 100 mg L ⁻¹ , volume de injeção = 0,5 µL.	103
Figura 37: CLAE da solução padrão de hidroquinona 100 mg L ⁻¹ , volume de injeção = 0,5 µL.	104
Figura 38: CLAE da solução padrão de fenol 1000 mg L ⁻¹ , volume de injeção = 5 µL.	105

Figura 39: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – CLAE – Tempo final = 10 h).	107
Figura 40: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	129
Figura 41: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	130
Figura 42: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	130
Figura 43: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	131
Figura 44: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	131
Figura 45: CLAE do ensaio TiO ₂ do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	132
Figura 46: CLAE do ensaio TiO ₂ do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	132
Figura 47: CLAE do ensaio TiO ₂ do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	133
Figura 48: CLAE do ensaio TiO ₂ do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	133
Figura 49: CLAE do ensaio TiO ₂ + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.	134
Figura 50: CLAE do ensaio TiO ₂ + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.	134
Figura 51: CLAE do ensaio TiO ₂ + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.	135
Figura 52: CLAE do ensaio TiO ₂ dop. Ag + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	135
Figura 53: CLAE do ensaio TiO ₂ dop. Ag + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	136
Figura 54: CLAE do ensaio TiO ₂ dop. Ag + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	136
Figura 55: CLAE do ensaio TiO ₂ -Krýsa + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.....	137
Figura 56: CLAE do ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 µL.	138

Figura 57: CLAE do ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL	138
Figura 58: CLAE da solução padrão de fenol 100 mg L^{-1} ; volume de injeção = 5 μL	139
Figura 59: CLAE da solução padrão de fenol 40 mg L^{-1} ; volume de injeção = 5 μL	139
Figura 60: CLAE da solução padrão de fenol 100 mg L^{-1} ; volume de injeção = 0,5 μL	140
Figura 61: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 101,250 - 0,476 \times t$	141
Figura 62: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 2,00547 - 0,00209 \times t$	142
Figura 63: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,00987 + 4,88833 \cdot 10^{-5} \times t$	142
Figura 64: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 - 10 h); Equação: $C = 99,61545 - 0,52473 \times t$	143
Figura 65: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 1,99839 - 0,00235 \times t$	143
Figura 66: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – Tempo final = 10 h); Equação da reta: $C^{-1} = 0,01004 + 5,55982 \cdot 10^{-5} \times t$	144
Figura 67: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 100,63455 - 1,248 \times t$	144
Figura 68: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 2,00344 - 0,00578 \times t$	145
Figura 69: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,0099 + 1,42085 \cdot 10^{-4} \times t$	145
Figura 70: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 100,58682 - 0,59591 \times t$	146

Figura 71: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO ₂ dop. Ag + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 2,00268 - 0,00266 \times t$	146
Figura 72: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO ₂ dop. Ag + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,00993 + 6,29803 \cdot 10^{-5} \times t$	147
Figura 73: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO ₂ -Krýsa + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 97,61273 - 1,12836 \times t$	147
Figura 74: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO ₂ -Krýsa + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 1,98961 - 0,00527 \times t$	148
Figura 75: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO ₂ -Krýsa + E do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,01024 + 1,30756 \cdot 10^{-4} \times t$	148
Figura 76: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 95,91 - 3,78236 \times t$	149
Figura 77: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 1,98656 - 0,02109 \times t$	150
Figura 78: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ([Fenol] ₀ = 100 mg L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₄] = 2000 mg L ⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,01015 + 6,31744 \cdot 10^{-4} \times t$	150
Figura 79: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio EPRA (C x t).	151
Figura 80: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio EPRA (Log C x t).	152
Figura 81: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio EPRA (C ⁻¹ x t).	152
Figura 82: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ (C x t).	153
Figura 83: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ (Log C x t).	154
Figura 84: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ (C ⁻¹ x t).	154

Figura 85: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ + E (C x t).	155
Figura 86: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ + E (Log C x t).	156
Figura 87: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ + E (C ⁻¹ x t).	156
Figura 88: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ dop. Ag + E (C x t).	157
Figura 89: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ dop. Ag + E (Log C x t).	158
Figura 90: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ dop. Ag + E (C ⁻¹ x t).	158
Figura 91: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ -Krýsa + E (C x t).	159
Figura 92: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ -Krýsa + E (Log C x t).	160
Figura 93: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio TiO ₂ -Krýsa + E (C x t).	160
Figura 94: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio UVC/EPRA (C x t).....	161
Figura 95: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio UVC/EPRA (Log C x t).....	162
Figura 96: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L ⁻¹ , no ensaio UVC/EPRA (C ⁻¹ x t).....	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial redox de algumas espécies oxidantes.....	19
Tabela 2: Comparação da constante de velocidade de reação (k , $M^{-1} s^{-1}$) do ozônio e do radical hidroxila.....	20
Tabela 3: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	21
Tabela 4: Comparação do custo de operação de alguns POAs.....	24
Tabela 5: Composição dos ensaios realizados no experimento 1	74
Tabela 6: Composição dos ensaios realizados no experimento 2	75
Tabela 7: Composição dos ensaios realizados no experimento 3	76
Tabela 8: Composição dos ensaios realizados no experimento 4	77
Tabela 9: Composição dos ensaios realizados no experimento 5	78
Tabela 10: Composição dos ensaios realizados no experimento 6	79
Tabela 11: Médias dos valores referentes às alturas do pico de absorção do fenol nos diferentes ensaios realizados após 10 horas de tratamento.....	106
Tabela 12: Valores de R calculados por regressão linear no estudo cinético para os diferentes ensaios realizados no experimento 6	108
Tabela 13: Concentrações observada e calculada de fenol, em $mg L^{-1}$, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio EPRA	151
Tabela 14: Concentrações observada e calculada de fenol, em $mg L^{-1}$, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio TiO_2	153
Tabela 15: Concentrações observada e calculada de fenol, em $mg L^{-1}$, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio $TiO_2 + E$	155
Tabela 16: Concentrações observada e calculada de fenol, em $mg L^{-1}$, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio TiO_2 dop. Ag + E.....	157
Tabela 17: Concentrações observada e calculada de fenol, em $mg L^{-1}$, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio TiO_2 -Krýsa + E.....	159
Tabela 18: Concentrações observada e calculada de fenol, em $mg L^{-1}$, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio UVC/EPRA	161

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1. Água e a atividade humana.....	7
3.2. Fenol	9
3.3. Refinaria de petróleo	12
3.4. Tratamento de efluentes industriais	13
3.4.1. Tratamento biológico	13
3.4.2. Processos eletroquímicos.....	16
3.5. Processos Oxidativos Avançados	17
3.5.1. Histórico.....	18
3.5.2. Sistemas – Processos Oxidativos Avançados	19
3.5.2.1. Sistemas homogêneos.....	22
3.5.2.2. Sistemas heterogêneos.....	25
3.5.3. Semicondutores.....	26
3.5.3.1. Modelo de bandas.....	26
3.5.3.2. Dióxido de titânio (TiO ₂)	29
3.5.3.3. Fotoativação do TiO ₂	32
3.5.3.4. Mecanismos de oxidação via TiO ₂ /UV	34
3.5.3.4.1. Mecanismo direto (h ⁺ _{bv})	34
3.5.3.4.2. Mecanismo indireto (OH [*])	35
3.5.3.5. Dopagem de semicondutores	37
3.5.3.6. Eletrodos térmicos	41
3.5.4. Potencial elétrico – drenagem eletrônica.....	44
3.5.5. Eletrólito de suporte.....	48
3.6. Degradação do fenol	49
3.6.1. Fotocatálise heterogênea	53
3.7. Estudos de tratamentos com fotocatalise heterogênea.....	56

4. MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1. Solução padrão de fenol	62
4.1.1. Soluções de trabalho de fenol	62
4.2. Determinação da concentração de fenol	63
4.2.1. Método 1 (espectrofotometria direta no ultravioleta).....	63
4.2.2. Método 2 (método fotométrico direto).....	65
4.2.3. Cromatografia líquida de alta eficiência.....	66
4.3. Eletrodos de trabalho	68
4.3.1. Eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio	68
4.3.1.1. Eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio dopado com prata.....	69
4.3.1.2. Eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio – Krýsa	69
4.3.2. Eletrodo comercial	69
4.3.3. Eletrodo plástico revestido com papel alumínio.....	70
4.4. Contra-eletrodo	70
4.5. Potencial elétrico	70
4.6. Lâmpadas ultravioletas	71
4.7. Métodos analíticos e equipamentos.....	71
4.8. Tratamento fotocatalítico.....	72
4.8.1. Experimentos realizados.....	73
4.8.1.1. Experimento 1	74
4.8.1.2. Experimento 2	75
4.8.1.3. Experimento 3	76
4.8.1.4. Experimento 4	77
4.8.1.5. Experimento 5	78
4.8.1.6. Experimento 6	79
4.8.2. Estudos cinéticos.....	79
4.9. Testes de toxicidade	80
4.9.1. <i>Escherichia coli</i> (ToxTrack Toxicity Test)	81

4.9.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	82
4.9.2.1. Preparo da solução de eritrosina	82
4.10. Descarte das soluções fenólicas	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1. Espectros de emissão das lâmpadas UVA e UVC	84
5.2. Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo	86
5.3. Difração de raios X dos eletrodos	87
5.4. Tratamentos fotocatalíticos	90
5.4.1. Experimento 1	90
5.4.2. Experimento 2	91
5.4.3. Experimento 3	93
5.4.4. Experimento 4	95
5.4.5. Experimento 5	96
5.4.6. Experimento 6	99
5.4.6.1. Cromatografia líquida de alta eficiência	101
5.4.6.2. Estudos cinéticos	107
5.5. Testes de toxicidade	109
5.5.1. <i>Escherichia coli</i> (ToxTrack Toxicity Test)	109
5.5.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	109
6. CONCLUSÃO	111
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
8. APÊNDICES	129
8.1. APÊNDICE A - CLAE dos ensaios realizados no experimento 6 após 10 horas de tratamento	129
8.1.1. Radiação UVA	129
8.1.1.1. Ensaio EPRA	129
8.1.1.2. Ensaio TiO ₂	132
8.1.1.3. Ensaio TiO ₂ + E	134
8.1.1.4. Ensaio TiO ₂ dop. Ag + E	135
8.1.1.5. Ensaio TiO ₂ -Krýsa + E	137
8.1.2. Radiação UVC	138

8.1.2.1. Ensaio UVC/EPRA	138
8.1.3. Fenol em tempo zero	139
8.2. APÊNDICE B - Estudo cinético realizado para os ensaios do experimento 6	141
8.2.1. Radiação UVA	141
8.2.1.1. Ensaio EPRA	141
8.2.1.2. Ensaio TiO ₂	143
8.2.1.3. Ensaio TiO ₂ + E	144
8.2.1.4. Ensaio TiO ₂ dop. Ag + E	146
8.2.1.5. Ensaio TiO ₂ -Krýsa + E	147
8.2.2. Radiação UVC	149
8.2.2.1. Ensaio UVC/EPRA	149
8.3. APÊNDICE C – Comparação dos valores obtidos pela concentração observada em relação à concentração calculada	151
8.3.1. Radiação UVA	151
8.3.1.1. Ensaio EPRA	151
8.3.1.2. Ensaio TiO ₂	153
8.3.1.3. Ensaio TiO ₂ + E	155
8.3.1.4. Ensaio TiO ₂ dop. Ag + E	157
8.3.1.5. Ensaio TiO ₂ -Krýsa + E	159
8.3.2. Radiação UVC	161
8.3.2.1. Ensaio UVC/EPRA	161

1. INTRODUÇÃO

Elementos químicos como o carbono, nitrogênio, oxigênio, entre outros, participam de um ciclo biogeoquímico existente na Terra há milhares de anos. Este ciclo permite que os elementos recirculem no planeta, também se estabelecendo em seus depósitos naturais. Porém, alguns fatores de origem antrópica vêm alterando consideravelmente este ciclo (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A intensificação da atividade industrial, desde a segunda metade do século XIX passando pelo século XX até os dias atuais, tem provocado severos danos a atmosfera, águas e solos. Com isso, restrições na emissão de poluente foram impostas pela legislação, exigindo iniciativas eficientes na redução destas substâncias nas emissões gasosas, nos efluentes aquosos e na descontaminação dos solos (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006).

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo, e conseqüentemente na geração de grandes quantidades de resíduos. Como consequência, foram desenvolvidas tecnologias para minimizar o impacto causado por estes resíduos que, em sua grande maioria, baseiam-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem, contudo, destruí-lo. É o caso de tratamento de efluentes à base de carvão ativado, onde a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes, ou seja, transferindo o poluente do líquido para o sólido. Assim como a adsorção, grande parte dos processos de tratamento *end of pipe* hoje usados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental. No entanto, tecnologias que caminhem simultaneamente com o

desenvolvimento sustentável não são facilmente alcançáveis, principalmente a curto e médio prazos (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

O impacto da poluição no ambiente ocasiona um enorme desequilíbrio no meio. Devido ao modelo econômico atual, de avanços tecnológicos e maciça industrialização, uma série de novos produtos foram gerados e descartados na natureza. A fonte do problema se encontra no aumento da demanda para suprir o crescente aumento populacional que está ligado aos avanços da medicina, a grande exploração dos recursos naturais, à diversificação agrícola com uso de pesticidas e ao surgimento de efluentes industriais extremamente tóxicos.

Esta poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. No entanto, maior atenção é dada à poluição das águas, pois este recurso, além de controlar as condições climáticas do planeta, representa o recurso vital aos seres vivos (O'NEILL, 1985). Atualmente, os recursos hídricos tornam-se cada vez mais escassos para atender a crescente demanda, em função do aumento populacional, do desperdício, do uso indiscriminado nas cidades, na agricultura e na indústria. Reúne-se a esses fatores, a maior intensidade do comprometimento das águas superficiais, principalmente próximo às áreas urbanas.

Sabe-se que os efluentes de plantas industriais, tais como refinarias, gaseificadores de coque e plantas petroquímicas, freqüentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos (BARRAULT et al., 2000). A toxicidade destes compostos, em ambientes aquáticos, tem sido bastante estudada e está bem estabelecido que a presença destes contaminantes, em níveis de mg L^{-1} , afeta significativamente as propriedades organolépticas da água (ZHOU e FANG, 1997). Outra característica indesejável destes contaminantes é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e policlorofenóis que são carcinogênicos (COLARIETI et al., 2002).

Neste contexto, as atividades de uma refinaria de petróleo constituem-se de etapas específicas e de um processo produtivo muito complexo, que geram poluentes cujas características variam em função dos processos utilizados. Ocorre uma variabilidade muito grande de poluentes, tais como fenóis, óleos e graxas, sulfetos, mercaptanas, amônia, sólidos em suspensão e dissolvidos, sais, metais pesados, cianetos, fosfatos e substâncias que aumentam a demanda química de oxigênio e a demanda bioquímica de oxigênio (MORAES, 2000).

Dentre os compostos de grande importância no tratamento destes efluentes estão os fenóis. Estes compostos orgânicos se referem a derivados aromáticos que contêm um ou mais grupos hidroxilas e a capacidade de certos microrganismos em degradar compostos fenólicos é limitada. Além disso, variações de pH, ou da concentração do poluente podem inibir ou paralisar o metabolismo. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio também podem atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico. Devido a esse conjunto de fatores, um consórcio de microrganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou transformá-las em produtos mais tóxicos (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

A eficiência dos tratamentos biológicos poderá ser melhorada, mediante a realização de um pré-tratamento do efluente, utilizando-se de técnicas alternativas, como o tratamento fotoeletroquímico (ZIOILLI e JARDIM, 2003). Porém, a eficiência em poluentes orgânicos por processo eletroquímico depende do tipo de eletrodo utilizado e também do potencial de corrente ao qual o tratamento é submetido (ABU GHALWA e ZAGGOUT, 2006).

Assim, a busca de tecnologias alternativas aplicáveis ao tratamento de efluentes industriais tem se tornado assunto de interesse no âmbito acadêmico, devido a este aumento do descarte de resíduos tóxicos (MELLO, 2003).

Vários estudos estão disponíveis na literatura com relação à alta eficiência dos processos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de uma variedade de compostos orgânicos de difícil biodegradação (MOHAN et al., 2007; PETERSEN et al., 2007; WU et al., 2007).

Tomando-se como exemplo os fenóis, estes contaminantes geralmente não são facilmente tratados por ação biológica (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993), mas os processos eletro-oxidativos efetuam grande diferença, pois demonstram uma série de vantagens como nenhum outro procedimento (WU et al., 2007). Através destes métodos, poluentes orgânicos são decompostos em CO_2 e H_2O em sua maior parte.

Os tratamentos eletro-oxidativos têm-se mostrados promissores como método ecológica e economicamente viável para decomposição de moléculas orgânicas não-biodegradáveis e para desinfecção de alguns efluentes industriais (FINO et al., 2005; CARLES JARA et al., 2007). Dentro destes tratamentos, encontra-se o processo fotoeletroquímico, também chamado de processo eletroquímico foto-

assistido, no qual a combinação do processo de oxidação eletroquímica e a fotocatalise heterogênea tem mostrado um efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação observadas são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais (AN et al., 2002a).

Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POAs e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. Esta tecnologia teve início por volta da década de 70 sendo reconhecida, em 1983, pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO_2 (PRUDEN e OLLIS, 1983). Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação.

Quando as partículas de dióxido de titânio são iluminadas por luz ultravioleta (UV) de comprimento de onda menor que 390 nm, é formado um par elétron/lacuna. Sob iluminação, os elétrons são excitados e se movem da camada de valência para a camada de condução. Dessa forma, a camada de valência fica carregada positivamente, em função da movimentação do elétron, criando a lacuna, com carga positiva. Esta lacuna é capaz de provocar a oxidação da água ou íon hidróxido na superfície do semiconductor, levando à formação de radicais hidroxila, altamente oxidantes. Os elétrons, por sua vez, podem ligar-se ao oxigênio e levar à formação do íon superóxido (BUTTERFIELD et al., 1997b).

As partículas de dióxido de titânio são capazes de oxidar compostos orgânicos a CO_2 , água e ácidos minerais, quando iluminadas por luz UV ou luz solar. Dentre esses compostos, destacam-se: alcanos e alquenos clorados, fenóis, aromáticos, aldeídos, ácidos orgânicos e aminas (CRITTENDEN et al., 1997).

Entretanto, a aplicação prática desta tecnologia tem sido limitada devido a algumas desvantagens principalmente relacionadas à separação final das partículas de TiO_2 , quando em suspensão (QUAN et al., 2004), e ao baixo rendimento quântico, geralmente inferior a 5% (LI et al., 2002). Também, na ausência de um campo elétrico, a maioria dos pares elétron/lacuna volta a se combinar, fazendo com

que mais de 95% da energia luminosa seja perdida na forma de calor (GERISCHER, 1993). Desta forma, os pares elétron/lacuna ficam indisponíveis para participar das reações de oxidação e redução (QUAN et al., 2004). Desta forma, inúmeras pesquisas demonstraram que o processo fotoeletroquímico alcançou maior eficiência mediante aplicação de um potencial elétrico entre um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo durante a degradação de compostos orgânicos. Mediante aplicação deste potencial elétrico, é possível conduzir o elétron e a lacuna fotogerados em diferentes direções e diminuir sua recombinação, levando ao aumento da eficiência fotocatalítica (WALKER et al., 1995; BUTTERFIELD et al., 1997b; HARPER et al., 2001; AN et al., 2002a; LI et al., 2002; KRÝSA et al., 2007).

O presente trabalho analisou a degradação do fenol em sistema fotocatalítico composto por eletrodo térmico de Ti/TiO₂ e radiação UV. Diferentes parâmetros operacionais foram avaliados com a proposta de otimização da técnica no sentido de diminuir os custos energéticos e aumentar a segurança, mediante a utilização de lâmpadas negras (UV-próximo) de baixa potência elétrica.

2. OBJETIVOS

- Analisar a degradação fotocatalítica de amostras simuladas de efluente de refinaria de petróleo com fenol;
- Aperfeiçoar a técnica fotoeletroquímica no sentido de aumentar a segurança durante o tratamento mediante utilização de lâmpadas negras (UVA);
- Diminuir o custo energético e, conseqüentemente, aumentar a viabilidade econômica do processo ao se utilizar de lâmpadas de baixa potência (8 W);
- Avaliar os efeitos de diferentes parâmetros operacionais durante a realização do tratamento fotocatalítico, como: concentração do eletrólito de suporte, composição da solução inicial de fenol, eletrodos, radiação UV, potencial elétrico e diferentes tempos de exposição ao tratamento;
- Identificar compostos intermediários do processo de degradação do fenol através do tratamento;
- Estabelecer a toxicidade das soluções fenólicas antes e após seu tratamento nos diferentes ensaios realizados através do uso de microrganismos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Água e a atividade humana

A água sempre influenciou a distribuição espacial dos organismos vivos, entre eles os seres humanos. Atualmente, o crescimento intenso da população humana e a poluição dos recursos hídricos deram origem a um paradigma difícil de ser enfrentado. Assim, um dos principais desafios no século XXI será de que forma aproveitar os usos múltiplos dos ecossistemas aquáticos de forma racional e equilibrada, enfocando o próprio bem estar do ser humano e a manutenção da diversidade biológica (HENRY-SILVA, 2002).

No início do século XXI a humanidade se deparou com o problema da escassez de água como uma ameaça para a saúde humana e a vida do planeta. A falta de água afeta mais que 40% da população mundial, por razões políticas, econômicas e climáticas. Em paralelo, mais de 25% da população mundial sofre de problemas de saúde, ou de higiene, relacionados à água. Apesar dos esforços institucionais para a melhoria da qualidade da água e da infra-estrutura sanitária, cerca de 1 bilhão de pessoas não têm acesso a um suprimento adequado de água e esgoto, especialmente em países da África, Ásia e América Latina (PERA TITUS et al., 2004).

A água desempenha um papel fundamental na geração e manutenção da vida na Terra. Ela compõe parte significativa das células de todos os seres vivos, estando envolvida em processos de transporte de nutrientes e dejetos; manutenção de

temperatura; produção e armazenamento de energia, entre outros. O homem, além de usar a água para suas funções vitais como todas as outras espécies de organismos vivos, também utiliza os recursos hídricos para um grande conjunto de atividades, tais como: produção de energia; transporte (navegação); sistemas de refrigeração; produção de alimentos; desenvolvimento industrial; agrícola e econômico; higienização; fins recreativos; etc. De fato a organização dos seres humanos em sociedade e seu estágio de desenvolvimento sempre estiveram associados à disponibilidade, uso e qualidade dos recursos hídricos (BRANCO, 1993).

Apesar da água cobrir aproximadamente 70% da superfície terrestre e seu volume ser de 1,41 bilhões de km³, 98% dela encontram-se na forma de água salgada, nos oceanos e mares. E, dentre os 2% de água doce, 87% está congelada em geleiras. O restante ainda subdivide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Desta forma, a água direcionada ao consumo humano com devida potabilidade representa uma pequena porção do total deste recurso na Terra (CHAPMAN, 1990). E, a descontaminação e desinfecção de águas superficiais tornam-se extremamente importante no âmbito ambiental em razão da maioria da população depender do uso potável dessas águas (LITTER, 1999).

Infelizmente, apesar da grande importância deste recurso para as nossas vidas, os sistemas aquáticos também costumam ser utilizados pelo homem como destino final de grande parte dos resíduos gerados por suas várias atividades. O aumento populacional e a intensificação dos processos produtivos agrícolas e industriais, visando atender as necessidades de um contingente cada vez maior de consumidores, aliados às irregularidades na distribuição espacial e temporal da água, têm tornado crítico o abastecimento de várias regiões do planeta, principalmente de grandes centros urbanos, onde os problemas são agravados pela elevada densidade populacional e geração de enormes quantidades de efluentes domésticos (JUNGCLAUS et al., 1978).

Por outro lado, o uso doméstico e as atividades industriais, especialmente em países desenvolvidos, geram elevadas quantidades de resíduos e efluentes que são, muitas vezes, dispostos diretamente em cursos naturais e impactam consideravelmente o meio ambiente (PERA TITUS et al., 2004).

Dentre as várias atividades antrópicas que têm contribuído para a degradação da qualidade das águas, a atividade industrial é, sem dúvida, uma das principais

fontes de poluição, principalmente devido à presença, em seus resíduos, de compostos não biodegradáveis e de grande potencial tóxico. A atividade industrial contribui negativamente para a manutenção da qualidade do meio ambiente devido, dentre vários fatores, à ineficiência dos processos produtivos (a produção/transformação de materiais não é 100% eficaz, levando a presença inerente de subprodutos e/ou matéria-prima em seus efluentes). Além disso, os processos industriais geralmente utilizam grandes volumes de água, que podem levar a contaminação de corpos d'água, sobretudo pela dificuldade para se tratar grandes quantidades de efluentes (MAHMOUD e FREIRE, 2007), podendo causar um grande impacto nas propriedades físico-químicas e biológicas deste sistema, levando a alterações drásticas no ciclo de vida em todos os níveis tróficos do ecossistema aquático.

3.2. Fenol

Os efluentes industriais são formados por uma grande variedade de substâncias e compostos inorgânicos e/ou orgânicos, que podem ser altamente perigosos quando dispostos de maneira inadequada no meio ambiente. Dentre esta ampla gama de poluentes, os compostos fenólicos vêm chamando a atenção devido à grande quantidade e diversidade de espécies com alto potencial deletério a biota aquática (HOUK, 1992; BAIRD, 2002; REBOUÇAS, 2002).

Fenol e compostos fenólicos estão entre as formas químicas poluidoras mais comumente encontradas em efluentes industriais. Estes compostos são encontrados nos efluentes de uma grande variedade de indústrias, originários dos processos de produção de plásticos, corantes, tintas, antioxidantes, polímeros sintéticos, papel; e também de indústrias ligadas à carvoaria, resinas poliméricas, farmacêuticas, têxtil, solventes, petroquímicas e refinarias de petróleo (KOJIMA et al., 1995; ANASTAS e KIRCHHOFF, 2002; KUNZ et al., 2002; RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004).

O fenol, um dos contaminantes oxigenados presentes em efluentes industriais, é uma substância incolor e cristalina usada como desinfetante e na produção de várias resinas poliméricas. Por ser muito solúvel em água, constitui-se em um sério contaminante para o meio ambiente (MATATOV-MEYAL e SHEINTUCH, 1997).

Em efluentes industriais, podem ser encontrados mais de um tipo de poluente fenólico. Algumas espécies, que apresentam estruturas mais complexas, são freqüentemente mais tóxicas que o fenol (ZHOU e FANG, 1997). Variações destes compostos (fenóis substituídos, como nitrofenóis e clorofenóis) também são gerados em grande escala e apresentam geralmente uma toxicidade superior aos seus precursores (CORSOLINIA et al., 2005). Os cresóis, clorofenóis e resorcinol, por exemplo, são encontrados em efluentes industriais, mas não foram ainda caracterizados e monitorados de forma sistemática (GUERRA, 2001).

Também, alguns compostos fenólicos estão naturalmente presentes na água do mar, uma vez que alguns bromofenóis são produzidos por algumas espécies de algas vermelhas. Entretanto, diversos estudos têm mostrado que a água poluída é a principal fonte de absorção de fenol por organismos aquáticos (COLARIETI et al., 2002).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, a USEPA (2000), os compostos fenólicos são persistentes no meio ambiente, bioacumulativos e potencialmente tóxicos.

Estes compostos são tóxicos quando descartados no meio ambiente, de forma que concentração de fenol acima de 2 mg L^{-1} é considerada tóxica para peixes com 4 dias de exposição e concentrações entre 10 e 100 mg L^{-1} apresentam-se letais à maioria dos organismos aquáticos (ANDRADE et al., 2006). Porém, os compostos fenólicos podem provocar a morte de peixes, mesmo em concentrações na faixa de 1 mg L^{-1} . Até em concentrações inferiores a esta, os fenóis apresentam-se tóxicos também a outras espécies biológicas (MISHRA et al., 1995).

Em unidades de tratamento de efluentes, elevadas concentrações de fenóis podem causar perturbação e serem tóxicas às bactérias usadas nos lodos ativados (MISHRA et al., 1995).

A contaminação de compostos fenólicos em águas potáveis pode causar sérios problemas de saúde pública. A presença destes compostos em doses subletais afeta os sistemas nervoso e circulatório, com redução do crescimento de células sanguíneas (ZHOU e FANG, 1997; GUERRA, 2001). Mesmo em pequenas quantidades ($< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$), estes compostos alteram as propriedades organolépticas da água. Esta característica constitui-se em problemas operacionais em cervejarias, destilarias e unidades de engarrafamento de água mineral. Além disso, a facilidade

de penetração na pele e membranas celulares propicia a percolação dos mesmos na cadeia alimentar gerando, efeitos hepatotóxicos e mutagênicos, além de afetarem as velocidades das reações biocatalisadas em processos como a fotossíntese e a respiração (ERIKSSON et al., 2004; LEWIS et al., 2004).

O grande potencial poluidor associado a esta classe de compostos gerou a formulação de diretrizes reguladoras dos limites de exposição dos organismos vivos aos fenóis. Desta forma, os compostos fenólicos e seus derivados figuram na lista de substâncias perigosas e poluentes prioritários da Comissão Européia (HERRMANN et al., 1983) e da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (MAMMA et al., 2004). A diretiva 80/778 da Comunidade Econômica Européia, por exemplo, determinou como concentração máxima permitida de todos os tipos de fenóis em meio aquoso, o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (FEITKENHAUER et al., 2003).

No Brasil, com a publicação da Resolução CEPRAM 2113, em 1999, o limite de concentração de fenóis no efluente final, lançado pelas indústrias no meio ambiente, foi modificado de 100 para 10 mg L^{-1} . A resolução CONAMA nº357, publicada em 18 de março de 2005, revogou a Resolução CONAMA 20/86 e define como padrão de lançamento para efluentes industriais similares aos apontados acima com o teor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais, expresso como $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (BARRAULT et al., 1998).

Por conseguinte, a necessidade do restabelecimento das áreas contaminadas, evitando futuras contaminações, tem levado ao desenvolvimento de métodos para a remoção de fenol do ambiente aquático. O objetivo principal é alcançar uma completa mineralização do poluente a dióxido de carbono e água e, além disso, reduzir as concentrações de íons tais como os cloretos ou, ainda, reduzir a toxicidade dos compostos intermediários.

3.3. Refinaria de petróleo

No caso das refinarias de petróleo, o craqueamento catalítico em leito fluidizado gera efluentes contendo concentrações consideráveis de fenol, íons sulfeto e amônia (KOJIMA et al., 1995).

Por outro lado, na indústria petroquímica, as unidades de pirólise produzem etileno a partir do craqueamento térmico da nafta a temperaturas superiores a 1000 °C, em presença de vapor d'água. Este processo também é conhecido como pirólise, que é a decomposição de um composto sob a ação exclusiva do calor (MORRISON e BOYD, 1994). A pirólise dos hidrocarbonetos presentes no gás natural, nafta ou gasóleo é economicamente uma das mais importantes reações usadas nas indústrias desde a década de 50 do século passado. No entanto, a presença de compostos fenólicos, nos efluentes gerados nos processos de pirólise de hidrocarbonetos, foi identificada posteriormente, próximo a década de 80 (ALBRIGHT et al., 1983).

A identificação da natureza das reações químicas envolvidas no processo de pirólise avançou pouco, em comparação aos avanços relacionados à tecnologia de construção de fornos de craqueamento e outros equipamentos. A decomposição pirolítica de hidrocarbonetos é uma das mais complexas reações químicas desses compostos (ALBRIGHT et al., 1983). A elevada temperatura do sistema reacional, a presença de compostos intermediários instáveis e a ocorrência de reações parciais paralelas e consecutivas constituem os principais fatores que conferem complexidade ao sistema reacional. A formação de compostos aromáticos no processo de pirólise foi descrita pelo mecanismo inicialmente proposto pelos pesquisadores Wheeler e Wood em 1930, estudando efluentes gerados pelas unidades industriais (BRITTO e RANGEL, 2008). O mecanismo de reação formulado tem como rota principal a formação de anéis aromáticos e as reações Diels-Alder do butadieno com outras olefinas. Além das reações classificadas anteriormente, ocorrem reações de superfície, de mecanismo molecular, do tipo Diels-Alder e de polimerização em fase gasosa (MORRISON e BOYD, 1994).

Todas as reações laterais originam os subprodutos do craqueamento térmico, sendo o principal deles a gasolina de pirólise, uma mistura de vários hidrocarbonetos aromáticos, parafinas e olefinas. No processo industrial, os componentes condensados da gasolina são separados d'água proveniente do vapor, injetado

juntamente com os reagentes, e estabilizados utilizando-se operações unitárias convencionais. Os compostos oxigenados formados no processo, entre eles os compostos fenólicos, concentram-se na fase aquosa por afinidade e, conseqüentemente, encontram-se presentes no efluente aquoso gerado neste processo. A formação de moléculas oxigenadas não é descrita na literatura através de mecanismos reacionais; entretanto, é prevista a partir da participação do vapor de água na reação de pirólise de hidrocarbonetos (TSANG, 1992).

Desta maneira, dentre os componentes de maior importância presentes nos efluentes de refinaria de petróleo estão os fenóis. Métodos de tratamento eficientes para a remoção destes compostos são necessários para que, posteriormente, ocorra o descarte do efluente tratado sem substâncias tóxicas.

3.4. Tratamento de efluentes industriais

Tendo em vista toda problemática ambiental gerada pelos efluentes orgânicos industriais nos últimos anos, órgãos governamentais e toda a sociedade passaram a exercer pressões demandando que as indústrias arquem com as responsabilidades de controle dos seus efluentes, ajustando o potencial poluidor de seus resíduos a níveis toleráveis, previsto em legislação, antes de dispô-los no meio ambiente. Assim, a presença de estações de tratamento de efluentes deve ser requisito básico em uma planta industrial, a fim de minimizar o impacto de seus resíduos no meio ambiente. Idealmente, as estações de depuração de compostos poluentes devem enquadrar o resíduo industrial nos parâmetros previstos por lei (HEWER, 2006), tais como: concentração de determinados compostos, DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio).

Na seleção do processo de tratamento a ser empregado em resíduos industriais, devem ser levados em conta as vantagens e desvantagens de cada método e alguns parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custo de implantação e operação, espaço físico requerido e impacto no meio receptor (SPERLING, 1996).

3.4.1. Tratamento biológico

Dentre os diferentes processos para promover a adequação dos efluentes industriais, o tratamento biológico é atualmente o método mais vastamente

empregado (KOSITZI et al., 2004). Este tipo de tratamento baseia-se na utilização dos compostos orgânicos gerados pelas indústrias como substrato para o crescimento e manutenção da população de microrganismos, os quais metabolizam estas substâncias promovendo assim a degradação dos compostos poluentes.

O tratamento biológico é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Existem, basicamente, dois tipos de tratamento biológico: o aeróbio, que utiliza o oxigênio molecular dissolvido no meio aquoso como aceptor de elétrons, transformando a matéria orgânica do substrato em CO_2 e H_2O , e o anaeróbio, que emprega algumas formas de carbono, enxofre e/ou nitrogênio como aceptores de elétrons, oxidando a matéria orgânica poluente a, majoritariamente, CO_2 e CH_4 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

De maneira geral, os microrganismos dos processos biológicos possuem capacidade de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos biodegradáveis (CORSOLINIA et al., 2005), permitindo a diminuição da DQO e DBO de alguns tipos de efluentes industriais.

O tratamento de efluentes aquosos ocorre geralmente por métodos primários, secundários e terciários, dependendo da natureza do poluente. Em alguns casos, o tratamento biológico não é possível em função do caráter refratário de alguns compostos orgânicos a este tipo de tratamento. Por esta razão, métodos físico-químicos são preferencialmente aplicados (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006).

A utilização de microrganismos em tratamentos é muito utilizada devido ao seu baixo custo, à possibilidade de tratar grandes volumes e, em solos, permitir o tratamento *in situ*. Entretanto, o tratamento biológico apresenta algumas dificuldades operacionais, pois a técnica é sensível às condições ambientais e às características do efluente como, por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (LU et al., 1995).

Apesar da grande aplicação e emprego generalizado, os processos biológicos possuem algumas limitações que podem restringir sua eficiência no tratamento de determinadas classes de poluentes/efluentes. Compostos com elevada toxicidade, como organoclorados, fenóis e outros, costumam ser recalcitrantes a este tipo de tratamento (HERRMANN et al., 1983; FEITKENHAUER et al., 2003; ERIKSSON et

al., 2004; KOSITZI et al., 2004; LEWIS et al., 2004; MAMMA et al., 2004; CORSOLINIA et al., 2005). Por estes processos se basearem na utilização de organismos vivos para a degradação dos poluentes orgânicos, o impacto de compostos altamente tóxicos na biota gera uma diminuição da população dos microrganismos e/ou modificação em seus metabolismos que acabam impedindo a degradação destes compostos. Além disso, são fatores limitantes dos processos biológicos: o tempo de tratamento, normalmente de dias ou semanas; a estreita faixa de condições ótimas de funcionamento, pH, temperatura, concentração de nutrientes; e problemas com a adsorção de compostos tóxicos na biomassa morta, que acabam promovendo somente uma transferência de fase dos poluentes. Desta forma, torna-se importante o desenvolvimento e implementação de novas tecnologias.

Assim, o uso de técnicas biológicas para a remoção de fenol em solução pode não ser a solução adequada para o problema, pois os processos biológicos não são capazes de tratar efluentes industriais com alta concentração de compostos fenólicos (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993; RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004).

Blum et al. (1986) demonstraram que, em alta concentração (de 1500 a 3000 mg L⁻¹), o fenol provoca a inibição de 50% dos microrganismos de diferentes culturas e em diferentes substratos. Este potencial inibitório do fenol, juntamente a presença outros inibidores orgânicos e inorgânicos em solução, geram uma barreira à atuação microbiana. Além do caráter biocida da molécula, compostos aromáticos torna a ação microbiana ineficiente, pois a abertura de seu anel benzênico por estes organismos pode demandar muito tempo (RAJESHWAR et al., 1994).

No que diz respeito ao tratamento biológico, a tecnologia de lodo ativado é amplamente utilizada, especialmente em centrais de tratamento de efluentes industriais (KOJIMA et al., 1995). O método consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques de lodo, com sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbicos, monitorando-se continuamente a temperatura, a DQO e os contaminantes a serem degradados. A elevada toxicidade dos compostos fenólicos torna, entretanto, inconveniente a aplicação deste método em correntes com elevadas concentrações, pois tais compostos são recalcitrantes à biodegradação e tóxicos aos microrganismos (ZHOU e FANG, 1997), uma vez que concentrações acima de 70 mg L⁻¹ de fenol são consideradas tóxicas à população microbiana (TIBURTIUS et al.,

2004). Todavia, Wu e Zhou (2001) relataram que eles são tóxicos a biota até mesmo em baixa concentração. Portanto, o tratamento adequado de efluentes fenólicos deve ser de alta importância para a proteção ambiental.

Uma alternativa no tratamento de efluentes aquosos são as tecnologias eletroquímicas devido a vantagens como versatilidade, compatibilidade ambiental e custo de operação (RAJESHWAR et al., 1994).

3.4.2. Processos eletroquímicos

Os métodos eletroquímicos possuem diversas aplicações, tais como: remoção e recuperação de íons metálicos, eletrodialise, eletrodeionização, e, especialmente, destruição de compostos tóxicos e/ou não-biodegradáveis (AREVALO e CALMANO, 2007). Porém, o maior problema associado a esta técnica é seu alto custo (CHIANG et al., 1995).

Nos tratamentos eletroquímicos, os poluentes são destruídos pelos processos de oxidação direta ou indireta. No processo de oxidação anódica direta, os poluentes são primeiramente adsorvidos na superfície do anodo e assim destruídos pela reação de transferência de elétrons. Já no processo de oxidação indireta, formas oxidantes potentes (hipoclorito/cloreto, ozônio, peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila) são eletroquimicamente geradas. Assim, os compostos poluentes são degradados em solução por reagirem com estas formas oxidantes (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004). E, todos os compostos oxidantes produzidos *in situ* são utilizados imediatamente (RAJESHWAR et al., 1994).

Sabe-se que resíduos orgânicos perigosos resultantes de operações industriais, militares e comerciais representam um dos grandes desafios na engenharia ambiental contemporânea. Assim, os Processos Oxidativos Avançados aparecem como alternativa às metodologias comumente empregadas como a incineração, que apresenta muitas desvantagens. A incineração convencional é geralmente indicada como a maneira viável no tratamento de resíduos, entretanto este procedimento pode acarretar em sérios danos em função da liberação na natureza de compostos tóxicos como dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados. Estas substâncias aparecem nas cinzas e nos gases emitidos pelo incinerador (MUNTER, 2001).

3.5. Processos Oxidativos Avançados

As tecnologias convencionais utilizadas no tratamento de água de efluentes industriais podem ser divididas, basicamente, em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Em se tratando dos métodos envolvendo transferência de fase, tem-se que eles reduzem significativamente o volume do meio, todavia baseiam-se na simples transferência de fase do contaminante sem que este seja destruído. Nestes métodos são obtidas duas fases, uma composta por água limpa e outra pelo resíduo poluente concentrado. Como exemplos desses processos têm-se: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, *air-stripping*, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação. Embora apresentem grande aplicabilidade, essas tecnologias têm dificuldade de estabelecer corretamente a disposição final do contaminante (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Já a remediação por processos oxidativos tem como vantagem a destruição dos compostos orgânicos, não somente transferindo-os de fase, e a mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, químicos ou biológicos (LITTER, 1999).

Assim, destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, o que possibilitou, nos últimos anos, o surgimento e a crescente difusão de uma nova tecnologia: os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Algumas importantes vantagens destes processos são (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- mineralização da substância contaminante;
- destruição de compostos refratários a outros tratamentos;
- transformação de resíduos recalcitrantes em biodegradáveis;
- possibilidade de tratamento *in situ* ou atuação conjunta com outros métodos, como pré ou pós-tratamento;
- forte poder oxidante, com cinética de reação elevada, não ocorrendo a formação de subprodutos ou resíduos;
- eventualmente, consomem menos energia, garantindo a viabilidade econômica do processo.

3.5.1. Histórico

A utilização de processos oxidativos avançados é antiga, sendo que o primeiro trabalho utilizando oxidantes fortes, no caso o ozônio, para tratamento e desinfecção de água foi realizado por De Meritens em 1886. Mas, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. No trabalho apresentado, a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta foi utilizada na oxidação de complexos de cianeto. Já o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea surgiu em 1976, no qual os pesquisadores objetivaram a degradação de contaminantes tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al., 2001).

Recentemente, a aplicação da eletroquímica na redução de poluição ambiental tem sido exaustivamente estudada (JÜTTNER et al., 2000; CHEN, 2004). A viabilidade da destruição eletroquímica de substratos orgânicos atrai muita atenção desde estudos pioneiros de Dabrowski nos anos 70, Kirk, Stucki, Kotz, Chettiar e Watkinson nos anos 80, Comninellis nos anos 90 até o presente (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006).

Alguns exemplos de compostos orgânicos e inorgânicos passíveis de destruição por POA são: hidrocarbonetos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno – BTEX), pentaclorofenol, nitrofenol, dioxinas, detergentes, pesticidas, cianeto, sulfeto e nitrito (MUNTER, 2001).

Em linhas gerais, os POAs, quando empregados corretamente, podem reduzir consideravelmente a concentração de contaminantes, de muitos ppm a menos de 5 ppb. Isto define a razão destes processos serem denominados os “processos de tratamento de água do século XXI” (MUNTER, 2001).

Uma das pioneiras no campo da aplicação prática dos POAs foi a companhia Solarchem Enviromental Systems do Canadá, atualmente a Chemviron, EUA. A companhia desenvolveu inúmeras instalações de sistemas UV, UV/H₂O₂ ou O₃/H₂O₂ em todo o mundo, possibilitando o tratamento de vários contaminantes em efluentes, águas subterrâneas e águas de abastecimento. Como exemplo, um sistema O₃/H₂O₂ foi utilizado na remoção de atrazina das águas do Rio Sena em Paris a uma escala de 5000 m³ h⁻¹. E, atualmente, alguns sistemas de POA já se tornaram marcas

registradas conhecidas na área de tratamento, como ULTROX, RAYOX, WEDECO, UVOX, ECOCLEAR e BioQuint (MUNTER, 2001).

3.5.2. Sistemas – Processos Oxidativos Avançados

Os POAs caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, $\text{OH}^\bullet$ (LITTER, 1999; MUNTER, 2001).

Esses radicais têm alto potencial de oxidação, menor apenas que o do flúor, como demonstrado na Tabela 1 (DOMÉNECH et al., 2001). São oxidantes limpos, não seletivos e, uma vez gerados, os radicais hidroxila atacam agressivamente todos os compostos orgânicos como na Tabela 2 (MUNTER, 2001). Eles podem degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004) e são empregados na remoção de compostos orgânicos, inorgânicos e contaminantes biológicos (BIGDA, 1995; LITTER, 1999) tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou até adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 1: Potencial redox de algumas espécies oxidantes

<u>Espécie oxidante</u>	<u>Potencial redox / V</u>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

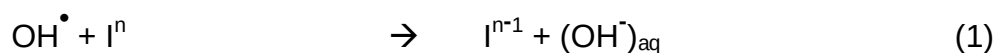
Tabela 2: Comparação da constante de velocidade de reação (k , $M^{-1} s^{-1}$) do ozônio e do radical hidroxila

<u>Composto</u>	<u>O₃</u>	<u>OH[•]</u>
Alcenos clorados	10^3 - 10^4	10^9 - 10^{11}
Fenóis	10^3	10^9 - 10^{10}
Aromáticos	1 - 10^2	10^8 - 10^{10}
Cetonas	1	10^9 - 10^{10}
Álcoois	1 - 10^2	10^8 - 10^9

Outra característica dos radicais hidroxilas, que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos observa-se constantes entre 10^6 e $10^{10} L mol^{-1} s^{-1}$, ou seja, atingem valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do OH[•] em meio aquoso, a qual é $k_{dif} = 7 \times 10^9 L mol^{-1} s^{-1}$ (LEGRINI et al., 1993).

De uma maneira geral, o radical hidroxila pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos por intermédio de três mecanismos: transferência de elétrons (Equação 1), abstração de hidrogênio (Equação 2) e adição eletrofílica (Equação 3), onde I é um íon inorgânico, R-H é um hidrocarboneto alifático e R₂C=CR um hidrocarboneto aromático (LEGRINI et al., 1993).

A reação de transferência de elétrons costuma ser a menos favorável devido à energia envolvida na reorganização dos solventes durante geração do íon hidroxila hidratado (LEGRINI et al., 1993). Assim, as reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais hidroxilas aos compostos orgânicos poluentes. E, estas reações representados na Equação 2 ocorre no caso de alcanos e alcoóis e na Equação 3 em compostos aromáticos, como os fenóis (PERA-TITUS et al., 2004).



O ataque do radical $\text{OH}^\bullet$, na presença de oxigênio, inicia uma complexa cascata de reações oxidativas conduzindo à completa mineralização do composto orgânico. Porém, as rotas exatas destas reações ainda não são muito claras (MUNTER, 2001).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e pela fotoativação de semicondutores por radiação ultravioleta (UV). Os processos envolvendo catalisadores sólidos são denominados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados de homogêneos. A Tabela 3 apresenta os principais sistemas de POA também os diferenciando quanto a presença de radiação (HUANG et al., 1993).

Tabela 3: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

<u>Sistemas Homogêneos</u>	Com irradiação
	O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Feixe de elétrons
	Ultrassom
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ultrassom}$
	$\text{UV}/\text{Ultrassom}$
	Sem irradiação
<u>Sistemas Heterogêneos</u>	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/OH^-
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
	Com irradiação
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton

3.5.2.1. Sistemas homogêneos

Nos sistemas homogêneos, ausentes de catalisadores na forma sólida, a degradação do contaminante orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos: fotólise direta com ultravioleta e geração de radical hidroxila.

A fotólise direta com UV tem a radiação como única fonte capaz de destruir o poluente e esta técnica envolve a interação de luz com as moléculas, causando a sua dissociação em fragmentos. Este processo apresenta menor eficiência comparado à geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ e, desta maneira, é utilizado de forma conjunta a compostos oxidantes, como O_3 e H_2O_2 . Sua aplicabilidade, além da remoção de contaminantes orgânicos, também pode ser encontrada em métodos de desinfecção.

Wankat (1988) demonstrou que o uso da radiação ultravioleta tem sido avaliado em dois meios: no tratamento de resíduos como compostos orgânicos voláteis e, principalmente, visando à desinfecção de água.

Estudos sobre a fotólise direta empregando radiação ultravioleta mostraram a rápida degradação de poluentes, como os clorofenóis em soluções aquosas diluídas (WANKAT, 1988). Por outro lado, a técnica mostra-se menos eficiente que os outros processos, em que a radiação é combinada com oxidantes (peróxido de hidrogênio e ozônio), ou em que catalisadores são empregados simultaneamente com a luz (VILLASEÑOR et al., 2002).

Outro mecanismo de degradação de poluentes em sistemas homogêneos é a geração de radical hidroxila. Neste caso, o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos é o radical $\text{OH}^\bullet$, o qual possui alto poder oxidante e vida curta. Sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2) irradiados ou não por luz UV.

Além disso, os radicais hidroxila podem ser gerados pela oxidação eletroquímica (Eletro-Fenton); por radiólise e feixe de elétrons (ondas eletromagnéticas); ultrassom e plasma.

Como se observa, o peróxido de hidrogênio e o ozônio são os dois principais compostos em se tratando de oxidantes fortes utilizados em tratamentos oxidativos. Com isso, alguns detalhes da utilização destes agentes estão a seguir.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um oxidante químico eficiente e de fácil manipulação, possuindo uma ampla área de aplicações, sobretudo no tratamento de efluentes. O composto foi largamente empregado em tratamento de efluentes aquosos (PERA TITUS et al., 2004), e a oxidação de compostos fenólicos, utilizando o peróxido de hidrogênio, é mais eficiente que a oxidação que usa o oxigênio molecular como oxidante, em função das propriedades oxidantes do H_2O_2 . Adicionalmente, as condições de reação requeridas para o uso do peróxido são próximas às condições ambientais, permitindo o abatimento de uma série de poluentes orgânicos sem um elevado consumo energético. Entretanto, o processo de oxidação do H_2O_2 é, atualmente, pouco utilizado de forma isolada, uma vez que sua ação pode ser potencializada pela combinação com sistemas catalíticos (BARRAULT et al., 1998).

Em se tratando do ozônio, observa-se que o interesse na sua utilização, em tratamento de efluentes, tem crescido bastante nas últimas décadas, com o desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala, com baixos custos de instalação e operação. Comparado com outros oxidantes, a água ozonizada é mais eficiente na degradação de poluentes e não é agressiva para a maioria dos organismos, uma vez que nenhum aditivo é adicionado à água. A ozonização também é amplamente utilizada no tratamento de água potável, na desinfecção bacteriana, na remoção de odor e de algas e na degradação de poluentes orgânicos. Entretanto, sua aplicação em grandes volumes de efluentes industriais é restrita devido à demanda de energia elétrica. Em função do seu poder oxidante e da ausência de produtos de decomposição perigosos, o ozônio é um agente potencial no pré-tratamento de compostos refratários que, posteriormente, poderão ser removidos através de métodos convencionais. A ozonização de compostos dissolvidos em água constitui-se em um POA, uma vez que são gerados radicais hidroxila a partir da decomposição do ozônio e a reação pode ser catalisada pela presença de traços de outras substâncias, como metais de transição (CHEN et al., 1976).

A maior barreira encontrada no uso do ozônio em processos oxidativos é o custo de operação. A energia elétrica necessária na síntese de O_3 utilizando o ar atmosférico varia entre 22 a 33 kW h/kg O_3 (MUNTER, 2001).

Em termos de demanda química de oxigênio, 2,3 mg de oxigênio são necessários para converter totalmente 1 mg de fenol em dióxido de carbono e água.

O consumo médio de ozônio por fenol oxidado varia de 1,37 a 2,09 mg/mg, sendo mais baixos a concentrações iniciais mais elevadas de fenol (CHEN et al., 1976). Além disso, o ozônio apresenta elevada reatividade com relação ao fenol em solução aquosa, em uma ampla faixa de temperatura (ANDERSON, 1976).

Apesar de ser bastante potente, a ozonização isolada conduz a uma mineralização limitada de compostos orgânicos e micropoluentes de água potável ou efluentes industriais. No abatimento de compostos fenólicos, observa-se apenas uma redução do COT (carbono orgânico total). Em função destas limitações, vários processos combinados de oxidação (tais como o O_3/H_2O_2 , UV/ O_3 , O_3 /catalisadores) vêm sendo investigados como métodos potenciais para a remoção de compostos orgânicos em água. Assim, surgem as possibilidade de sistemas combinados de tratamento de efluentes.

Na degradação fotocatalítica de fenol, com a adição de H_2O_2 na solução, obteve-se maior concentração de $OH^\bullet$ e maior eficiência de mineralização do composto (CHIOU et al., 2008). Entretanto, a degradação fenólica com a atuação individual da radiação UV e do peróxido de hidrogênio foi baixa. Já a combinação da fotólise com a oxidação por H_2O_2 somou consideravelmente na eficiência de destruição do fenol (POULOPOULOS et al., 2006).

Também, em muitos casos a oxidação de compostos orgânicos por O_3 e H_2O_2 não mineraliza totalmente o poluente em CO_2 e H_2O . Em algumas reações, os produtos intermediários que se estabelecem em solução podem possuir toxicidade igual ou até maior que a substância inicial. A completa oxidação destes compostos pode ser alcançada com radiação UV junto aos agentes oxidantes, embora a adição destes encarecer o processo, como demonstra a Tabela 4 (MUNTER, 2001).

Tabela 4: Comparação do custo de operação de alguns POAs

<u>Processo</u>	<u>Custo do oxidante</u>	<u>Custo do UV</u>
O_3/UV	Alto	Médio
O_3/H_2O_2	Alto	0
H_2O_2/UV	Médio	Alto
Fotocatálise	Muito baixo	Médio a alto

De acordo com a Tabela 4, o processo fotocatalítico apresenta razoável custo de operação, baseado principalmente na energia elétrica utilizado pela fonte de radiação. Desta maneira, a utilização de lâmpadas de baixa potência mais econômicas torna-se uma opção viável em tratamentos oxidativos por fotocatalise.

Especificamente, o processo de fotocatalise heterogênea tem merecido destaque devido à capacidade de geração de radicais hidroxila através de um processo catalítico, em que um semicondutor atua como fotocatalisador na geração dos radicais. Assim, em princípio, este processo permitiria a remoção de poluentes sem o consumo excessivo de reagentes como em outros POAs (WANG et al., 2004), tais como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV . A fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de compostos orgânicos foi tema de cerca de 5.000 publicações e centenas de patentes entre 1995 e 2006. Estes números mostram o grande potencial deste processo de tratamento de espécies químicas poluentes e o enorme interesse que este sistema despertou na comunidade científica (QOURZAL et al., 2005).

3.5.2.2. Sistemas heterogêneos

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores. Estes materiais aumentam a velocidade da reação para se atingir um equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. As reações realizadas na presença de tais substâncias são denominadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a banda de valência (BV), região de energia mais baixa, onde os elétrons não possuem movimento livre; e a banda de condução (BC), região de energia mais alta, onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS et al., 1989). Entre estas duas regiões existe a zona de *band gap*. A energia de *band gap* (E_g) refere-se à energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda menor para outra de maior energia.

Esses catalisadores são classificados quanto a sua condutividade elétrica em (Figura 1): condutores – os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC; semicondutores – há uma descontinuidade de energia entre as bandas, todavia os elétrons, por excitação eletrônica, podem superá-la, sendo

promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica; e não condutores (ou isolantes) – há uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica (DAVIS et al., 1989).

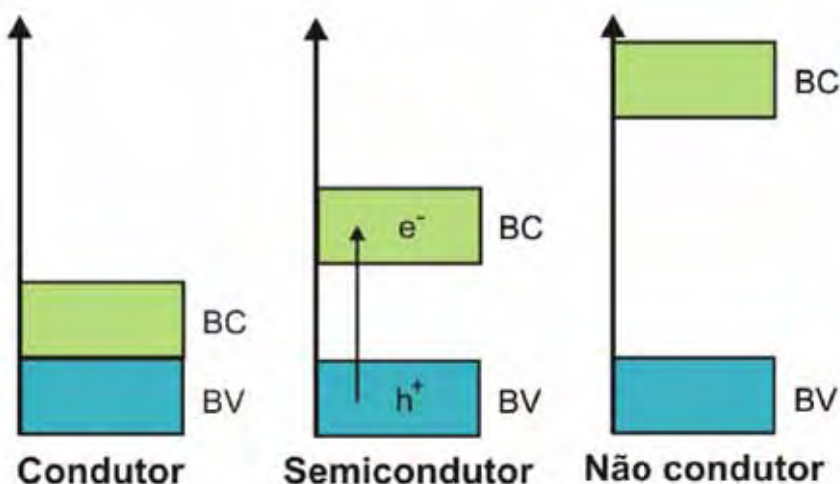


Figura 1: Níveis energéticos dos materiais.

3.5.3. Semicondutores

3.5.3.1. Modelo de bandas

O modelo de bandas descreve as propriedades eletrônicas e ópticas em sólidos. A sobreposição de um grande número de orbitais atômicos leva a formação de orbitais moleculares, com níveis de energia muito próximos. Pela alta proximidade, pode-se desprezar o espaçamento de energia entre estes níveis e assumir a formação de bandas contínuas. Os orbitais ligantes preenchidos formam a banda de valência e os orbitais antiligantes vazios formam a banda de condução (RONCONI, 1998).

Nos semicondutores e isolantes, as bandas de valência e de condução são separadas por uma distância chamada de região proibida ou *band gap* de energia (E_g). Em metais, estas bandas se sobrepõem, evidenciado na Figura 2 (BARD e FAULKNER, 1980).

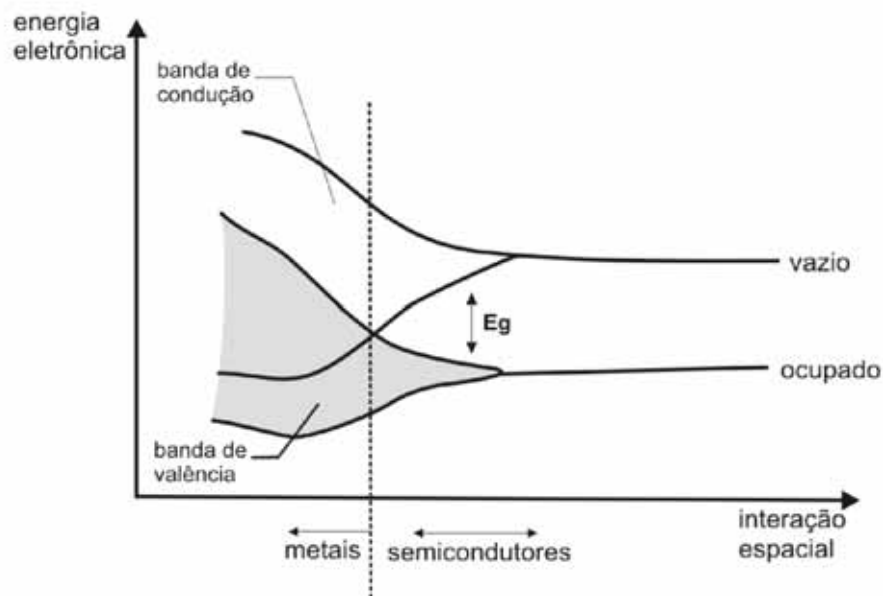


Figura 2: Modelo de bandas de energia.

Para os metais na temperatura de 0 K, a banda de condução é parcialmente preenchida com elétrons e a banda de valência é parcialmente vazia. Como as bandas se sobrepõem, os elétrons podem mover-se para um nível maior de energia com o aumento da temperatura (RONCONI, 1998).

Considerando-se um material semiconductor a 0 K, a banda de valência é completamente preenchida por elétrons e a banda de condução completamente vazia, não há condução elétrica e o material é um isolante. A promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução ocorre por meio de excitação térmica, óptica ou elétrica. Neste caso, o semiconductor é chamado de intrínseco (KITTEL, 1996).

Os processos de excitação promovem a transição de elétrons para a banda de condução, deixando portadores de carga positiva na banda de valência denominados lacunas (h^+), e portadores de carga negativa na banda de condução chamados elétrons (e^-). A formação destes defeitos eletrônicos é responsável pelo mecanismo de condução (Figura 3).



Figura 3: Formação de transportadores de carga por excitação óptica, térmica ou elétrica em semicondutores intrínsecos.

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pela capacidade de determinados semicondutores adsorverem fótons e gerar sítios reativos que podem catalisar a oxidação de espécies químicas. A Figura 4 (CARP et al., 2004) mostra os valores de energia de *band gap* para vários semicondutores. De um modo geral, a habilidade do semicondutor em promover a transferência de elétrons foto gerados para partículas adsorvidas em sua superfície é governada pelas energias de banda dos semicondutores e dos potenciais redox dos adsorbatos (HERMMANN, 1999).

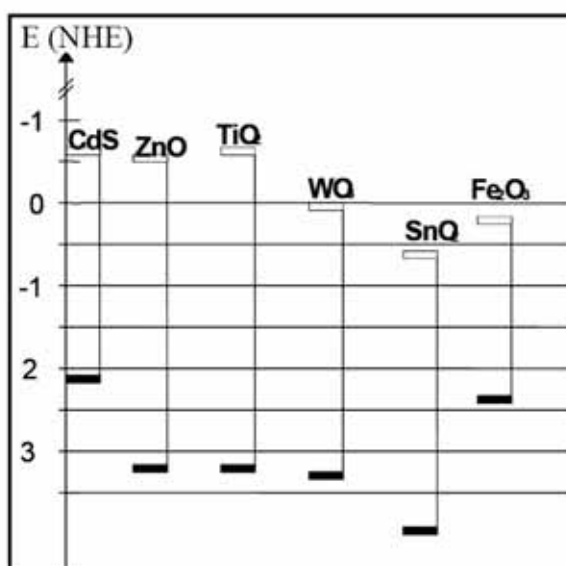


Figura 4: Potencial das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores.

Os potenciais redox das bandas de condução e valência refletem a habilidade do sistema para produzir oxidações e reduções na superfície da partícula do semicondutor (SCHRANK et al., 2002). O potencial de banda plana, V_{fb} , estabelece a energia de ambos os transportadores de carga na interface semicondutor-eletrolito e depende da natureza do material (semicondutor) e do sistema em equilíbrio com a

superfície do semicondutor (SERPONE, 1997). Do ponto de vista termodinâmico, os pares adsorvidos podem ser reduzidos fotocataliticamente pelos elétrons da banda de condução se eles apresentarem o potencial de redução mais positivo que o V_{fb} , e ser oxidados pelas lacunas da banda de valência se tiverem os potenciais de redução mais negativos que V_{fb} (YAMAZAKI et al., 2003).

Defeitos também podem ser introduzidos através da adição de impurezas conhecidas como dopantes que afetam significativamente a condutividade elétrica de semicondutores. Neste caso, os semicondutores são conhecidos como extrínsecos (RONCONI, 1998). Por exemplo, Bernasik et al. (1993) observaram um aumento de 5 vezes na condutividade elétrica do TiO_2 com a presença do dopante Nb_2O_5 .

Alguns exemplos de semicondutores são: óxido de zinco (ZnO), óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de estanho IV (SnO_2), dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de silício (SiO_2), trióxido de tungstênio (WO_3), trióxido de ferro (Fe_2O_3), trióxido de alumínio (Al_2O_3), pentaóxido de vanádio (V_2O_5), sulfeto de cádmio (CdS), sulfeto de zinco (ZnS), dentre outros (MIHAYLOV et al., 1993; TANAKA e HISANAGA, 1994; RAJESHWAR, 1995; QOURZAL et al., 2005).

3.5.3.2. Dióxido de titânio (TiO_2)

Idealmente, um semicondutor empregado no processo de fotocatalise heterogênea, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente e biologicamente inerte; fotocataliticamente estável; de fácil produção e uso; e não representar riscos ambientais e aos seres humanos. O TiO_2 enquadra-se relativamente bem em todas estas características, além de apresentar um custo baixo em relação aos outros catalisadores (GOGATE e PANDIT, 2004). Tal associação de características favoráveis tornou o TiO_2 o material mais empregado neste tipo de estudo.

Desta forma, dentre todos os semicondutores conhecidos, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em água e efluentes. Algumas outras vantagens apresentadas pelo TiO_2 são: o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a durabilidade (vida útil), a estabilidade química (pH) e a fotoestabilidade (LITTER,

1999; CHEN et al., 2001; HARPER et al., 2001; MUNTER, 2001; LATHASREE et al., 2004; QUAN et al., 2004; SANTOS et al., 2006; HOSSEINI et al., 2007).

O TiO_2 é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800 °C. Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais.

Por ser um material atóxico e quimicamente inerte, o TiO_2 vem sendo usado em várias aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas (SANKAPAL et al., 2005), células solares (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991), purificação de meio ambiente (IKEZAWA et al., 2001), em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas (GOPAL et al. 1997), na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado na geração de gás hidrogênio (FOX e DULAY, 1993).

Apresenta três espécies de estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita, sendo que apenas as duas primeiras estruturas são produzidas comercialmente (SAUER, 2002). Porém, é importante ressaltar que foi identificada a forma bruquita do TiO_2 em alguns trabalhos (LIU et al., 2003; COSTA et al., 2006; ÁDAN et al., 2007). Geralmente, a fase bruquita é instável e de baixo interesse. A fase rutilo é formada em altas temperaturas, mas a fase anatase é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de 450 °C) (CASTAÑEDA et al., 2003).

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos, impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas, como exposto pela Figura 5 (ZIOILLI e JARDIM, 1998). A energia de *band gap* das formas anatase, igual a 3,23 eV - 384 nm, e rutilo, igual a 3,02 eV - 411 nm, (RAJESHWAR, 1995) tornam possível a geração de lacunas energéticas sob irradiação e, assim, reações oxidativas (LITTER, 1999).

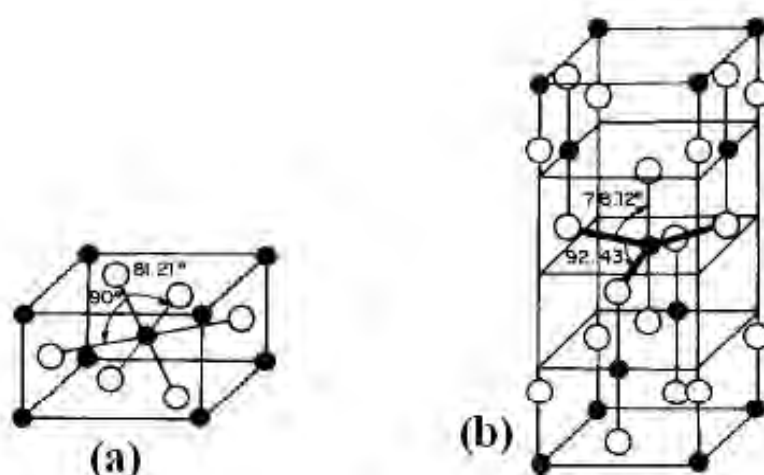


Figura 5: Cella unitária de TiO_2 , (a) rutilo e (b) anatase.

O TiO_2 cristalino é encontrado em três diferentes estruturas: rutilo, tetragonal (GRANT, 1959); anatase, tetragonal (SAMSONOV, 1982); e bruquita, ortorrômbica (QOURZAL et al., 2005). Entretanto, as formas anatase e rutilo são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações deste semicondutor (HEWER, 2006). As células unitárias tanto do rutilo quanto da anatase, podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos (QOURZAL et al., 2005). No caso do rutilo cada octaedro está em contato com outros dez octaedros vizinhos, enquanto que para anatase cada octaedro está em contato com oito vizinhos. A Figura 6 mostra a célula unitária dos cristais do TiO_2 nas estruturas anatase, rutilo e bruquita.

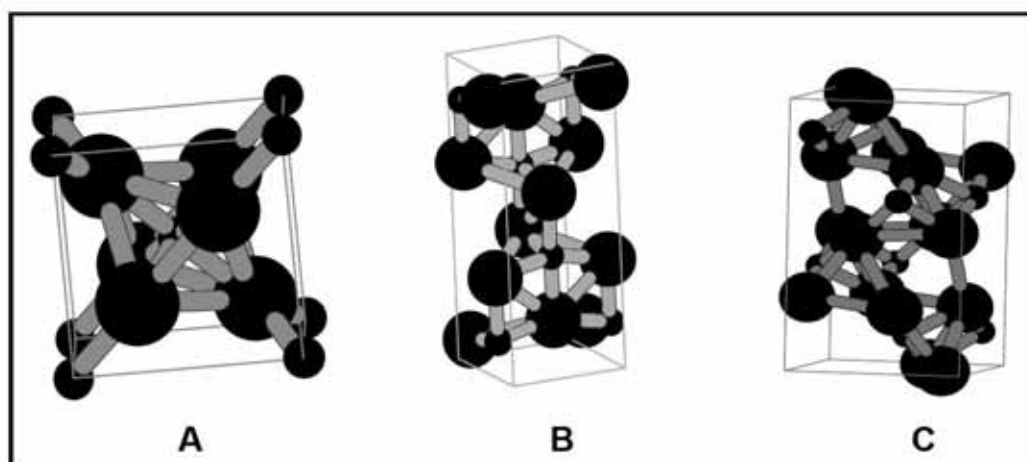


Figura 6: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (A) rutilo, (B) anatase e (C) bruquita.

O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbicas, ao passo que na anatase o arranjo octaédrico é significativamente

distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbica. Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas eletrônicas diferentes (DIEBOLD, 2003). Por exemplo, para energia de *band gap* e densidade tem-se para a anatase valores iguais a $E_g = 3,23 \text{ eV}$ e $d = 3,894 \text{ g cm}^{-3}$; e para rutilo, $E_g = 3,02 \text{ eV}$ e $d = 4,250 \text{ g cm}^{-3}$. Também, as partículas de TiO_2 rutilo podem apresentar um tamanho por volta de 100 nm (KRÝSA et al., 2007) ou entre 50 e 70 nm (BUTTERFIELD et al., 1997b; HARPER et al., 2001; CURTIS et al., 2002).

Cálculos termodinâmicos baseados em valores de calorimetria mostram que o rutilo é a forma mais estável deste semicondutor, sendo assim a forma favorável (NAVROTSKY et al., 1967). A entalpia de transformação de fase de anatase para rutilo é baixa. Entretanto, cineticamente, a anatase é estável, pois sua passagem para a fase rutilo é muito lenta a temperatura ambiente, onde praticamente não se observa esta transição (KUMAR et al. 1992). A conversão de anatase em rutilo é muito estudada, pois este é um dos parâmetros mais críticos na aplicação deste semicondutor como fotocatalisador, em catálises de um modo geral, e como material cerâmico (KUMAR et al., 1993).

3.5.3.3. Fotoativação do TiO_2

Por ser um semicondutor, o dióxido de titânio, em seu estado normal, aparece com seus níveis de energia não contínuos e sem condutividade. No entanto, quando irradiado com fóton ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de *band gap* (3,2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência à banda de condução, produzindo um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, há a possibilidade da recombinação externa ou dele participar das reações de oxirredução, com absorção de espécies como H_2O , $\text{OH}^\cdot$, O_2 e compostos orgânicos (LITTER, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). O mecanismo simplificado de fotoativação de um catalisador semicondutor está ilustrado na Figura 7.

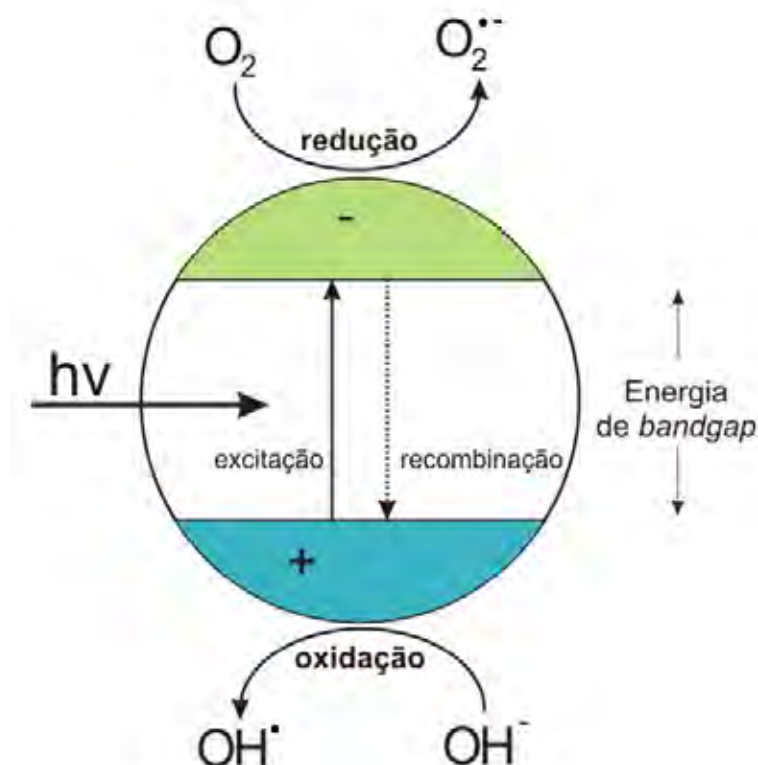
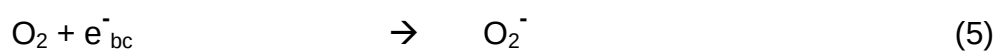
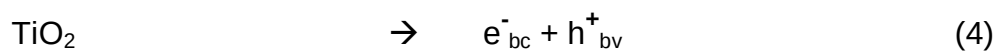
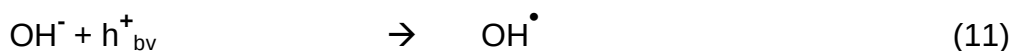
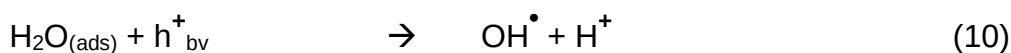
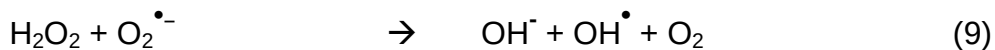
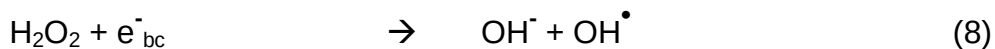
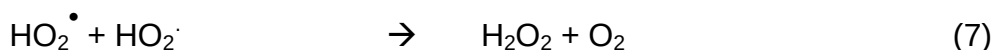


Figura 7: Formação do par elétron/lacuna no semicondutor sob excitação por raios UV no processo de fotocatalise heterogênea.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna (h^+) da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila (OH^-), produzindo radicais hidroxila ($OH^\bullet$). As reações de redução podem ocorrer entre o elétron (e^-) da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este, por sua vez, produz radicais hidroxila.

Assim, a excitação eletrônica leva a formação do par elétron/lacuna (e^-_{bc}/h^+_{bv}), o qual pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos ou interagir com o meio por diferentes vias reacionais para promover a remoção indireta do poluente pela geração de radicais hidroxila, conforme as Equações 4-11. A Equação 12 demonstra a recombinação do par e^-/h^+ , o que contribui de forma negativa ao processo de fotocatalise heterogênea e à remoção dos poluentes alvos, pois a energia fornecida ao sistema é perdida na forma de calor.



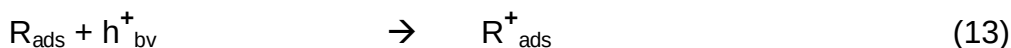


As reações de redução ocorridas na banda de condução evidenciam a importância do oxigênio no processo. Entretanto, diversos autores (KLAUSNER e GOSWAMI, 1993; BEDFORD et al., 1994; WYNESS et al., 1994) demonstraram que não é necessário a injeção de ar na solução como método de aeração do processo. A absorção de oxigênio ocorrida na superfície da solução é suficiente para a oxidação fotocatalítica. Isto significa que a absorção de oxigênio pela fase líquida não é um parâmetro limitante para a oxidação.

3.5.3.4. Mecanismos de oxidação via TiO_2/UV

3.5.3.4.1. Mecanismo direto (h^+_{bv})

O mecanismo de oxidação direta da lacuna fotogerada na banda de valência (antes que ela seja captada na superfície do TiO_2) e o composto orgânico é o menos aceito, embora o potencial de oxidação para muitos compostos orgânicos esteja acima do potencial da banda de valência do TiO_2 anatase (ZIOILLI e JARDIM, 1998). Então, pelo menos termodinamicamente, poderiam oxidar-se diretamente através das lacunas geradas no TiO_2 (Equação 13).

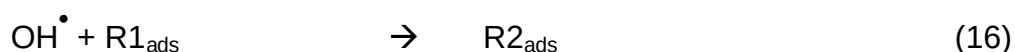


Os pesquisadores que admitem a oxidação direta (via h^+) justificam que a lacuna fotogerada atua como um oxidante através de transferência de elétrons, enquanto a oxidação indireta (via $\text{OH}^{\cdot}$) comporta-se como radical livre abstraindo

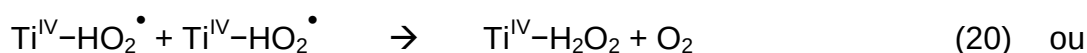
átomos de H da molécula orgânica ou adicionando-se às ligações duplas C=C, quando presentes. O mecanismo envolvendo via direta de lacunas positivas (h^+) foi postulado para explicar a oxidação fotocatalisada por TiO_2 de oxalato e íons tricloroacético, com falta de átomos de hidrogênio abstraíveis ou insaturações (MAO et al., 1991). Outros pesquisadores também têm assumido um mecanismo via oxidação direta para vários compostos orgânicos como etapa primária da oxidação (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

3.5.3.4.2. Mecanismo indireto ($OH^\bullet$)

A maioria dos trabalhos considera que a oxidação ocorre indiretamente através do radical hidroxila na superfície do semiconductor (Equações 14-17; onde R1 é um substrato e R2 o substrato oxidado) o qual é gerado pela lacuna aprisionada na superfície do TiO_2 .



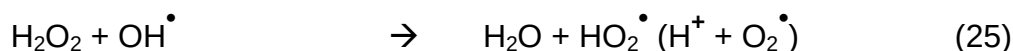
O mecanismo acima proposto é sustentado por evidências experimentais, tais como a natureza de intermediários de reação hidroxilados e espécies $OH^\bullet$. No entanto, há ainda controvérsias com relação à origem destes radicais $OH^\bullet$ na superfície do catalisador, por serem desconhecidas as funções exatas do O_2 e da H_2O e o mecanismo detalhado da fotorreação. Anpo et al. (1991) sugeriram que radicais hidroxila são formados não apenas via lacunas fotogeradas e água na superfície, mas também via elétrons e oxigênio como demonstrado pelas Equações 18-22. É proposto que moléculas de oxigênio dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxido ($O_2^{\bullet-}$), precursores de peróxido de hidrogênio o qual pode dissociar-se em radicais $OH^\bullet$; tanto $OH^\bullet$, como $HO_2^\bullet$ e H_2O_2 são espécies detectadas em solução aquosa de TiO_2 irradiada.



Efeitos favoráveis e indesejáveis são esperados do peróxido de hidrogênio em processos fotocatalíticos. Os efeitos favoráveis são decorrentes da redução do H_2O_2 diretamente pelos elétrons da banda de condução ou indiretamente via íon-radical superóxido, gerando radical $\text{OH}^{\bullet}$ (Equações 23 e 24).



Efeitos desfavoráveis podem ser observados se o H_2O_2 atuar como sequestrador de h^+ visto que ele compete com a oxidação da H_2O para formação do radical $\text{OH}^{\bullet}$ ou oxidação do composto orgânico para o correspondente cátion-radical. O H_2O_2 pode também ser desfavorável para a fotodegradação do composto orgânico ao produto desejado por reagir com o radical $\text{OH}^{\bullet}$, consumindo-o e gerando a espécie $\text{HO}_2^{\bullet}$ que é menos reativa que $\text{OH}^{\bullet}$, entretanto esta reação é menos comum (Equação 25).



Finalmente, o H_2O_2 pode competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador (este fenômeno obviamente depende da natureza química do composto orgânico) além de poder modificar as camadas superficiais do óxido semiconductor, o que certamente afeta o processo fotocatalítico da superfície (PICHAT et al., 1995).

Outro ponto polêmico refere-se à fase em que a oxidação do composto orgânico ocorre: se o radical hidroxila gerado permanece adsorvido na superfície do catalisador ou se é liberado da superfície para reagir em solução com o composto orgânico, que também pode estar adsorvido ou livre.

Há várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; difundir pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou molécula em solução; e pode liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre.

Não há diferença mecânica entre as Equações 14 e 16 e as Equações 15 e 17. Não é possível distinguir entre as reações de um radical adsorvido e as reações de um radical livre muito próximo da superfície do fotocatalisador. Por causa da sua alta reatividade, o radical não é capaz de difundir muito longe da superfície antes de reagir. Entretanto, é plausível assumir que o radical hidroxila esteja presente como um radical difusível (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

3.5.3.5. Dopagem de semicondutores

É comum identificar a presença de íons metálicos dissolvidos em águas naturais ou efluentes industriais, e os íons podem afetar sensivelmente a taxa e a eficiência das reações fotocatalíticas. Este efeito foi encontrado na remoção de hidrocarbonetos aromáticos, ácidos benzóicos, fenóis, ácidos alifáticos e outros compostos orgânicos na presença de íons metálicos, principalmente Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ag^+ (LITTER, 1999).

O aumento nos níveis fotooxidativos pela adição destes íons metálicos foi atribuído, em primeira instância, à habilidade dos íons em roubar elétrons na superfície do semicondutor, reduzindo, assim, a recombinação elétron/lacuna. Portanto, a presença de íons metálicos resulta numa maior taxa de formação de $\text{OH}^\bullet$ (WEI e WAN, 1992).

Desta forma, um aprimoramento das técnicas de síntese, para a obtenção de catalisadores com características físicas mais vantajosas, pode contribuir de forma decisiva para o aumento da atividade fotocatalítica de semicondutores como o TiO_2 . Além disso, a preparação do catalisador também permite a modificação estrutural

destes materiais (através, por exemplo, da deposição dos metais de transição nas partículas do catalisador) que podem contribuir para aumentar a atividade do processo de fotocatalise heterogênea (VAMATHEVAN et al., 2001).

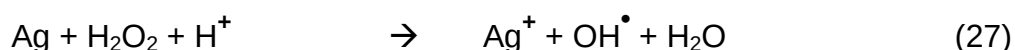
Nos últimos anos, a dopagem das nanopartículas de TiO_2 com metais tem sido foco de inúmeras pesquisas, pois a introdução de íons metálicos acarreta, em alguns casos, num acréscimo de atividade fotocatalítica do TiO_2 (LIU et al., 2003) em função da redução na taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna (ADÁN et al., 2007).

Portanto, a deposição de metais em semicondutores tem sido vastamente utilizada como uma técnica para aperfeiçoar a atividade fotocatalítica. Esta modificação de semicondutores por metais é realizada por diferentes métodos, e seu resultado na eficiência do processo oxidativo depende do procedimento na preparação e das propriedades físico-químicas finais do material (LITTER, 1999).

A utilização do eletrodo de titânio dopado com óxidos nobres em tratamento de efluentes tem-se se tornado comum devido ao seu desempenho degradativo, estabilidade, baixo custo e vida útil (COMNINELLIS e VERCESI, 1991). O uso de íons de metais de transição influencia na oxidação da água por fotocatalise heterogênea (LITTER, 1999).

Dopagem de semicondutores, principalmente TiO_2 , por metais e íons metálicos, tais como Cu, Fe, Ag, Cr, Pt, Pd, Rh, Ir, Os e Au, tem sido realizadas. E, os procedimentos mais usuais na modificação de semicondutores são a impregnação térmica e a fotodeposição (LITTER, 1999).

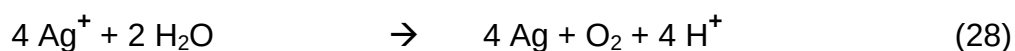
A adição de AgNO_3 sobre TiO_2 apresentou benefícios devido à alta eficiência do Ag^+ em roubar elétrons, tanto em anatase quanto rutilo. O efeito do Ag^+ foi proposto pela adsorção na superfície catalítica, na Equação 26, ou através da decomposição do peróxido de hidrogênio produzido, na Equação 27 (LITTER, 1999):



Sob presença de oxigênio, a eficiência fotocatalítica é ainda maior. Foi sugerido que o Ag^0 depositado sobre o TiO_2 melhora a separação de cargas e a redução do oxigênio (LITTER, 1999).

Diversos estudos reportaram uma melhor evolução do oxigênio em suspensões aquosas de TiO_2 , CdS , SrTiO_3 , WO_3 e outros semicondutores irradiados e na presença de aceptores de elétrons como Ag^+ , PtCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} e FeCl_3 (LITTER, 1999).

O melhor rendimento quântico na formação de oxigênio na presença de Ag^+ tem sido atribuído na irreversibilidade da fotorreação (Equação 28) que permite a sustentação da geração de oxigênio até que a redução da prata seja completa (LITTER, 1999).



A deposição de metais, na superfície das partículas do catalisador, com potencial de redução, dos íons metálicos, superior ao da banda de condução tem sido apresentada como uma das alternativas mais eficientes para impedir o processo de recombinação entre os pares e^-_{bc}/h^+_{bc} (VAMATHEVAN et al., 2001). A Figura 8 exemplifica o mecanismo envolvido neste tipo de abordagem, que é baseada em um ciclo que envolve a oxidação do metal adsorvido no catalisador pelo oxigênio dissolvido, os quais catalisam a redução de oxigênio permitindo um aumento na geração de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$, que, por sua vez, produzem $\text{OH}^{\bullet}$. Em seguida, a espécie metálica oxidada é reduzida pelo elétron fotogerado: a reação deste elétron com a espécie metálica impede o "consumo" da lacuna, que fica disponível para interagir com H_2O ou OH^- e gerar radicais hidroxila (SUNG-SUH et al., 2004).

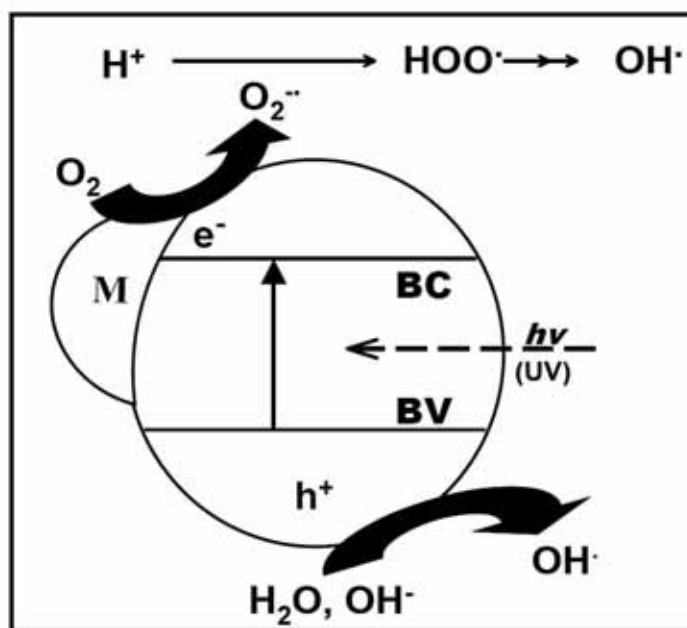


Figura 8: Aumento do rendimento quântico do TiO_2 pela adsorção de metais em sua superfície.

A dopagem de partículas de TiO_2 por íons prata apresentou ótimo resultado no ganho de atividade fotocatalítica no semicondutor, e este aumento se deve a uma modificação estrutural do TiO_2 (LIU et al., 2003). Por outro lado, Xie et al. (2005) realizaram um estudo da influência de íons lantanídeos na dopagem de TiO_2 e revelaram que a capacidade de adsorção destes fotocatalisadores foi superior ao TiO_2 puro; por conseguinte, esta maior adsorção por parte dos catalisadores dopados com lantanídeos refletiu em um aumento na eficiência de degradação na processo de fotocatalise heterogênea.

Doboz e Sobczynski (2003) revelaram que a fotodeposição de pequenas quantidades de prata sobre a superfície de óxido de titânio (IV) melhorou sua atividade fotocatalítica durante a degradação de fenol. A concentração ótima de prata para a deposição sobre a superfície do eletrodo foi 0,5% em peso, sendo que o tratamento fotoeletroquímico promoveu completa mineralização do fenol.

Luo e Hepel (2001) observaram que o corante têxtil “Naphtol Blue Black” foi degradado efetivamente, utilizando-se o processo fotoeletroquímico. Estes pesquisadores sintetizaram um novo eletrodo, mediante eletrodeposição de filmes de trióxido de tungstênio (WO_3) sobre um substrato de platina (Pt). Após a deposição do filme de WO_3 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, a atividade fotocatalítica do eletrodo e a sua durabilidade foram aumentadas.

Martins et al. (2007) mostraram que, apesar de promover a mineralização dos poluentes, as constantes cinéticas obtidas com o emprego de CeO_2 em processos fotocatalíticos são relativamente baixas. Assim, algumas estratégias de modificação destes semicondutores estão sendo estudadas para melhorar seu desempenho fotocatalítico. As principais abordagens neste sentido são: deposição de metais nobres e metais de transição na superfície das partículas dos semicondutores; dopagem dos catalisadores com metais de transição e emprego de semicondutores de óxidos mistos (OPPENLANDER, 2003). Estas duas últimas opções têm demonstrado um grande potencial de aplicação, principalmente por permitir a utilização e incremento das propriedades catalíticas de materiais já consagrados, como o TiO_2 .

3.5.3.6. Eletrodos térmicos

Como já descrito acima, um aperfeiçoamento das técnicas de síntese pode contribuir para o aumento da atividade fotocatalítica de semicondutores como o TiO_2 . A síntese de semicondutores pode acarretar em uma melhoria na eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea já que estas rotas sintéticas são capazes de fornecer materiais com características superficiais interessantes do ponto de vista catalítico (HEWER, 2006).

O TiO_2 pode ser preparado em forma de pó, cristais ou em camada delgada. O pó e a camada delgada são constituídos de grânulos de cristais de alguns nanômetros até vários micrômetros (HEWER, 2006).

A aplicação de TiO_2 em forma de pó em processos fotocatalíticos no tratamento de águas contaminadas confronta com duas grandes dificuldades: a necessidade de remoção das partículas do catalisador da água tratada; e a ineficiência em razão da alta cinética de recombinação dos pares elétron/lacuna comparada a geração de radicais hidroxila (HARPER et al., 2001). Esta ineficiência é devido à maioria de energia luminosa ser gasta na forma de calor, tornando sua eficiência na geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ por volta de somente 4% (SUN e BOLTON, 1996).

Outra desvantagem encontrada na utilização de TiO_2 particulado em suspensão é a limitada penetração da radiação UV em solução, pois as próprias

partículas do catalisador absorvem muito dessa radiação, bem como alguns compostos orgânicos (CHEN et al., 2001).

Para eliminar os problemas acima, surgem o método de imobilização do TiO_2 sobre substratos variáveis e a produção de filmes térmicos de óxido sobre eletrodos de titânio. O desenvolvimento destes procedimentos promove ao menos três importantes vantagens: (1) elimina o processo de separação das partículas catalisadoras do efluente tratado e permite um contínuo tratamento; (2) a camada de TiO_2 sobre um substrato é porosa, portanto possui uma grande área superficial para promover a degradação de moléculas contaminantes; e (3) quando um material condutor é utilizado como substrato, o filme catalítico de óxido pode ser conectado a um potencial elétrico a fim de reduzir a taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna por remoção dos elétrons excitados, conquistando desta maneira uma melhor eficiência no processo (CHEN et al., 2001).

Diversos autores revelaram que a maneira mais fácil de preparar camadas de TiO_2 é por oxidação térmica do titânio (CAMARA et al., 1995; BUTTERFIELD et al., 1997b; PALOMBARI et al., 2002; WALDNER e KRÝSA, 2005; KRÝSA et al., 2007). Esta oxidação ocorre na presença de oxigênio por volta de 500 a 800 °C.

O pré-tratamento do semicondutor é um importante passo no preparo das camadas de óxido por oxidação térmica. Especialmente em curtos tempos de oxidação, a remoção da camada passiva de óxido do eletrodo deve ser cuidadosamente realizada para que ocorra uma homogeneidade na camada de TiO_2 formada termicamente (KRÝSA et al., 2007).

No preparo de camadas de TiO_2 por oxidação térmica de eletrodos de titânio, temperaturas acima de 550 °C favoreceram a formação da forma rutilo, enquanto a forma anatase é ausente (KRÝSA et al., 2007). Observa-se também que, com o aumento da temperatura de oxidação, a intensidade de TiO_2 rutilo aumentou, o que corresponde diretamente com o acréscimo na espessura do óxido sobre o substrato.

Palombari et al. (2002) e Krýsa et al. (2007), ambos utilizando altas temperaturas na oxidação térmica do titânio para a formação das camadas de TiO_2 , determinaram a ausência da forma anatase e a predominância da forma rutilo do óxido pelas análises por difração de raios X dos eletrodos preparados.

De acordo com Christensen et al. (2003), a espessura do filme de TiO_2 sobre a superfície do eletrodo de titânio, exerce forte influência sobre a eficiência do tratamento fotoeletrolítico. Caso o filme sobre a superfície do metal for muito

espesso, as lacunas geradas estarão localizadas muito profundamente e dificilmente alcançarão a superfície, diminuindo assim a formação de $\text{OH}^\bullet$. Por outro lado, se o filme for muito fino, uma pequena quantidade da luz incidente será absorvida, fazendo com que poucos desses radicais sejam formados. Contudo, o aumento de espessura na camada de TiO_2 promove maior absorção dos fótons de UV e, portanto, maior concentração de elétrons foto gerados (KRÝSA et al., 2007).

A densidade de corrente do eletrodo depende da espessura da camada de óxido nele formada termicamente com presença de ar. Uma maior espessura da camada promove uma maior intensidade de corrente e, deste modo, uma melhor separação dos pares elétron/lacuna. No entanto, filmes de TiO_2 muito espessos diminuem esta intensidade de corrente em função do aumento da resistência elétrica no eletrodo (PALOMBARI et al., 2002).

Addamo et al. (2005) estudaram a eficiência fotocatalítica de partículas de TiO_2 sintetizado por hidrólise de tetracloreto de titânio (precipitação homogênea) na degradação de 4-nitrofenol. O TiO_2 nanoestruturado apresentou uma maior atividade catalítica quando comparado com o TiO_2 P25 Degussa, o qual é sintetizado por deposição química a vapor (JONES e CHALKER, 2003), e é o material comercial mais utilizado em estudos de fotocatalise heterogênea. Os autores observaram que a fotoatividade do catalisador dependia de um compromisso entre a cristalinidade e o tamanho de partícula. O aumento da cristalinidade pela calcinação a temperaturas mais elevadas acarretou em um aumento do tamanho de partícula, provocando um efeito deletério na fotodegradação do composto orgânico poluente.

O estudo de Christensen et al. (2003) na desinfecção de águas com *E. coli* revelou que a fotoeletrocatalise promovida por eletrodos apresentou maior eficiência na destruição das células bacterianas do que a fotocatalise direta promovida por TiO_2 particulado (P25 Degussa).

Estudos declararam que eletrodos térmicos foram claramente mais eficientes na desinfecção de águas do que eletrodos produzidos por método sol-gel. Na destruição de células de *E. coli* (BUTTERFIELD et al., 1997a; CHRISTENSEN et al., 2003) e de esporos de *Clostridium perfringens* (BUTTERFIELD et al., 1997a) e *Cryptosporidium parvum* (CURTIS et al., 2002), filmes de TiO_2 termicamente produzidos de TiO_2 obtiveram melhores resultados do que eletrodos sol-gel. A melhor eficiência fotocatalítica de eletrodos térmicos sobre eletrodos sol-gel se deve

a menor taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna na superfície da camada de óxido e a uma maior fotocorrente apresentada, com redução desta recombinação de cargas, pela aplicação de pequenos potenciais elétricos (HARPER et al., 2001).

A disposição do eletrodo em relação à fonte luminosa também é muito importante. Matsunaga et al. (1988) imobilizaram TiO_2 em membrana de acetilcelulose e obtiveram um resultado melhor do que com a utilização de pó. O dióxido de titânio imobilizado apresentou uma maior eficiência principalmente quando se tratou uma grande quantidade de bactérias, pois nessas circunstâncias, a quantidade de pó que deveria ser adicionada seria muito grande, provocando os efeitos indesejáveis de sombra. A membrana foi disposta de tal forma que permitia um máximo contato com a fonte luminosa, uma vez que as perdas de energia eram pequenas, garantindo uma maior eficiência. Também, tem-se que a densidade de radicais hidroxila é maior próximo a superfície do semicondutor e decresce rapidamente em função da distância desta superfície (CHIOU et al., 2008).

3.5.4. Potencial elétrico – drenagem eletrônica

Como dito anteriormente, as reações de recombinação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} competem com os processos de transferência de carga para as espécies adsorvidas na partícula do catalisador. Esta recombinação pode ocorrer no cerne da partícula do semicondutor ou em sua superfície. Obviamente as reações de recombinação são prejudiciais para a eficiência dos processos fotocatalíticos, já que diminuem o número de processos de transferência de carga e etapas subsequentes (MATTHEWS, 1988). Assim, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre diferentes processos de transferência de cargas na interface do semicondutor, envolvendo os elétrons e a lacunas positivas e suas desativações através das reações de recombinação.

O potencial eletroquímico dos elétrons no semicondutor é definido pelo nível Fermi de energia (E_F). A irradiação do semicondutor com fótons capazes de excitarem seus elétrons resulta na produção de pares elétron/lacuna na sua estrutura eletrônica. Entretanto, a maioria destes simplesmente se recombina, perdendo a energia luminosa absorvida em forma de calor (HARPER et al., 2001). Conseqüentemente, a recombinação dos elétrons e das lacunas fotogerados é

responsável por relativa queda na eficiência durante a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (KRÝSA et al., 2007).

A aplicação de um potencial positivo no eletrodo TiO_2 imerso em solução aquosa diminui seu E_F . Desta maneira, qualquer elétron foto gerado estará em solução, podendo ser carregado diretamente ao contra-eletrodo inerte. Em contrapartida, as lacunas produzidas fotocataliticamente estarão na superfície da camada de óxido. Logo, a aplicação do potencial elétrico claramente favorece a separação dessas cargas, diminuindo o fenômeno da recombinação dos pares; e, deste modo, aumenta a eficiência na formação de radicais $\text{OH}^\bullet$ na superfície do semicondutor (HARPER et al., 2001), proporcionando um aumento na taxa de degradação da substância em solução (WALKER et al., 1995).

Pela inerente condutividade de um eletrodo de titânio coberto com TiO_2 , um potencial elétrico pode ser acoplado ao sistema durante a irradiação por UV e, com isso, aumentar o efeito fotocatalítico (BUTTERFIELD et al., 1997b). Deve-se ressaltar que camadas de TiO_2 crescidas termicamente sobre um substrato de titânio possuem alta condutividade elétrica, tornando-as, assim, com melhor eficiência fotocatalítica junto a um potencial elétrico (KRÝSA et al., 2007). A maior fotocorrente presente nas camadas de TiO_2 crescidas termicamente em relação às camadas formadas por partículas (P25 Degussa) é devido ao pequeno contato entre as partículas. Este fato resulta numa alta resistência elétrica, responsável pela baixa fotocorrente existente nas camadas porosas formadas por TiO_2 particulado (WALDNER e KRÝSA, 2005).

Portanto, a função do potencial elétrico aplicado ao eletrodo de titânio é devido ao efeito da drenagem eletrônica realizada pela corrente elétrica (Figura 9), pois na ausência de um campo elétrico, a maioria dos pares elétron/lacuna volta a se combinar, fazendo com que mais de 95% da energia luminosa seja perdida na forma de calor, como demonstrado na Equação 12 (GERISCHER, 1993). Desta forma, os pares elétron/lacuna ficam indisponíveis para participar das reações de oxidação e redução (QUAN et al., 2004).

E, segundo Abu Ghalwa e Zaggout (2006), a eficiência em eliminar poluentes orgânicos da água por processos fotocatalíticos é dependente do tipo de eletrodo utilizado e das condições do potencial elétrico, quando aplicado.

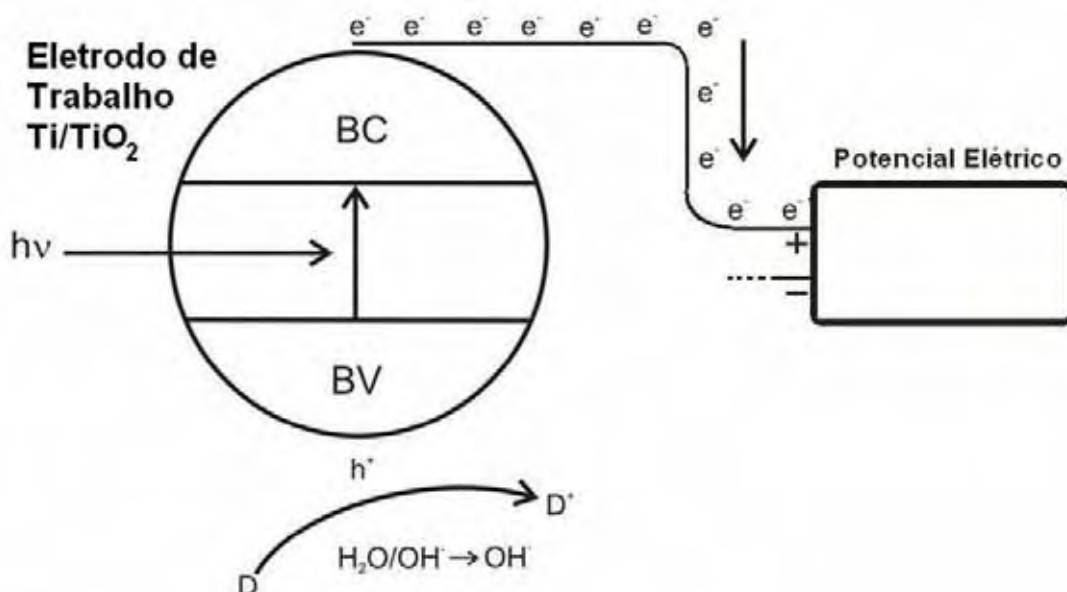


Figura 9: Drenagem eletrônica realizada pelo potencial elétrico quando aplicado ao eletrodo Ti/TiO₂.

Na decomposição do 2,4-ácido diclorofenoxiacético (QUAN et al., 2004), o uso do potencial elétrico aumentou a eficiência oxidativa. Todavia, a influência deste foi maior quando se utilizou potencial de baixa voltagem. Com o potencial elétrico variando entre 0,2 e 1,0 V, a eficiência degradativa do 2,4-D em 5 horas de tratamento foi de 35-47%; enquanto que, aumentando o potencial para 1,0-3,5 V, a decomposição do composto ficou por volta de 6%. Christensen et al. (2003) demonstraram que a aplicação de pequeno potencial elétrico no eletrodo térmico Ti/TiO₂ aumentou a taxa de desinfecção em solução aquosa. Também, demonstraram que a aplicação de potencial no processo fotocatalítico aumentou significativamente a mineralização do 4-nitrofenol (Christensen et al., 2005).

Na desinfecção de águas, o uso da fotocatalise heterogênea também é foco de diversas pesquisas pelo potencial oxidante do radical hidroxila, capaz de destruir células e até esporos microbianos (BUTTERFIELD et al., 1997a; CURTIS et al., 2002). Dentro disto, a aplicação de campo elétrico no processo TiO₂/UV resultou na total desinfecção da água em poucos minutos de tratamento, diferentemente do que ocorreu com os métodos TiO₂/UV sem potencial e TiO₂/potencial sem UV (BUTTERFIELD et al., 1997a).

Ribeiro (2005) leitura a medida de correntes a diferentes valores de potencial com um eletrodo de titânio recoberto por um filme de TiO₂ preparado termicamente (Figura 10). Nota-se que este estudo apresentava o mesmo tipo de eletrodo e um

potencial anódico acoplado de 1,4 V, ao passo que, no presente trabalho de fotocatalise de fenol, o potencial foi de 1,5 V. Conforme podemos verificar pela Figura 10, os potenciais elétricos utilizados (~1,5 V) são adequados, pois se encontram na faixa na qual o eletrodo começa a apresentar bom desempenho. A aplicação de potenciais maiores pode melhorar a atividade do eletrodo, entretanto, além de ser menos vantajosa economicamente, pode reduzir a capacidade do eletrodo. E, apesar de acarretar num melhor desempenho inicial, potenciais muito altos podem provocar a deposição de materiais indesejáveis na superfície do eletrodo, ocasionando diminuição de sua atividade (QUAN et al., 2004).

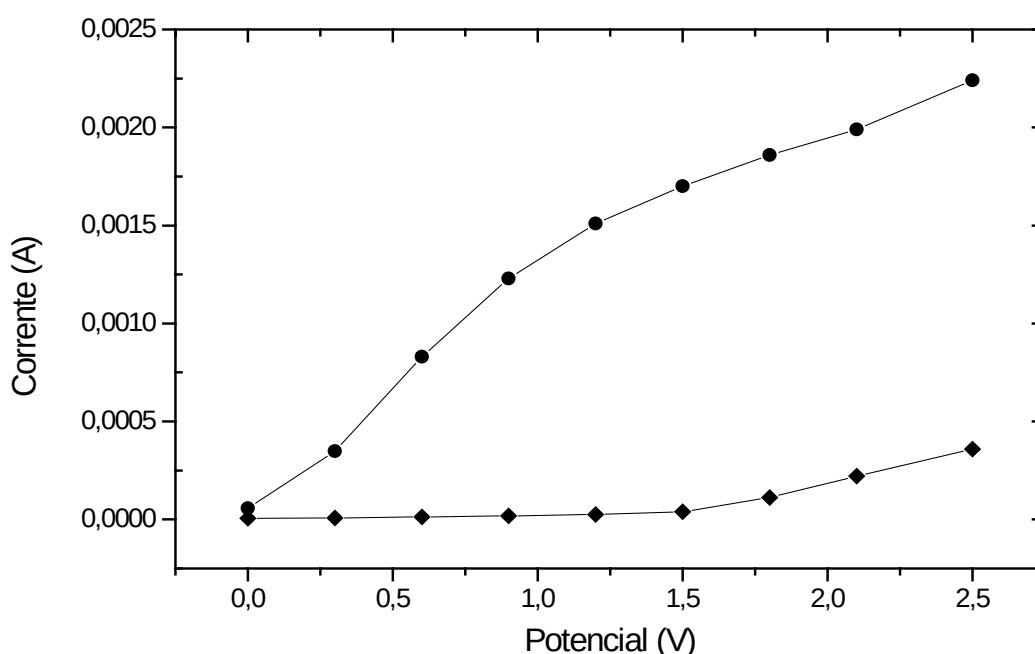


Figura 10: Leituras das correntes elétricas resultantes da aplicação de vários valores de potencial anódico no eletrodo térmico Ti/TiO₂: (●) ausência de luz; (◆) sob irradiação UV.

A utilização de potencial de baixa voltagem, juntamente com as lâmpadas UVA de 8 W, também se apóia no objetivo do presente trabalho em diminuir os custos de operação do processo, pois segundo Wu e Zhou (2001), a completa oxidação do fenol em CO₂ e H₂O por tratamento eletroquímico não é econômica devido ao alto consumo de energia elétrica.

3.5.5. Eletrólito de suporte

Assim como encontrado nos tratamentos eletroquímicos, a presença do eletrólito de suporte apresenta um papel muito importante também nos processos fotoeletroquímicos. Os íons do eletrólito participam da reação de decomposição do composto orgânico em solução, tornando essencial a escolha do sal a ser utilizado para maximizar a taxa de degradação da substância em análise e minimizar a formação de subprodutos tóxicos (QUAN et al., 2004). Litter (1999) também ressaltou a importância de se ter extremo cuidado quanto a formação de produtos mais tóxicos que o composto de origem quando a mineralização não é completa.

Estudos têm demonstrado que em processos oxidativos, sob certas condições, pode ocorrer a formação de substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial. Um exemplo deste inconveniente é a utilização do cloro como oxidante, que pode converter hidrocarbonetos contaminantes em derivados mais prejudiciais, como os trihalometanos (GULYAS, 1992).

Arevalo e Calmano (2007) testaram diferentes tipos de materiais nos anodos na eliminação eletroquímica de compostos orgânicos em águas de esgoto. Ao final do tratamento, o trabalho revelou que o produto final era formado por espécies inorgânicas inofensivas ao meio ambiente, possibilitando seu descarte. Mas, por se tratar de água marinha, os autores também evidenciaram presença de oxidantes residuais no efluente tratado (como o cloro) e, assim, sendo necessária sua total eliminação para um descarte seguro no meio aquático.

Rajkumar e Palanivelu (2004) revelaram que tratamentos eletroquímicos com a adição de cloro foram eficientes para efluente de refinaria. Entretanto, os autores recomendam que, após realizado o processo eletroquímico, o efluente deve passar por um tratamento de carvão ativado antes de ser descartado no meio. A função deste método seria de remover qualquer composto organoclorado produzido.

A problemática do uso de NaCl em processos eletroquímicos também foi estudada na remoção de cor de efluente real de indústria têxtil por eletrólise (MALPASS et al., 2007). Utilizando-se de eletrodos dimensionalmente estáveis (DSAs) com aplicação de alta corrente elétrica, foi possível a total remoção da cor do efluente. Entretanto, o estudo indicou a formação de produtos tóxicos pelo uso de cloro no tratamento. Assim, como consideração final, Malpass et al. (2007)

ressaltaram a necessidade de estudos posteriores para investigar meios de reduzir a alta toxicidade apresentada pelo efluente tratado.

Ao utilizar sais de cloro (cloreto de sódio, por exemplo) como eletrólito de suporte nestes tratamentos, há a formação de íons cloreto eletroquimicamente, os quais posteriormente reagem com a substância em solução produzindo compostos organoclorados. Esta classe de compostos químicos apresenta geralmente maior toxicidade em relação à substância de origem. Desta maneira, o sulfato de sódio é comumente utilizado como eletrólito de suporte nos processos oxidativos avançados (QUAN et al., 2004).

3.6. Degradação do fenol

Várias tecnologias e processos têm sido convencionalmente empregados no tratamento de efluentes fenólicos, como os processos físico, químico, biológico e eletroquímico (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004). Elas podem ser principalmente classificadas por: completa oxidação dos contaminantes para CO₂, água e produtos inorgânicos; modificação ou alteração nas estruturas químicas das moléculas orgânicas para realizar a separação e; destruição parcial das moléculas a fim de torná-las menos tóxicas e mais biodegradáveis (WU e ZHOU, 2001).

As principais tecnologias convencionais empregadas no abatimento de fenol em efluentes industriais são: tratamento biológico, processos de extração, tratamento com carvão ativado, processos térmicos, arraste com ar ou osmose reversa (PERA TITUS et al., 2004).

A extração líquido-líquido, por sua vez, é uma tecnologia eficiente e economicamente viável na remoção e recuperação de fenol, em correntes nas quais este contaminante se encontra presente em concentrações superiores a 1% v/v (LÁSZLÓ et al., 1996). Neste processo, um ou mais solutos são removidos de uma corrente líquida por transferência do soluto para uma segunda fase líquida, imiscível ou parcialmente miscível com a primeira. Uma vez que não se requer a vaporização da corrente, a extração pode ser conduzida a baixas temperaturas e, portanto, é um processo de separação aplicável a moléculas termo instáveis (LÁSZLÓ et al., 1996). Entretanto, nos casos de sistemas com concentrações mais baixas de soluto, como é o caso de efluentes industriais contaminados com compostos fenólicos, o custo

operacional de uma unidade de extração é muito elevado em função das utilidades requeridas e pode inviabilizar a sua aplicação (WANKAT, 1988).

A adsorção com carvão ativado é uma técnica empregada com sucesso no tratamento de efluentes contaminados com baixas concentrações de compostos fenólicos por ser eficiente e econômica. Em temperaturas de adsorção relativamente altas, longos tempos de contato e elevadas concentrações de oxigênio, os compostos fenólicos tendem a ser irreversivelmente adsorvidos na superfície do carvão. O processo apresenta, porém, a desvantagem de exigir uma etapa de regeneração, durante a qual o contaminante é concentrado na fase vapor. Além disso, o processo de adsorção não resolve o problema ambiental, uma vez que o resíduo gerado deve ser disposto no meio ambiente (KOJIMA et al., 1995).

Os tratamentos térmicos são os processos mais comuns e amplamente usados na remediação de águas contaminadas por compostos voláteis e podem envolver as operações de arraste com ar ou de extração (TIBURTIUS et al., 2004). A metodologia envolve a injeção de ar para dentro do aquífero contaminado, a transferência dos contaminantes voláteis para a fase gasosa e sua separação por um sistema de extração de vapor. Todavia, esse processo apresenta baixa eficiência para a remoção de compostos fenólicos, usualmente de maior solubilidade em água (TIBURTIUS et al., 2004).

Outros processos tais como a floculação, precipitação ou osmose reversa requerem um tratamento posterior para a remoção do poluente e, portanto, apresentam aplicações limitadas (PERA TITUS et al., 2004).

Existem métodos alternativos a estas técnicas já bem estabelecidos, que envolvem a oxidação de poluentes com reagentes como o ar ou o oxigênio em fase aquosa, tais como a oxidação supercrítica, a oxidação eletroquímica e o uso de permanganato de potássio, cloro, peróxido de hidrogênio ou ozônio.

Comparativamente aos inúmeros estudos disponíveis sobre mecanismos de oxidação de compostos orgânicos puros, existem na literatura poucos conceitos mecanísticos sobre a oxidação catalítica de compostos fenólicos em solução aquosa. Uma das linhas mais aceitas atualmente foi proposta por Sadana e colaboradores, em 1974 (PINTAR, 2003). Os autores constataram que a oxidação catalítica de compostos fenólicos em solução aquosa, usando óxido de cobre como catalisador, ocorre através do mecanismo de radicais livres, em concordância com os resultados obtidos na oxidação de compostos puros. A reação envolve uma etapa

de iniciação sobre a superfície do catalisador, seguida de propagação homogênea ou heterogênea.

Em 1992, Pintar complementou esse estudo quando identificou as etapas de reação que levam à formação de polímeros (PINTAR, 2003). Estes compostos são formados pelas duas reações que ocorrem em fase líquida: etapa inicial de polimerização do aldeído a fenol e a polimerização da molécula de aldeído. Esta polimerização homogênea reduz significativamente a extensão da oxidação total, sendo que apenas 50-60% do teor total de carbono é transformado em dióxido de carbono, através do mecanismo de reação heterogênea. Adicionalmente, concluiu que a oxidação catalítica de fenol em solução aquosa é um caso de combinação de um mecanismo redox e de radical livre heterogêneo. O catalisador está associado à função de ativador de ambos os reagentes, fenol e oxigênio. Cada uma destas etapas requer diferentes sítios ativos na superfície do catalisador. Acredita-se que o fenol é adsorvido exclusivamente na superfície do sítio metálico e é transformado em radicais fenoxila, através de uma reação redox. Este processo de iniciação homolítico, de transferência de um elétron em que aparecem radicais livres, foi também proposto por muitos autores (PINTAR, 2003).

Observou-se a influência de variáveis como temperatura, pressão de oxigênio e concentração de catalisadores, na formação de diferentes intermediários (QUINTANILLA et al., 2006). A diferença entre a rota proposta e o mecanismo estabelecido anteriormente refere-se à oxidação de catecol e hidroquinona. Os produtos das reações de oligomerização e polimerização só foram detectados em baixas concentrações. Os autores concluíram que a oxidação do fenol segue um mecanismo de radical livre com um período de indução que diminui com o aumento da concentração do catalisador comercial, sendo a oxidação de fenol a etapa determinante da velocidade da reação. Notou-se, também, que os intermediários se oxidaram mais rapidamente que o fenol.

Porém, dentre os diversos métodos modernos, os POAs aparecem como os mais promissores para aplicação em água e solos contaminados, por promoverem a degradação total dos poluentes, como os fenóis. Estas técnicas podem também levar à formação de contaminantes menos tóxicos, usualmente compostos orgânicos oxigenados e ácidos de baixo peso molecular, sendo aplicáveis ao tratamento de águas contaminadas com baixas concentrações de poluentes (PERA TITUS et al., 2004).

Muitos compostos aromáticos, como o fenol, podem ser transformados em substâncias biodegradáveis ou, dependendo do eletrodo utilizado, a completa oxidação do composto pode ser obtida através dos métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos (ANDRADE et al., 2006).

Em linhas gerais, a degradação do fenol segue a seguinte sequência: (1) oxidação do fenol para outros compostos hidroxilados e oxigenados, especialmente compostos quinônicos (intermediários cíclicos); (2) reação de abertura do anel aromático para a formação de ácidos orgânicos; e (3) mineralização dos ácidos orgânicos para CO_2 (WU e ZHOU, 2001).

Como demonstrado na Figura 11, o primeiro passo na oxidação anódica do fenol envolve a formação de radicais com as posições para e orto ativadas (GATTRELL e KIRK, 1993). Posteriormente, o anel aromático é hidroxilado para gerar hidroquinona e/ou catecol seguido pela formação de *p*-benzoquinona e/ou *o*-benzoquinona. Por fim, o anel é aberto, dando origem aos ácidos.

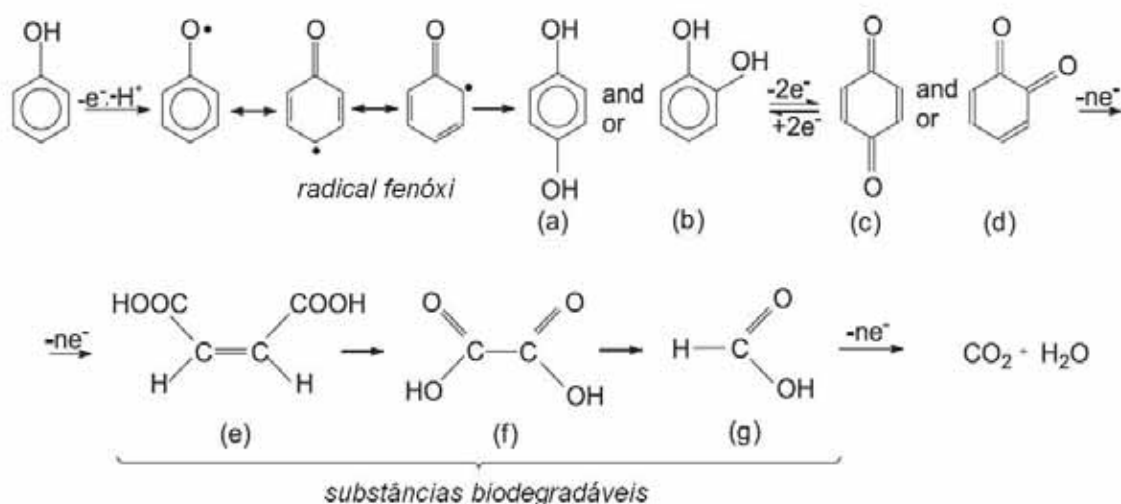


Figura 11: Processo de degradação do fenol. (a) hidroquinona; (b) catecol; (c) *p*-benzoquinona; (d) *o*-benzoquinona; (e) ácido maléico; (f) ácido oxálico; e (g) ácido fórmico (ANDRADE et al., 2006).

A degradação parcial do fenol com a abertura do anel aromático resulta em ácidos orgânicos, ou seja, em nutrientes para os microrganismos. Assim, um tratamento de degradação parcial da molécula de fenol possibilita um baixo custo como um pré-tratamento ao processo biológico (WU e ZHOU, 2001). O estudo de Ksibi et al. (2003) também revelou que na fotocatalise pode ocorrer a quebra de ligações moleculares específicas ou o rearranjo de complexos orgânicos para

compostos simples, tais fenômenos transformam substâncias orgânicas de difícil degradação em formas biodegradáveis.

O efluente fenólico se torna menos tóxico e mais biodegradável quando há a formação destes ácidos alifáticos pela degradação do fenol (PULGARIN et al., 1994). Entretanto, antes da abertura do anel aromático para a formação destes ácidos, o principal intermediário gerado é a benzoquinona, cuja taxa de degradação é mais lenta que a do fenol e a toxicidade maior (WU e ZHOU, 2001). Por outro lado, foi demonstrado que os produtos finais obtidos, durante o processo de oxidação, incluíam catecol, hidroquinona (PALMISANO et al., 1994) e, também, material polimérico e ácidos carboxílicos (MISHRA et al., 1995).

Chun et al. (2000) concluíram que os radicais hidroxila gerados pelo fotocatalise heterogênea são os responsáveis pela formação de produtos hidroxilados intermediários do fenol, como o pirocatecol e a hidroquinona. Tais compostos se degradam rapidamente via ácido fumárico e ácidos orgânicos, até se mineralizarem em CO₂.

Wu e Zhou (2001) identificaram a benzoquinona e os ácidos alifáticos (ácidos maléico e oxálico) como os principais intermediários da degradação do fenol. Em menores quantidades, também foi identificada a formação de hidroquinona e catecol, sendo que a hidroquinona representou o primeiro produto formado pela degradação da molécula de fenol.

3.6.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é um processo alternativo para o tratamento de água poluída, visando à remoção de fenol através da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos no meio ambiente. O processo utiliza óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agente oxidante.

Uma grande variedade de compostos orgânicos pode ser degradada por fotocatalise heterogênea em CO₂, H₂O e ácidos minerais, tais como alcanos e alcenos clorados, fenóis policlorados, aromáticos, aldeídos, ácidos orgânicos e aminas. Compostos inorgânicos, especialmente metais de transição, cianeto e nitrito, também podem ser destruídos pelo processo (LITTER, 1999).

A fotocatalise apresenta muitas vantagens comparada com outras técnicas de oxidação. Entretanto, a aplicação destes procedimentos em escala industrial é

bastante discutida, principalmente em função das desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo quando se utiliza o semicondutor em pó. Neste sentido, a dificuldade da penetração da radiação em um meio aquoso que contém uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores ao final do processo, constituem as principais desvantagens destes métodos. Com o intuito de contornar estes problemas, muitos trabalhos sobre a imobilização de semicondutores, em suportes como zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros e outros têm sido desenvolvidos nos últimos anos (TIBURTIUS et al., 2004), assim como a utilização de eletrodos térmicos cobertos por uma fina camada de óxido (CAMARA et al., 1995; BUTTERFIELD et al., 1997b; PALOMBARI et al., 2002; WALDNER e KRÝSA, 2005; KRÝSA et al., 2007).

A degradação fotocatalítica de compostos fenólicos em meio aquoso ressalta como um novo método no tratamento de efluentes. Dentre suas inúmeras vantagens sobre os processos convencionais de oxidação têm-se a completa mineralização do poluente e a ausência de qualquer adição de compostos químicos (KSIBI et al., 2003).

Em experimentos fotoeletroquímicos, irradiando um eletrodo com luz de comprimentos de onda absorvidos pelo material do eletrodo, ocorre a produção de uma corrente, a fotocorrente (BARD e FAULKNER, 1980). A produção da fotocorrente representa a conversão da energia luminosa em energias elétrica e química, possibilitando sua aplicação como método potencial de tratamento de efluentes aquosos.

A taxa de degradação fotocatalítica de diferentes compostos orgânicos depende de vários parâmetros, tais como: temperatura, pH, concentração inicial do poluente, intensidade luminosa, estrutura química dos poluentes e de outros compostos presentes em solução, entre outros (KSIBI et al., 2003).

No estudo de Quan et al. (2004), foi observado que a degradação de 2,4-ácido diclorofenoxiacético foi mais rápida quando integrados os processos de fotocatalise e eletroquímico em comparação com cada processo utilizado separadamente. A degradação obtida pela atuação conjunta superou a soma da degradação dos dois processos atuando individualmente. Este resultado indicou um efeito sinérgico na degradação do composto em solução aquosa quando um potencial elétrico foi aplicado ao eletrodo Ti/TiO₂ irradiado por luz UV.

Também, há diferentes resultados na degradação de compostos orgânicos, inclusive com fenóis, quando utilizado os processos fotolítico e fotocatalítico.

Muitos pesquisadores provaram a existência de diferentes caminhos na degradação fotolítica e na degradação fotocatalítica. A fotólise direta do 2,4,6-trinitrotolueno, o TNT (WANG e KUTAL, 1995), e do pentaclorofenol (HOFFMANN et al., 1995) geram produtos orgânicos complexos, resistentes a mineralização para CO₂. Por outro lado, a adição de TiO₂ na solução resultou no desaparecimento destes produtos primários e proporcionou um decréscimo no COT da solução (CHUN et al., 2000).

Chiou et al. (2008) avaliaram a degradação fotocatalítica de fenol com TiO₂ em pó irradiados por lâmpada de 400 W. Seus resultados indicaram que o efeito da fotólise sobre o fenol foi menor do que o da fotocatalise por TiO₂. Portanto, os autores concluíram que o dióxido de titânio foi capaz de promover a oxidação do fenol pelos radicais hidroxila produzidos fotocataliticamente.

O pH da solução também influencia no processo de fotocatalise heterogênea, pois determina a carga na superfície do semicondutor e a especiação na qual a molécula do substrato é transformada. E, os processos de adsorção parecem possuir grande importância já que as reações fotocatalíticas se originam na interface (LITTER, 1999).

O efeito do pH inicial da solução fenólica pode inferir na formação de radicais hidroxila no processo fotoeletroquímico. Em condições alcalinas, a quantidade de OH[•] formados é maior em relação a condições neutras ou ácidas. Devido aos eletrodos de óxido de metal ser extremamente hidrofílicos, há maior volume de reações com H₂O e OH⁻ para produzir os radicais OH[•] nestas condições (WU et al., 2007). Assim, Wei e Wan (1991) não observaram oxidação fotocatalítica do fenol em condições ácidas, com pH menor que 2.

O estudo de Mishra et al. (1995) demonstrou que a taxa de oxidação de fenol aumenta de acordo com a alcalinidade, em consequência do aumento da concentração do íon fenolato no meio. Na remoção de clorofenol pelo sistema TiO₂/UV, também foi observado melhor eficiência em condições alcalinas (STAFFORD et al., 1994; SERPONE et al., 1995; SCHMELLING et al., 1997).

A dependência da reação fotocatalítica em função do comprimento de onda empregado correlaciona-se com o espectro de absorbância do catalisador. Para o

TiO₂ tem-se um valor de $E_g = 3,02$ eV, que requer radiações com comprimento de onda menores ou iguais a 384 nm para que ocorra a excitação eletrônica do semicondutor (HEWER, 2006). Para a obtenção da eficiência máxima em relação a este parâmetro, é importante que as demais espécies presentes não absorvam a radiação a fim de que, idealmente, ela seja exclusivamente destinada para a fotoativação do fotocatalisador (QOURZAL et al., 2005).

Experimentos nas mesmas condições de radiação com diferentes intensidades luminosas (80 e 125 W) revelaram que um acréscimo no fator de 1,5 vezes na intensidade luminosa refletiu no aumento de 100% na eficiência fotocatalítica de degradação do fenol (HOSSEINI et al., 2007). Entretanto, há desvantagens no uso de lâmpadas muito potentes. Além do maior custo energético, um excesso de luz, provocando um alto fluxo de fótons, reflete na rápida recombinação dos pares elétron/lacuna (LITTER, 1999).

3.7. Estudos de tratamentos com fotocátalise heterogênea

Na indústria têxtil existe a problemática da alta concentração de corantes no efluente e seu relevante impacto ambiental nos cursos d'água. O uso da fotocátalise heterogênea como forma de tratamento do corante Acid Red 88 foi estudado por Domínguez et al. (2005). O trabalho promoveu a irradiação de partículas de TiO₂ (P25 Degussa) com lâmpadas de 50 W e 15 W que emitem comprimentos de onda na faixa do visível (Vis) e do ultravioleta (UV), respectivamente. Os resultados demonstraram que, sob irradiação visível, a concentração do corante não sofreu redução significativa com o TiO₂, mesmo com a adição de H₂O₂. Já sob raios UV, as partículas do catalisador promoveram a total destruição do corante após 120 minutos de tratamento.

Bertazzoli e Pelegri (2002) verificaram a descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. Foram tratados efluentes da indústria papeleira, efluente simulado da indústria têxtil e efluente de aterros sanitários (chorume de lixo doméstico). O sistema era composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W, em torno da qual estavam localizados os eletrodos, dispostos de forma concêntrica. O ânodo foi de titânio revestido com óxido e o cátodo, uma tela de titânio expandida. No efluente da indústria de papel e celulose, houve oxidação dos compostos responsáveis pela

forte coloração e redução no teor de matéria orgânica. Assim, o tratamento fotoeletroquímico pode ser usado como tratamento único ou pré-tratamento que antecede a degradação biológica. Quanto ao efluente simulado da indústria têxtil, num período de 40 minutos já havia uma degradação da cor do corante. No chorume, houve desaparecimento da cor e odor desagradável, após a realização do tratamento.

An et al. (2002b) estudaram a degradação do corante azul de metileno em solução aquosa, utilizando-se processo fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico. Os autores concluíram que o corante poderia ser degradado mais eficientemente pelo processo fotoeletroquímico do que pela oxidação fotocatalítica ou oxidação eletroquímica apenas. Provavelmente a técnica de degradação fotoeletroquímica seja mais eficiente devido ao efeito sinérgico das técnicas eletroquímica e fotocatalítica. No tratamento fotoeletroquímico obteve-se diminuição de DQO em 87%, COT em 81% e eficiência de degradação de 96% em 30 minutos.

Butterfield et al. (1997a) utilizando um reator contendo um filme de TiO_2 , realizaram desinfecção fotoeletroquímica da água, mostrando a possibilidade de eliminar microrganismos como *Escherichia coli* e *Clostridium perfringens*. A aplicação de um potencial elétrico permitiu maior eficiência na otimização do processo fotoeletroquímico. O sistema removeu 100% de *E. coli* e uma boa quantidade de esporos de *C. perfringens*, em apenas 25 minutos.

Ibáñez et al. (2003) verificaram a influência do tratamento fotocatalítico sobre a inativação de *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella typhimurium*. Foi demonstrado que o tratamento fotocatalítico pode ser uma importante alternativa para desinfecção de microrganismos resistentes a radiações UVA, como é o caso de *Enterobacter cloacae*. Apesar de resistentes a esse tipo de irradiação, quando aliou-se a radiação UVA às partículas de dióxido de titânio, obteve-se uma boa inativação desses microrganismos, graças a geração de radicais hidroxila.

Parra et al. (2002) realizaram fotodegradação de isoproturano, um dos herbicidas mais comumente usados na Europa, utilizando TiO_2 aderido em anéis de vidro, em um reator coaxial. Após 60 minutos de fototratamento, o isoproturano foi completamente eliminado e aproximadamente 80% do carbono orgânico dissolvido permaneceram na solução. Assim, para a mineralização completa de uma solução de isoproturano, foi utilizada uma combinação de um reator fotoquímico e outro

biológico, operando em modo semi-contínuo. Esse sistema acoplado empregou TiO_2 aderido a anéis de vidro no reator fotocatalítico, e bactérias aderidas ao biólito no reator biológico. Com isso, 100% da concentração de isoproturano foi eliminada e 95% do carbono orgânico dissolvido foi removido. Portanto, o isoproturano foi removido no tratamento fotoquímico, gerando carbono orgânico dissolvido como intermediário, o qual foi degradado no tratamento biológico.

Byrne et al. (1999) utilizaram uma célula fotoeletroquímica para oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Uma vez que muitos resíduos gerados contêm metais pesados, estes devem ser recuperados por causarem danos ao ambiente. Utilizando dois compartimentos, um anódico e outro catódico, foi possível recuperar 97% do cobre presente na solução, além de fotooxidar o poluente orgânico. Assim, demonstrou-se a possibilidade de aliar o processo fotocatalítico à recuperação de metais pesados, diminuindo a probabilidade de descarga de resíduos tóxicos no ambiente após o tratamento.

Li et al. (2002) estudaram a fotodegradação de ácidos húmicos utilizando eletrodos de Ti/TiO_2 em forma de rede, iluminados por lâmpada de mercúrio de 125 W, em reator com volume efetivo de 165 mL. Verificaram que o aumento da concentração do eletrólito, da intensidade luminosa e da área total do eletrodo pode aumentar a remoção de COT da solução contendo ácidos húmicos. Em solução ácida, a molécula de ácido húmico foi adsorvida facilmente à superfície do eletrodo, e mais rapidamente mineralizada. O potencial elétrico ótimo para o tratamento fotoeletroquímico foi encontrado em 1,63 V e os autores concluíram que o tratamento foi conveniente para mineralizar matéria orgânica como os ácidos húmicos com alta eficiência.

He et al. (2003) analisaram o desempenho fotoeletroquímico de filme de Ag-TiO_2 imobilizado em vidro recoberto por óxido de índio-estanho (ITO) e sua atividade para a oxidação de ácido fórmico com objetivo de melhorar o efeito do potencial elétrico externo na degradação fotocatalítica deste poluente com luz UV emitida por lâmpada de mercúrio de 500 W. A atividade fotocatalítica do eletrodo obtido ($\text{Ag-TiO}_2/\text{ITO}$) foi consideravelmente dependente da quantidade de prata depositada. A combinação da deposição de prata e aplicação de potencial anódico apresentou efeito aditivo com relação à diminuição da recombinação entre as cargas elétricas fotogeradas e melhorou a atividade fotoeletrocatalítica na oxidação de ácido fórmico.

A fotocatalise como tratamento para efluente de refinaria de petróleo foi explorada por Santos et al. (2006). Da mesma forma apresentada na maioria dos trabalhos da área, foi utilizada lâmpada de alta potência (250 W) durante o processo oxidativo. Os autores obtiveram alta taxa de remoção para fenóis, óleos e graxas através do modelo TiO_2/UV de tratamento fotocatalítico. E, relataram que o uso de H_2O_2 foi benéfico na fotólise, porém não apresentou efeito significativo na fotocatalise.

Ziolli e Jardim (2002) observaram que o processo fotocatalítico usando $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ é eficiente para a destruição de fração de óleo cru solúvel em água, atingindo valores de aproximadamente 90% de degradação em águas com concentrações de carbono entre 9 e 45 mg L^{-1} . A toxicidade foi monitorada antes e após a realização do tratamento fotocatalítico utilizando o microrganismo *Vibrio fischeri* (Microtox). Durante o tratamento da água contaminada, foram originados compostos intermediários que mostraram maior toxicidade do que os compostos iniciais, mas ao final do tratamento estes compostos foram destruídos ou convertidos a compostos menos tóxicos. A destruição de compostos solúveis em água originados de resíduos de óleo revelou que a fotocatalise heterogênea é um processo extremamente atrativo que poderia ser empregado para o tratamento de efluentes petroquímicos.

Em 2003, Ziolli e Jardim demonstraram que o processo fotocatalítico utilizando $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ pode promover grande degradação de compostos de petróleo em meio aquoso (fração de óleo cru solúvel em água). Antes da realização do tratamento fotocatalítico, as amostras apresentavam hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular. Porém, após 24 horas de tratamento, estes compostos não foram detectados e todos os compostos presentes no óleo cru foram completamente oxidados. Assim, o processo de fotocatalise heterogênea também se mostrou como uma tecnologia atrativa para o tratamento da fração de óleo cru solúvel em águas marinhas.

Grzechulska et al. (2000) estudaram a degradação fotocatalítica de água contaminada com óleo em reator de quartzo utilizando ar como oxidante. Os pesquisadores desenvolveram um novo método para preparação de fotocatalisadores tendo como base TiO_2 comercial (anatase) e TiO_2 levemente cristalizado. Estes materiais foram submetidos a tratamento com potássio metálico e

hidróxidos de potássio, bário e cálcio. Os fotocatalisadores foram testados em 500 cm³ de água contaminada com óleo, sob agitação constante. A fonte de luz UV utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 370 W com intensidade de 49 W m⁻². Os autores concluíram que o fotocatalisador mais ativo foi aquele preparado com dióxido de titânio levemente cristalizado e hidróxido de potássio calcinado em 550 °C. Atingiu-se completa degradação de óleo após duas horas de iluminação com UV utilizando este fotocatalisador na concentração de 0,5 g dm⁻³. Os resultados experimentais indicam a possibilidade de aplicação do processo fotocatalítico para a purificação final de efluente contaminado com óleo pré-tratado.

Chiou et al. (2008) investigaram a fotodegradação de fenol por vários processos oxidativos e com alterações nos seguintes parâmetros: concentração de TiO₂ em pó, intensidade luminosa, pH da solução e concentrações iniciais de fenol e peróxido de hidrogênio. O melhor desempenho na redução da concentração de fenol foi com 0,2 g L⁻¹ de TiO₂, em pH em torno de 7,4, na presença de H₂O₂ e com maior potência de luz (400 W). E, para todos os processos testados, a fotodegradação do fenol seguiu uma cinética química de primeira ordem.

Chun et al. (2000) realizaram experimentos de fotocátalise de fenol por dois comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (UVA e UVC – 500W). Também, houve o emprego de diferentes atmosferas (O₂ e N₂) no reator fotocatalítico. Os resultados demonstraram que quanto maior a energia da fonte luminosa, ou seja, quanto menor o comprimento de onda, maior a degradação do fenol em solução. E, a presença do oxigênio foi de extrema importância na oxidação do fenol durante a fotólise e a fotocátalise, pois o dióxido de titânio necessita da presença do oxigênio para ativar a produção de radicais hidroxila e capturar os elétrons foto gerados.

Borras et al. (2003) admitem que, pelo fenol apresentar-se intensamente nos efluentes industriais, sua oxidação foi vastamente estudada e Cañizares et al. (2002) dizem que o maior problema associado ao tratamento oxidativo por POAs é seu alto custo.

Neste contexto, o tratamento fotocatalítico apresenta-se como uma importante alternativa de tratamento de efluentes para diminuir a concentração de contaminantes orgânicos. Entretanto, a maioria dos estudos realizados utiliza lâmpadas de alta potência, o que acarreta um aumento da demanda energética. A proposta do presente trabalho foi a otimização dos parâmetros operacionais da

técnica de fotocatalise heterogênea aplicada à degradação de fenol no sentido de diminuir os custos energéticos, mediante utilização de baixa potência elétrica nas lâmpadas de luz ultravioleta (lâmpadas de 8 W) sem adição de grandes volumes de agentes oxidantes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Solução padrão de fenol

Fenol PA (Synth[®]) foi utilizado no preparo do efluente simulado de refinaria de petróleo, a solução padrão de fenol. A concentração inicial de fenol, representada por “[Fenol]₀”, em todos os experimentos realizados foi de 100 mg L⁻¹. Nota-se que toda a água utilizada no trabalho experimental foi provida de um purificador de água Millipore[®] (“água Milli-Q”).

Nesta solução padrão de fenol, houve a adição de sulfato de sódio PA (Na₂SO₄ - Merck[®]) como eletrólito de suporte para o tratamento fotocatalítico. Dentre os experimentos realizados, as soluções de trabalho apresentaram-se com concentração salina igual 200 ou 2000 mg L⁻¹ de Na₂SO₄.

4.1.1. Soluções de trabalho de fenol

Realizou-se um experimento com duas soluções de diferentes características físico-químicas. Estas soluções foram preparadas a partir da solução padrão de fenol (100 mg L⁻¹) com 2000 mg L⁻¹ de sulfato de sódio.

A primeira solução apresentava-se em pH 9,0 pela adição de NaOH 0,2 M (Merck[®]) e a segunda continha 0,2% v/v de H₂O₂ (Cromoline Química Fina[®]) em sua composição.

O estabelecimento do pH 9,0 para a solução fenólica baseou-se no fato de que a taxa de oxidação de fenol aumenta de acordo com a alcalinidade, em consequência do aumento da concentração do íon fenolato no meio. Assim, no

sistema TiO_2/UV , foi observado melhor eficiência em condições alcalinas na remoção de fenóis (STAFFORD et al., 1994; MISHRA et al., 1995; SERPONE et al., 1995; SCHMELLING et al., 1997; WU et al., 2007).

Já a adição de H_2O_2 foi devido ao potencial oxidante deste composto para compostos fenólicos (PERA TITUS et al., 2004). Foi observado que a combinação da radiação UV com H_2O_2 melhora a eficiência de destruição do fenol (POULOPOULOS et al., 2006).

4.2. Determinação da concentração de fenol

Para a análise da concentração fenólica das amostras experimentais foram realizados dois métodos: Método 1 (espectrofotometria direta no ultravioleta) e Método 2 (método fotométrico direto), e, a partir destes, foram desenvolvidas duas retas padrões. Ambos os métodos utilizaram-se da espectrofotometria na faixa do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Também, foram realizadas análises das amostras tratadas pelo sistema fotocatalítico utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Pelos cromatogramas obtidos, pode-se quantificar o fenol em solução e, assim, identificar alguns compostos originários de sua decomposição.

4.2.1. Método 1 (espectrofotometria direta no ultravioleta)

O método 1 baseou-se na espectrofotometria direta no ultravioleta (UV), no qual se mediu a absorbância da amostra a 269 nm. Este comprimento de onda refere-se à banda de absorbância do fenol. Desta forma, quanto maior a absorbância, mais concentrada a amostra (KSIBI et al., 2003).

Inicialmente, amostras padrões de fenol com concentrações conhecidas foram preparadas para a construção da reta padrão. A solução padrão de fenol (100 mg L^{-1}) foi diluída com água Milli-Q em balões volumétricos a fim de obter amostras com as seguintes concentrações de fenol, em mg L^{-1} : 5, 10, 25, 50, 85 e 100.

Após o preparo destas amostras padrões, a absorbância de cada uma delas foi mensurada no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 269 nm, conforme a Figura 12.

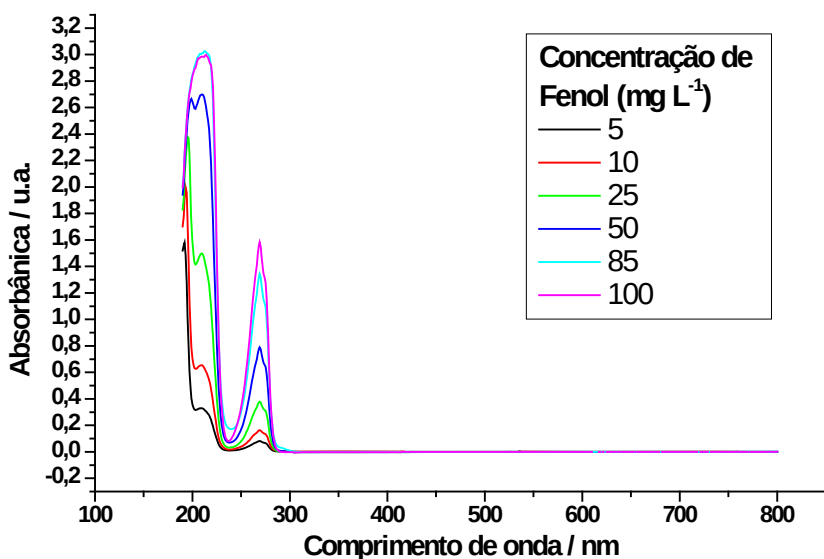


Figura 12: Espectros de absorvância das amostras padrões de fenol (Método 1).

Os valores de absorvância no comprimento de onda 269 nm para cada concentração conhecida foram adicionados ao eixo cartesiano e, assim, estabeleceu-se uma regressão linear para a confecção da reta padrão do fenol a 269 nm (Figura 13; onde Abs é o valor de absorvância em 269 nm e C, a concentração de fenol em mg L⁻¹).

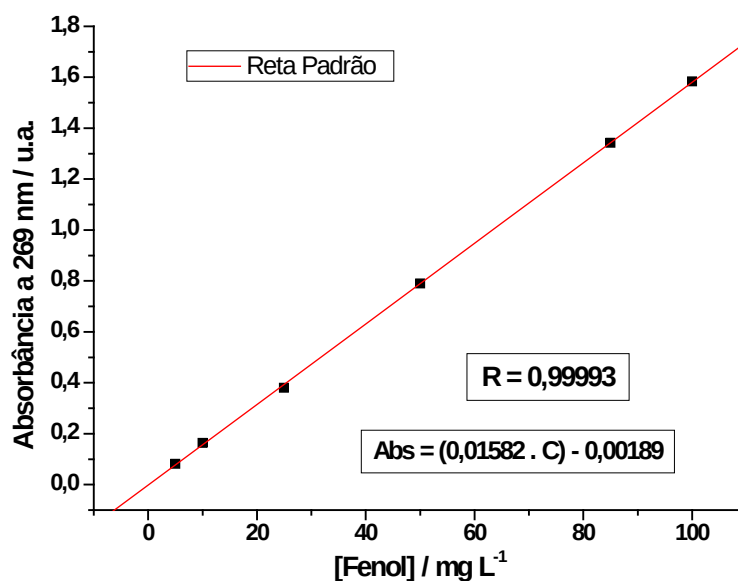


Figura 13: Reta padrão da concentração de fenol absorvância em 269 nm (Método 1).

4.2.2. Método 2 (método fotométrico direto)

A segunda técnica utilizada foi o método fotométrico direto - método 5530 D do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 1989). Este método 2 baseia-se na reação de compostos fenólicos com a 4-aminoantipirina, em pH $7,9 \pm 0,1$, para a formação de um composto de coloração alaranjada. Formado este composto, as absorbâncias das amostras foram mensuradas a 500 nm.

Como exemplo, este procedimento também foi utilizado para quantificação de fenol em solução nos estudos de Marcí et al. (1995) e Lathasree et al. (2004).

As soluções padrões de fenol a diferentes concentrações (1, 5, 10, 25, 50, 75, 85 e 100 mg L⁻¹) foram diluídas em 25 vezes. Deste modo, as amostras padrões de fenol também sofreram a mesma diluição. Este método, além de utilizar o espectrofotômetro UV-Vis, também fez uso de agitador magnético e pHmetro.

Os reagentes utilizados nas análises foram: hidróxido de amônio (NH₄OH - Merck®); fosfato de potássio monobásico PA (KH₂PO₄ - Synth®); fosfato de potássio dibásico PA (K₂HPO₄ - Synth®); 4-aminoantipirina (C₁₁H₁₃N₃O - Sigma®); e ferricianeto de potássio (K₂[(Fe(CN)₆] - Merck®).

A análise da concentração de fenol inicia-se com a adição de 0,625 mL de solução de hidróxido de amônio 0,5 N a 25 mL de cada amostra, sob agitação constante. Imediatamente, o pH da solução é ajustado para $7,9 \pm 0,1$ com tampão fosfato. Assim, transfere-se 0,250 mL de solução de 4-aminoantipirina e, posteriormente, mais 0,250 mL de solução de ferricianeto de potássio. Após 15 minutos, mede-se as absorbâncias das amostras a 500 nm. A linha de base para a leitura no espectrofotômetro UV-Vis é obtida pelo "branco", composto por 25 mL de água Milli-Q e todos os reagentes descritos acima.

Deste modo, as leituras de absorbância e a reta padrão obtida para o método 2 estão, respectivamente, representados pelas Figuras 14 e 15 (onde Abs é o valor de absorbância em 500 nm e C, a concentração de fenol em mg L⁻¹).

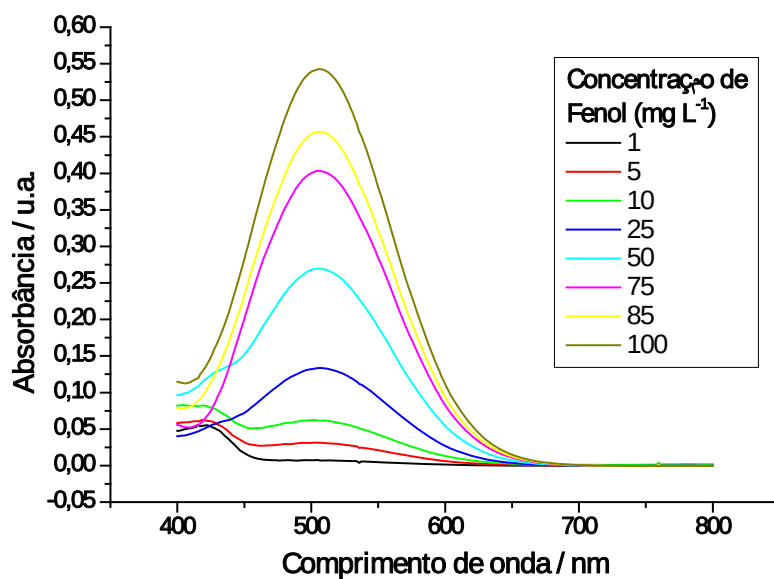


Figura 14: Espectros de absorvância das amostras padrões de fenol (Método 2).

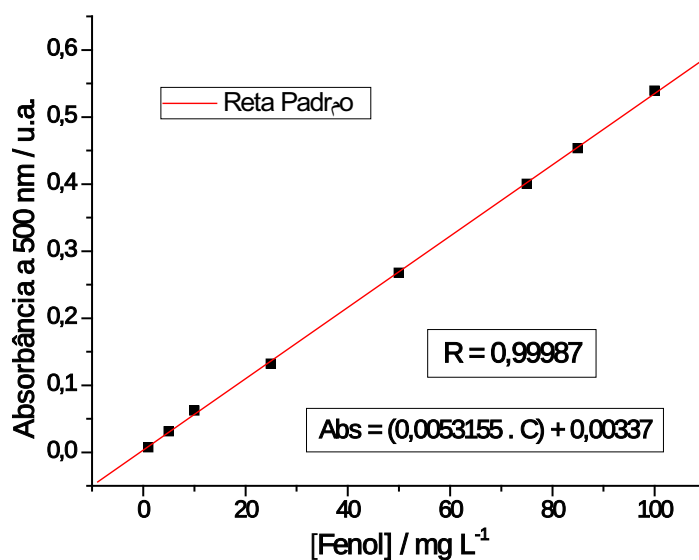


Figura 15: Reta padrão da concentração de fenol por absorvância em 500 nm (Método 2).

4.2.3. Cromatografia líquida de alta eficiência

A CLAE foi utilizada na identificação de compostos intermediários da decomposição do fenol e na determinação da concentração fenólica em algumas amostras experimentais. O cromatógrafo utilizado foi o Hewlett-Packard® Agilent –

modelo 1100, com detector UV/visível e coluna cromatográfica fase reversa ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 micro).

Durante as análises foram utilizados: acetonitrila (ACN) - grau espectroscópico para CLAE (TediaBrazil[®]); água Milli-Q/ *vial* (frasco da amostra na seqüência do injetor automático) de 1,5 mL ou seringa de 20 µL; pipeta graduada 10 mL; pipeta graduada 5 mL e béquero de 50 mL.

As condições experimentais do aparelho foram:

- fase móvel: 40 % água Milli-Q e 60% ACN - grau espectroscópico para CLAE;
- comprimento de onda: 210 nm, BW 8, referência 380 nm, BW 100;
- temperatura: ambiente e constante;
- fluxo: 1,0 mL min⁻¹;
- volume de injeção: 5 ou 0,5 µL;
- tempo de análise: 9 minutos.

O preparo das amostras iniciou-se com a transferência de 4 mL da amostra em solução em um béquero de 50 mL juntamente com 6 mL de ACN. Homogeneizou-se a mistura e 1,5 mL desta foi transferida ao *vial*. Posteriormente, o *vial* foi acoplado ao amostrar automático do sistema para proceder à análise via CLAE. Os resultados foram obtidos mediante integração e tratamento de dados pela ChemStation[®].

Análises com CLAE para a quantificação e a identificação de compostos fenólicos foram vastamente abordadas em estudos com tratamentos fotoeletroquímicos (WALKER et al., 1995; CHUN et al., 2000; WU e ZHOU, 2001; CHIOU et al., 2005; CHRISTENSEN et al., 2005; GIMENO et al., 2005; MEDINA-VALTIERRA et al., 2005; ANDRADE et al., 2006; HOSSEINI et al., 2007; WU et al., 2007; CHIOU et al., 2008).

Além das amostras fenólicas submetidas ao tratamento fotocatalítico, cromatogramas CLAE também foram realizados para alguns compostos intermediários que participam do processo degradativo do fenol, tais como: ácido fumárico (Merck[®]), ácido maleíco (Merck[®]), ácido oxálico (J. T. Baker[®]) e hidroquinona (Carlo Erba[®]). Todas soluções foram preparadas com concentração de 100 mg L⁻¹.

4.3. Eletrodos de trabalho

Diferentes tipos de eletrodos foram utilizados durante a pesquisa: titânio recoberto com dióxido de titânio; titânio recoberto com dióxido de titânio dopado com prata; titânio recoberto com óxidos de titânio e rutênio; e plástico revestido com papel alumínio. Todos possuíam as seguintes dimensões: 5,0 cm de altura, 5,0 de largura e 0,1 cm de espessura.

4.3.1. Eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio

O eletrodo de titânio recoberto por um fino filme de dióxido de titânio (Ti/TiO₂) foi utilizado devido à sua capacidade fotocatalítica quando irradiado por uma fonte UV.

O eletrodo de titânio é formado por uma placa de metal base (Ti). O filme de TiO₂ é formado após tratamento térmico (YOKO et al., 1991; CHOI et al., 1992; HARPER et al., 2001; CHRISTENSEN et al., 2003; CHRISTENSEN et al., 2005).

O pré-tratamento do semicondutor é um importante passo no preparo dos filmes de óxido por oxidação térmica (KRÝSA et al., 2007). Assim, antes da submissão do eletrodo Ti ao tratamento térmico, lixou-se o mesmo com auxílio de uma lixa d'água número 400 em superfície lisa e banhada com água Milli-Q. Após ser lixado, o eletrodo foi lavado com água Milli-Q e, posteriormente, com acetona. Posteriormente, o eletrodo Ti seco foi colocado em forno mufla pré-aquecido a 750°C. A esta temperatura, o mesmo permaneceu por 10 minutos na presença de ar para que o filme de dióxido de titânio seja produzido. Retirado o eletrodo Ti/TiO₂ da mufla, este foi então deixado resfriar a temperatura ambiente (CHRISTENSEN et al., 2003).

A utilização deste eletrodo nos experimentos esteve, em alguns tratamentos, ligada em conjunto com um potencial elétrico (E). Nestes casos, o eletrodo de trabalho foi preso ao pólo positivo da corrente funcionando como anodo.

A este eletrodo foi dada a determinação de "TiO₂".

4.3.1.1. Eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio dopado com prata

A partir do procedimento do eletrodo de titânio com dióxido de titânio crescido termicamente (TiO_2), foi preparado o eletrodo de titânio recoberto por TiO_2 dopado com prata.

A adição de AgNO_3 sobre TiO_2 apresentou benefícios devido à alta eficiência do Ag^+ em roubar elétrons (LITTER, 1999).

Assim, como o eletrodo de titânio já lixado e lavado, mergulhou-se este em uma solução de AgNO_3 a 1,7% (Merck®) por 5 minutos. Posteriormente, o eletrodo foi transferido para o forno mufla pré-aquecido a 750 °C. Após os 10 minutos de crescimento térmico do óxido, o eletrodo foi novamente mergulhado na solução anterior ainda quente e permaneceu imerso por 5 minutos. Para a ativação da prata impregnada ao eletrodo, este foi irradiado por fonte UVC durante uma hora, sendo 30 minutos para cada face do eletrodo (SANTOS, 2008). Deste modo, obteve-se o eletrodo “ TiO_2 dop. Ag”.

4.3.1.2. Eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio – Krýsa

Além do eletrodo denominado TiO_2 preparado termicamente a 750 °C por 10 minutos (item 4.3.1.), outro procedimento também foi empregado no preparo de eletrodo térmico.

A metodologia de pré e pós-tratamento seguiu a mesma para ambos os procedimentos. A diferença neste caso é que o crescimento do filme de óxido sobre a placa de titânio foi obtido em forno mufla a 725 °C durante 30 minutos (KRÝSA et al., 2007).

Com a finalidade de diferenciar os dois eletrodos com metodologias de preparo semelhantes, este eletrodo foi denominado “ TiO_2 -Krýsa”.

4.3.2. Eletrodo comercial

Outro eletrodo de trabalho testado no sistema fotocatalítico para determinar seu comportamento na redução da concentração de fenol em solução foi o eletrodo comercial $\text{Ti}/70\%\text{TiO}_2\text{-}30\%\text{RuO}_2$ fornecido pela De Nora do Brasil® Ltda.

Este eletrodo, denominado como “EC”, possui alta eficiência na degradação de compostos orgânicos por eletrólise e é vastamente utilizado em tratamentos

eletrolíticos e fotoeletrolíticos contemporâneos (PELEGRINI et al., 2001; PINHEDO et al., 2005; CATANHO et al., 2006; MALPASS et al., 2007, 2008, 2009). Entretanto, para o sistema proposto, o EC ainda não foi estudado.

4.3.3. Eletrodo plástico revestido com papel alumínio

O eletrodo plástico revestido com papel alumínio (“EPRA”) surgiu com o intuito de simular um experimento controle, ou seja, sem efeito do eletrodo de trabalho na concentração de fenol em solução.

O EPRA possuía a mesma dimensão que os outros eletrodos (5,0 cm de altura, 5,0 de largura e 0,1 cm de espessura) e era composto por um plástico envolto por papel alumínio.

No presente trabalho, a utilização deste eletrodo foi para fins de estabelecer um anteparo que substituísse o eletrodo de trabalho TiO_2 . E, como o EPRA não possui efeito fotocatalítico, pois o alumínio não possui atividade fotocatalítica e apenas reflete os raios UV, caso houvesse redução na concentração de fenol, seria pela simples atuação da radiação na solução.

4.4. Contra-eletrodo

O contra-eletrodo corresponde a uma rede de níquel (Ni) com 8,5 cm de diâmetro. Utilizou-se este eletrodo somente quando o potencial elétrico era aplicado ao eletrodo de trabalho TiO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-Krýsa}$. Assim, o contra-eletrodo era ligado na corrente elétrica pelo pólo negativo da fonte, ou seja, fazendo o papel de catodo.

4.5. Potencial elétrico

O potencial elétrico utilizado foi uma fonte de alimentação 1,5 V – 200 mA, sendo que sua voltagem era estabilizada em 1,5 V para o uso nos experimentos. Ao potencial elétrico foi dada a denominação de “E”.

O emprego do potencial elétrico baseia-se na drenagem eletrônica realizada pela corrente quando a fonte está ligada ao eletrodo de trabalho (+) e ao contra-eletrodo (-), ou seja, retira elétrons do eletrodo, evitando a recombinação entre elétrons e lacunas, o que aumenta a eficiência do processo fotocatalítico realizado

pelo material semicondutor, representado pelo dióxido de titânio (WALKER et al., 1995; HARPER et al., 2001).

4.6. Lâmpadas ultravioletas

Os raios ultravioletas (UV) compreendem-se a faixa de comprimento de onda situado entre 400 e 100 nm. Dentro desta faixa, a radiação UV pode classificar-se em: UVA (400-320 nm), UVB (320-290 nm) e UVC (290-100 nm). Assim, a radiação de menor comprimento de onda é a que possui maior energia, ou seja, a UVC.

As lâmpadas ultravioletas utilizadas no tratamento fotocatalítico compreendem em duas das classes que pertencem aos raios UV:

- Lâmpada negra de 8 W (Foxlux[®]), com espectro de emissão na faixa do UVA; e
- Lâmpada germicida de 15 W (Starlux[®]), com espectro de emissão na faixa do UVC.

4.7. Métodos analíticos e equipamentos

As principais técnicas analíticas utilizadas foram:

- espectrofotômetro Shimadzu[®] - modelo 2401 PC, para a quantificação da concentração de fenol em solução, mediante análise dos espectros UV-Vis. Esta técnica foi desenvolvida no Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Instituto de Biociências, da UNESP/Rio Claro.

- espectrômetro Ocean Optic[®] - modelo USB-2000, para a realização dos espectros de emissão, no UV-Vis, das lâmpadas negra e germicida. Estas medidas foram realizadas no Instituto de Física da USP/São Carlos.

- espectrômetro de difração de raios X SIEMENS[®] - modelo D5000-kristalloflex, com goniômetro de textura acoplado e tubo de cobre 40 kV e 30 mA, para a caracterização e identificação das estruturas cristalinas dos eletrodos através da interpretação dos difratogramas pelo software Diffrac-At, SIEMENS 1991. A realização e o estudo dos difratogramas foram realizados no Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, da UNESP/Rio Claro.

- microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss[®] - modelo DSM940A, para caracterização morfológica dos eletrodos de titânio com e sem o semicondutor

crescido termicamente. Esta técnica foi realizada no Departamento de Biologia, Instituto de Biociências, da UNESP/Rio Claro.

Durante a pesquisa, também foram utilizados os seguintes equipamentos:

- pHmetro Digimed[®] - modelo DMPH-2;
- purificador de água Millipore[®] - modelo Milli-Q Gradient 110V/60Hz;
- forno mufla Quimis[®];
- agitador magnético Fisatom[®] 110 V;
- balança analítica Adam Equipment[®] - modelo ADA 210/L;
- agitador de tubos Phoenix[®] - modelo AP-56, 130 W;
- centrífuga MLW[®];
- câmara de germinação tipo B.O.D. Marconi[®] - modelo MA 403;
- microscópio Optech[®] - modelo B4.

4.8. Tratamento fotocatalítico

Os experimentos de degradação fotocatalítica do fenol foram realizados com reator em batelada. Na Figura 16 está representado o sistema de tratamento com radiação UVA. Acima da cela de vidro de 250 mL há duas lâmpadas UVA de 8 W cada. Inserido na solução aquosa de fenol, estão o eletrodo de trabalho TiO₂ e o contra-eletrodo (rede de níquel). Já o sistema de tratamento por radiação UVC segue o mesmo esquema da Figura 16, somente substituem-se as duas lâmpadas negras pela lâmpada germicida de 15 W.

Durante a fotorreação, o sistema permaneceu sob exaustão na capela e o efluente petroquímico simulado foi mantido sob agitação constante por uma barra magnética, a fim de minimizar os efeitos de transporte de massa.

O volume inicial da solução padrão de fenol (100 mg L⁻¹) transferido à cela de vidro para todos os experimentos realizados foi de 240 mL.

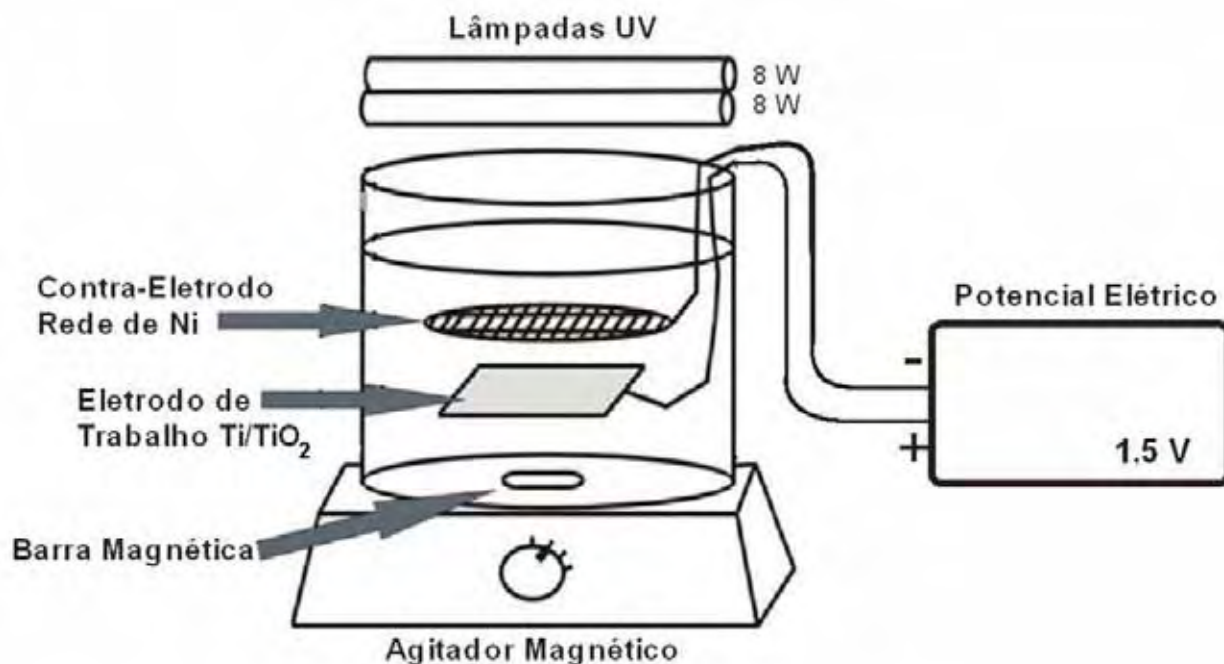


Figura 16: Esquema do sistema fotocatalítico utilizado.

4.8.1. Experimentos realizados

No presente trabalho, foram testadas diferentes condições experimentais para o tratamento fotocatalítico de efluente fenólico simulado. Foram realizados experimentos variando parâmetros operacionais como: a concentração do eletrólito de suporte, a composição da solução inicial (pH, NaCl e H_2O_2), eletrodos, radiação UV, potencial elétrico e diferentes tempos de exposição ao tratamento.

A seguir, segue a descrição dos seis experimentos realizados, destacando as diferentes condições de solução e do sistema fotocatalítico na composição de cada ensaio.

4.8.1.1. Experimento 1

O primeiro experimento (Tabela 5) avaliou diferentes condições na solução fenólica a ser tratada com e/ou sem a presença da radiação UVA.

A concentração salina de 200 mg L⁻¹ foi utilizada para fins de que a água tratada pelo sistema tivesse uma concentração de sais mais próxima da água potável, de acordo com sua condutividade.

Tabela 5: Composição dos ensaios realizados no experimento 1

Parâmetros fixos		- [Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹ - [Na₂SO₄] = 200 mg L⁻¹ - Eletrodo TiO₂ - Potencial elétrico - Tempo final = 2 h
Determinação da concentração de fenol		- Método 1
<u>Ensaios</u>	<u>Condições experimentais</u>	
Controle	- Sem radiação UVA	
H ₂ O ₂ 0,2% v/v	- Sem radiação UVA - Presença de H₂O₂ 0,2% v/v	
pH 9,0	- Radiação UVA - Solução fenólica em pH 9,0	
H ₂ O ₂ 0,2% v/v - UVA	- Radiação UVA - Presença de H₂O₂ 0,2% v/v	

4.8.1.2. Experimento 2

No experimento 2 (Tabela 6), houve aumento no tempo de tratamento e avaliação da concentração de fenol em diferentes sistemas de eletrodos e/ou radiação.

Tabela 6: Composição dos ensaios realizados no experimento 2

Parâmetros fixos		- [Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹ - [Na₂SO₄] = 200 mg L⁻¹ - Tempo final = 3,5 h
Determinação da concentração de fenol		- Método 1
<u>Ensaios</u>	<u>Condições experimentais</u>	
Tempo zero	- Solução fenólica inicial	
Somente UVA	- Radiação UVA - Ausência de eletrodo	
Somente TiO ₂	- Sem radiação UVA - Eletrodo TiO₂	
UVA + TiO ₂ + E	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂ - Potencial elétrico	
UVA + TiO ₂ dop. Ag + E	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂ dopado com prata - Potencial elétrico	

4.8.1.3. Experimento 3

O experimento 3 (Tabela 7) analisou a ação da radiação UVC em tempos maiores de tratamento atuando ou não com eletrodo e potencial, contando com maior concentração do eletrólito de suporte.

Tabela 7: Composição dos ensaios realizados no experimento 3

Parâmetros fixos		- [Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹ - [Na₂SO₄] = 2000 mg L⁻¹ - Radiação UVC - Tempo final = 23 h
Determinação da concentração de fenol		- Método 1
<u>Ensaio</u>	<u>Condições experimentais</u>	
Somente UVC	- Ausência de eletrodo	
UVC + TiO ₂	- Eletrodo TiO ₂	
UVC + TiO ₂ + E	- Eletrodo TiO₂ - Potencial elétrico	

4.8.1.4. Experimento 4

O método 2 foi utilizado para quantificação do fenol no experimento 4 (Tabela 8). Neste experimento foram estudados diferentes eletrodos irradiados pela lâmpada germicida.

Tabela 8: Composição dos ensaios realizados no experimento 4

Parâmetros fixos		- [Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹ - [Na₂SO₄] = 2000 mg L⁻¹ - Radiação UVC - Tempo final = 6 h
Determinação da concentração de fenol		- Método 2
<u>Ensaio</u>	<u>Condições experimentais</u>	
UVC/EPRA	- Eletrodo EPRA	
UVC/TiO ₂	- Eletrodo TiO ₂	
UVC/TiO ₂ + E	- Eletrodo TiO₂ - Potencial elétrico	
UVC/EC	- Eletrodo comercial De Nora [®]	

4.8.1.5. Experimento 5

A comparação entre as radiações UVA e UVC utilizadas no trabalho foi realizada no experimento 5 (Tabela 9). O efeito do aumento de dez vezes na concentração de sulfato de sódio em sistema irradiados por UVA também foi examinado no experimento 5, pois os experimentos anteriores com luz negra continham 200 mg L⁻¹ de Na₂SO₄.

O ensaio UVC/EPRA apresentado na Tabela 9 representa o mesmo ensaio UVC/EPRA (Tabela 8) realizado no experimento 4.

Tabela 9: Composição dos ensaios realizados no experimento 5

Parâmetros fixos		- [Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹ - [Na₂SO₄] = 2000 mg L⁻¹ - Tempo final = 6 h
Determinação da concentração de fenol		- Método 2
<u>Ensaios</u>	<u>Condições experimentais</u>	
EPRA	- Radiação UVA - Eletrodo EPRA	
TiO ₂	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂	
TiO ₂ + E	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂ - Potencial elétrico	
UVC/EPRA	- Radiação UVC - Eletrodo EPRA	

4.8.1.6. Experimento 6

O experimento 6 (Tabela 10) avaliou o desempenho de vários eletrodos irradiados por UVA ou UVC pelo método 2 e por CLAE. O tempo final tratamento foi aumentado para dez horas.

Tabela 10: Composição dos ensaios realizados no experimento 6

Parâmetros fixos		- [Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹ - [Na₂SO₄] = 2000 mg L⁻¹ - Tempo final = 10 horas
Determinação da concentração de fenol		- Método 2 e CLAE
<u>Ensaio</u>	<u>Condições experimentais</u>	
EPRA	- Radiação UVA - Eletrodo EPRA	
TiO ₂	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂	
TiO ₂ + E	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂ - Potencial elétrico	
TiO ₂ dop. Ag + E	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂ dopado com prata - Potencial elétrico	
TiO ₂ -Krýsa + E	- Radiação UVA - Eletrodo TiO₂ (KRÝSA et al., 2007) - Potencial elétrico	
UVC/EPRA	- Radiação UVC - Eletrodo EPRA	

4.8.2. Estudos cinéticos

Estudos cinéticos foram realizados a fim de estabelecer a equação da reação química de degradação do fenol para os ensaios dos experimentos 6, apresentados na Tabela 10. A partir da cinética química é possível obter a equação referente à velocidade da reação e dizer se esta é de ordem zero (linear em função do tempo de

tratamento), primeira ordem (logaritmo da concentração em função do tempo de tratamento) ou segunda ordem (inverso da concentração em função do tempo de tratamento).

A equação geral de uma reta é uma função de primeiro grau, na qual: " $y = a.x + b$ ". No presente estudo, o eixo x representou o tempo de tratamento fotocatalítico (t) e, o eixo y, a concentração de fenol em solução (C). As equações das retas obtidas por regressão linear apresentam-se como: " $C = a.t + b$ "; em que "a" é o coeficiente angular da reta e "b" o coeficiente linear. No tempo zero, "C" é igual ao coeficiente linear, ou seja, a concentração inicial de fenol (C_0). Também, sabe-se que o coeficiente angular da reta é um valor constante, o que permite dizer que " $a = k$ ". Portanto, tem-se a seguinte equação de reta: " $C = C_0 + k.t$ ".

Uma reação de ordem zero ocorre quando a velocidade da reação química é independente da concentração do reagente, ou seja, a reação segue um modelo linear de velocidade ($C \times t$).

A lei da velocidade de primeira ordem é uma das formas mais comuns da lei de velocidade e suas reações químicas descrevem-se quando a velocidade da reação é proporcional à concentração de um reagente. Para se atribuir uma reação de primeira ordem deve-se obter uma linearidade dos dados quando se representa o logaritmo da concentração de fenol em função do tempo de exposição ao tratamento ($\log C \times t$).

Reações de segunda ordem são aquelas em que a velocidade da reação química é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes. A lei da velocidade de segunda ordem deve envolver dois reagentes, uma vez que duas concentrações estão envolvidas e que ambas dependem do tempo. Contudo, os dois reagentes não necessitam que sejam diferentes. Assim, uma reação de segunda ordem envolvendo dois reagentes idênticos, os quais significam o mesmo reagente duas vezes, no caso o fenol, irá dar uma linha reta se o inverso da concentração fenólica for colocado em função do tempo ($C^{-1} \times t$).

4.9. Testes de toxicidade

As amostras tratadas no experimento 6 por 10 horas nos diferentes ensaios foram submetidas a dois testes toxicológicos. Os testes de toxicidade utilizaram dois

diferentes microrganismos como organismo-teste: uma eubactéria gram-negativa (*Escherichia coli*) e uma levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

A escolha por estes diferentes grupos na análise toxicológica das soluções fenólicas foi baseada na estrutura dos envoltórios celulares presentes nestes microrganismos.

Em se tratando da composição da parede celular, as eubactérias gram-negativas (*E. coli*) possuem uma estrutura complexa composta de uma membrana externa fosfolipídica sobre uma camada muito delgada de peptidoglicano. Esta camada é encontrada no espaço periplasmático entre a membrana citoplasmática e a membrana externa (PELCZAR et al., 1997).

Mas, nas leveduras (*S. cerevisiae*), também existe uma membrana citoplasmática semelhante à bacteriana, porém a parede celular deste grupo de fungos representa uma espessa camada composta em sua maior parte por polissacarídeos (PELCZAR et al., 1997).

Com isso, os testes de toxicidade exploraram dois diferentes grupos microbianos, as eubactérias gram-negativas e as leveduras, sendo que as células de *S. cerevisiae* podem se apresentar mais resistentes quando comparadas às células de *E. coli* quanto à exposição às soluções fenólicas devido à estrutura da parede celular.

4.9.1. *Escherichia coli* (ToxTrack Toxicity Test)

O primeiro organismo-teste empregado foi *Escherichia coli* (CCT 1371, ATCC 8739). A porcentagem de inibição celular indicando toxicidade foi determinada através da metodologia abordada pelo kit comercial “ToxTrack Toxicity Test” fabricado pela Hach Company®, utilizando o espectrofotômetro Hach® Odyssey – modelo DR/2500 (*Method 10017*).

Este método é baseado na redução da resazurina, um corante indicador redox, pela respiração bacteriana. Quando a resazurina é reduzida, sua coloração altera de azul para rosa. No entanto, substâncias tóxicas podem impedir a taxa de redução deste corante através da inibição celular. Nos tubos de ensaio contendo a amostra, a resazurina e células de *E. coli* (após 24 horas de incubação), um catalisador químico também é adicionado com a finalidade de diminuir o tempo de reação.

Deste modo, variações na coloração da mistura pela redução da resazurina foram mensuradas em espectrofotômetro a 603 nm e, por meio destas leituras, a porcentagem de inibição para as diferentes amostras foram obtidas.

4.9.2. *Saccharomyces cerevisiae*

O teste toxicológico utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi fundamentado pelo método realizado por Régis e Bidoia (2001) e Inazaki et al. (2004).

Inicialmente, preparou-se uma solução celular com um tablete de 15 gramas de fermento biológico fresco da Fleischmann Royal® e água Milli-Q. As células da levedura foram lavadas e centrifugadas por três vezes a fim de se retirar células mortas e sais nutrientes. O material obtido, contendo somente as células viáveis, foi posteriormente ressuspensionado em 150 mL de água Milli-Q.

Para cada amostra fenólica foram realizados ensaios em triplicata, sendo que cada tubo de ensaio apresentava 1 mL da suspensão de células de *S. cerevisiae* e 9 mL da amostra em análise. Depois de homogeneizados, os tubos de ensaio foram incubados a 28 °C durante sete dias.

Transcorrido o período de exposição das leveduras às amostras, foi realizada a contagem das células em câmara de Neubauer (BOECO®) através da coloração por eritrosina (item 4.9.2.1.), na qual as células vivas permanecem translúcidas (sem o corante) e as células mortas coradas em vermelho ao microscópio (SHARF, 1972). Com isso, o resultado deste teste toxicológico é expresso na viabilidade celular $[(\text{células vivas} / \text{total de células}) \times 100]$.

4.9.2.1. Preparo da solução de eritrosina

Primeiramente, foi preparada uma solução tampão através da mistura de 25 mL da solução de 0,2 M de Na_2HPO_4 e de 25 mL da solução de 0,2 M de NaH_2PO_4 de pH 6,8-7,0 (FRANZINI e GOMES NETO, 2007) Em outro recipiente, 1 g de eritrosina foi dissolvido em 100 mL de água Milli-Q. Posteriormente, 1 mL desta solução de eritrosina foi diluído em 50 mL da solução tampão, estabelecendo uma solução corante de 1:5000.

Na contagem de células de *S. cerevisiae*, a 1 mL da suspensão de células expostas a amostra, 1 mL da solução corante de eritrosina é adicionado para a contagem em câmara de Neubauer.

4.10. Descarte das soluções fenólicas

As amostras fenólicas preparadas durante o trabalho foram descartadas pela metodologia proposta por Picot e Grenouillet (1995).

O procedimento baseou-se na oxidação dos compostos fenólicos pela reação com o peróxido de hidrogênio e no estabelecimento da solução em pH próximo a neutralidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectros de emissão das lâmpadas UVA e UVC

Foram realizadas leituras dos espectros de emissão destas duas lâmpadas (Figuras 17 e 18).

No espectro da lâmpada de luz negra 8 W, conforme é demonstrado na Figura 17, a banda de emissão está entre 320 a 400 nm, sendo o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) emitido em aproximadamente 365 nm. Logo, a faixa de emissão da luz negra encontra-se no UVA (400-320 nm).

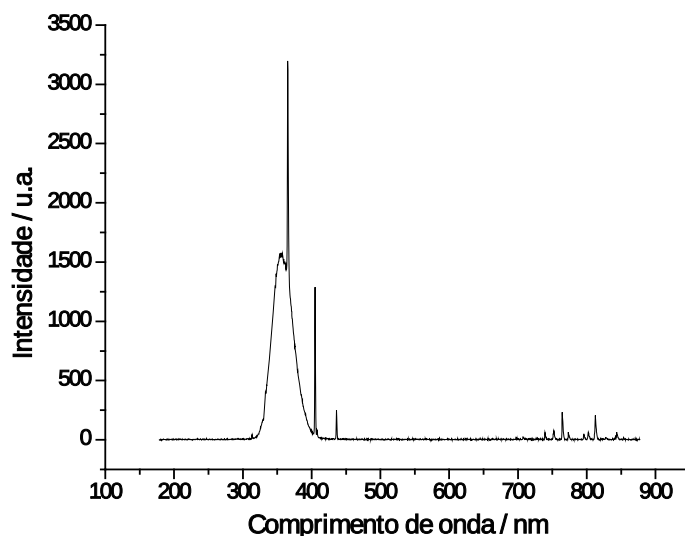


Figura 17: Leitura do espectro de emissão da luz negra – UVA.

Na leitura do espectro de emissão da lâmpada germicida 15 W (Figura 18) não é observada a presença de uma banda bem definida como no caso da luz negra (Figura 17). Entretanto, observa-se alguns picos de emissão. O pico de maior intensidade, que se trata do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$), é emitido em 250 nm. Assim, baseando-se na Figura 18 abaixo, tem-se que a lâmpada germicida emite radiação UVC (290-100 nm).

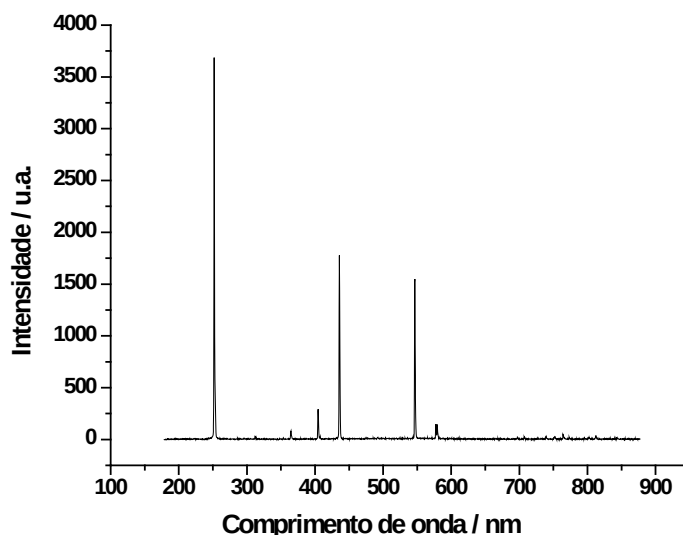


Figura 18: Leitura do espectro de emissão da luz germicida – UVC.

Desta maneira, a luz negra (radiação UVA) produz menos efeitos nocivos ao ser humano, ou seja, não produz queimaduras nos olhos e na pele como a radiação

UVC, a qual precisa de anteparos para proteger o ser humano de sua exposição direta. Assim, sistemas de tratamento empregando luz negra tornam-se mais seguros à manipulação humana.

5.2. Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado na caracterização morfológica dos seguintes eletrodos (Figura 19): eletrodo de titânio puro e o eletrodo de titânio recoberto por filme de dióxido de titânio (item 4.3.1.).

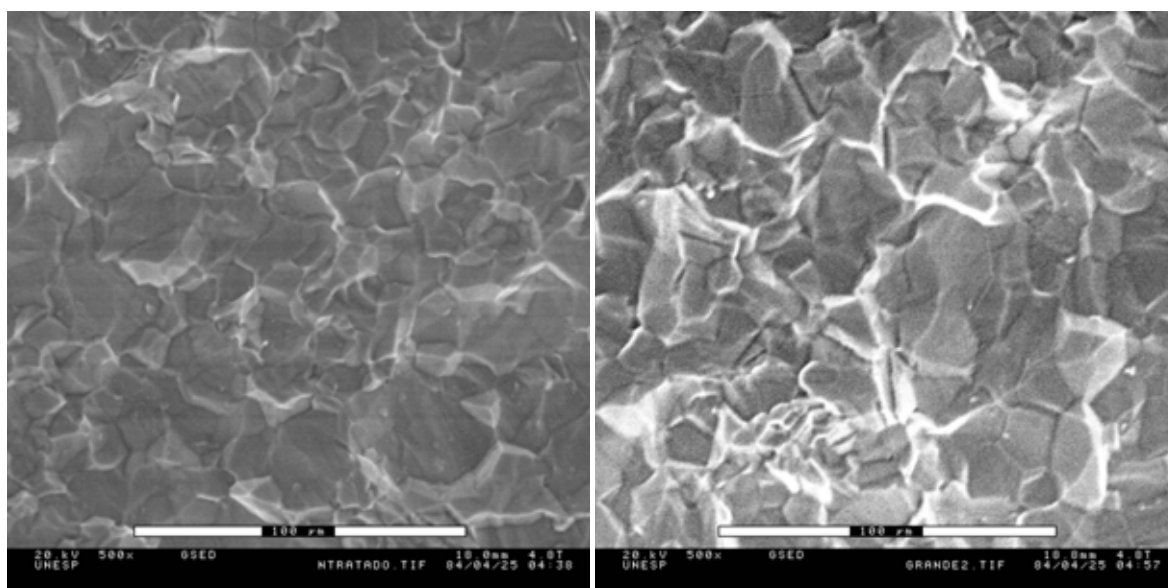


Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura: (a) placa de metal base ausente de TiO_2 crescido termicamente; (b) eletrodo de titânio recoberto com filme de TiO_2 crescido termicamente a 750°C por 10 minutos.

O eletrodo de titânio formado simplesmente pela placa de metal base ausente do filme de TiO_2 produzido termicamente possui uma película de óxido formada espontaneamente ao ar. Ao ser analisado pelo MEV, representado na Figura 19a, o eletrodo de titânio puro apresentou-se com pouca evidência de TiO_2 em sua superfície. Entretanto, após o procedimento térmico, houve a formação do óxido sobre a placa de titânio. De acordo com a Figura 19b, podem ser observadas estruturas cristalinas referentes ao semicondutor que se formou pela reação com o oxigênio do ar a alta temperatura. Este resultado comprova a existência do filme de TiO_2 sobre o eletrodo utilizado no tratamento fotocatalítico.

5.3. Difração de raios X dos eletrodos

Para os eletrodos de titânio e recobertos com uma camada delgada de TiO_2 , foram realizadas análises de difração de raios X para caracterizar e identificar as estruturas cristalinas presentes.

Os eletrodos analisados foram:

- eletrodo de titânio metálico sem o filme de dióxido de titânio produzido termicamente, demonstrado na Figura 20;
- eletrodo TiO_2 (item 4.3.1.), demonstrado na Figura 21;
- eletrodo TiO_2 -Krýsa (item 4.3.1.2.), demonstrado na Figura 22;
- eletrodo TiO_2 dop. Ag (item 4.3.1.1.), demonstrado na Figura 23.

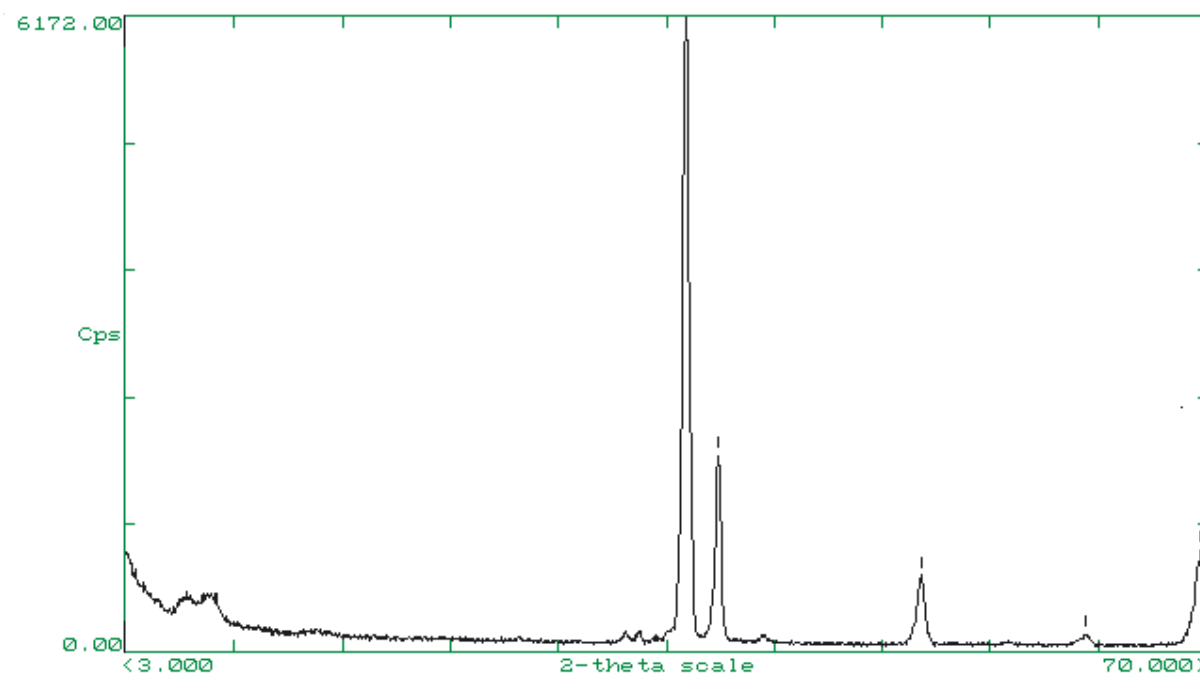


Figura 20: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio metálico sem o filme de dióxido de titânio produzido termicamente.

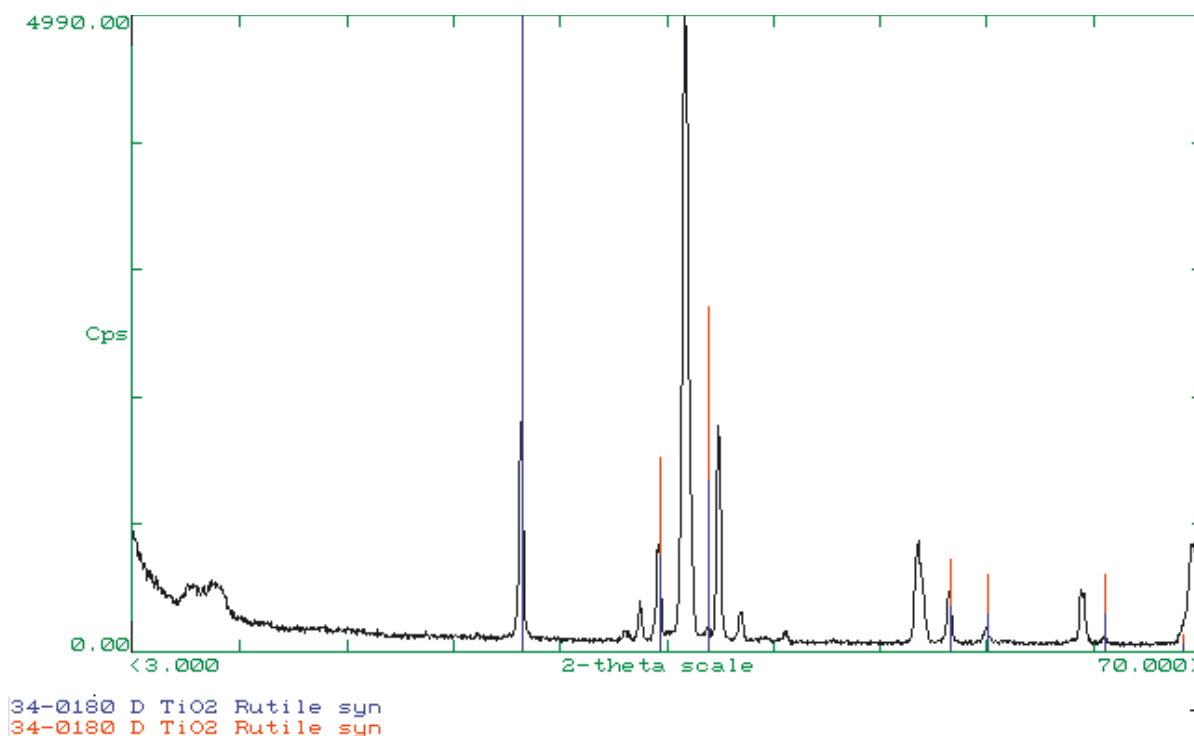


Figura 21: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio recoberto por um filme de dióxido de titânio produzido a 750 °C por 10 minutos (TiO₂).

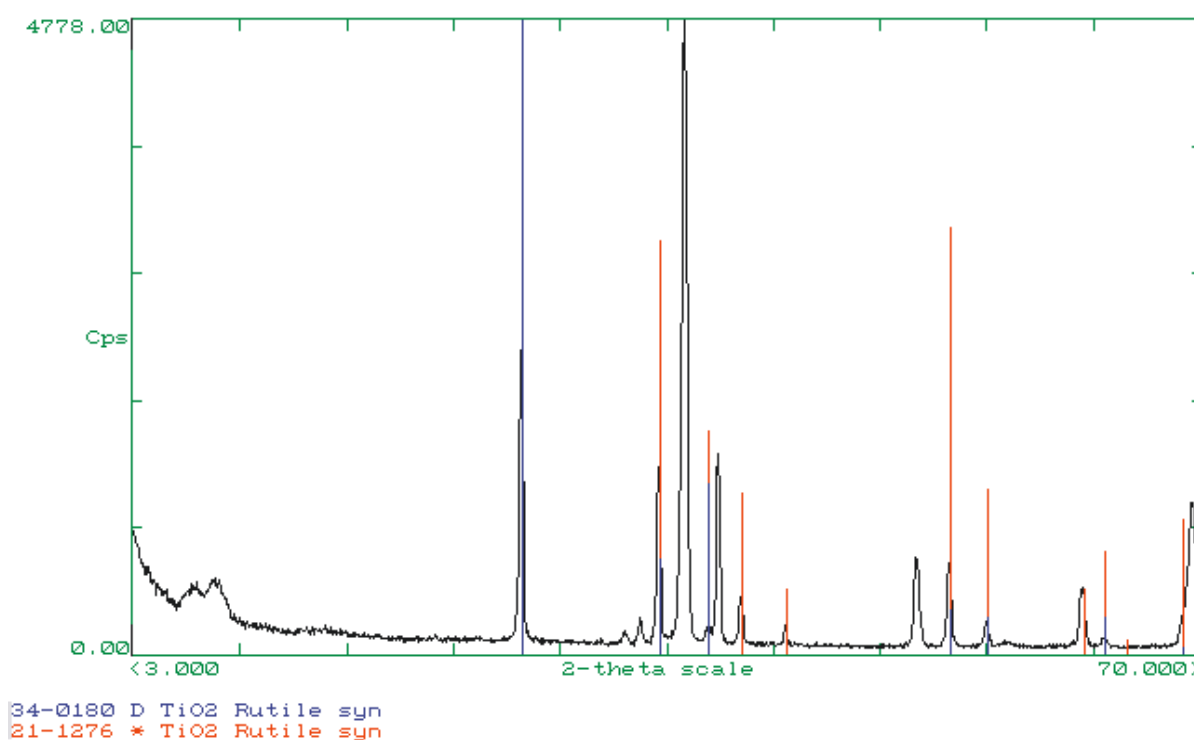


Figura 22: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio recoberto por um filme de dióxido de titânio produzido a 725 °C por 30 minutos (TiO₂-Krýsa).

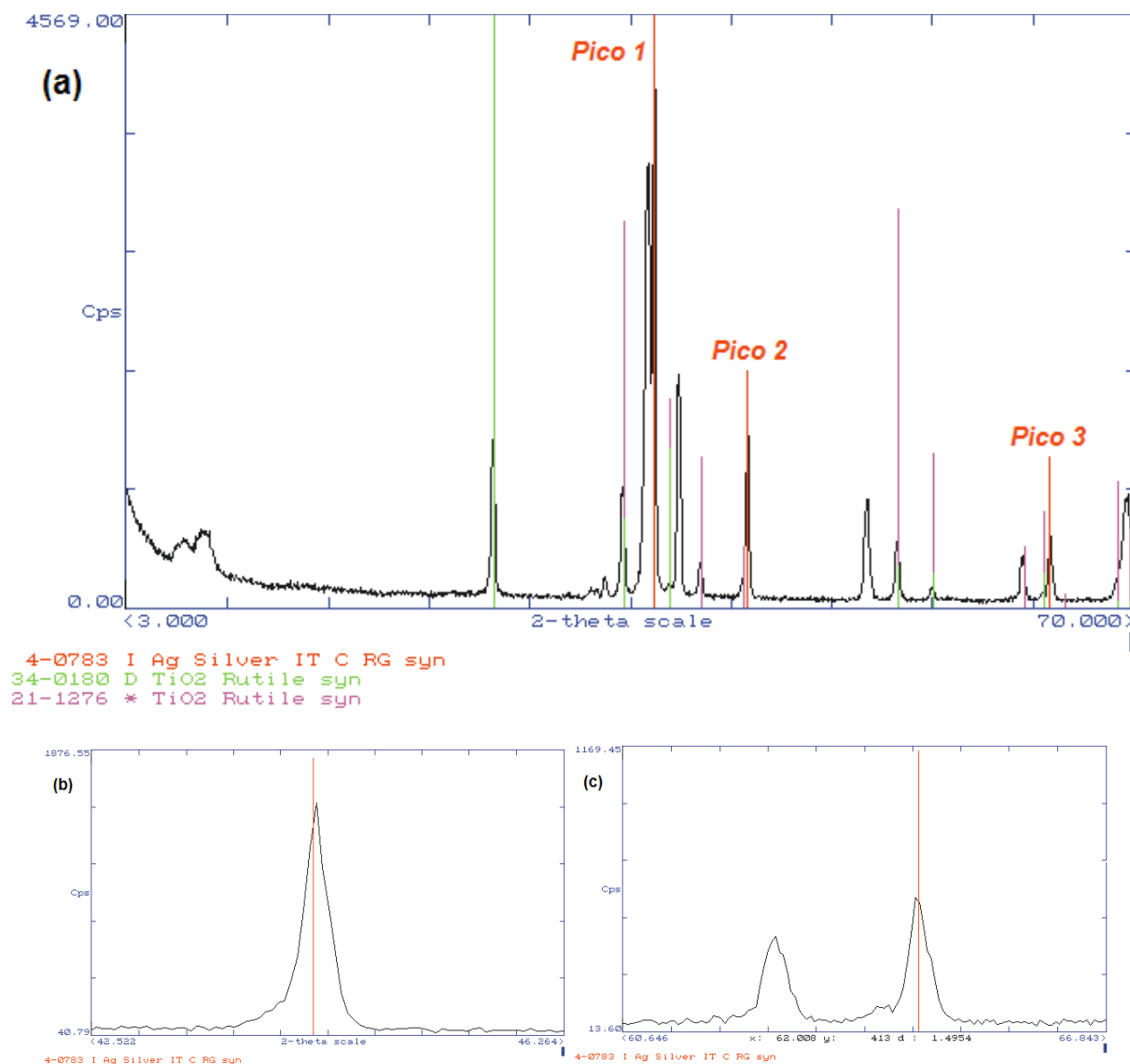


Figura 23: Difratoograma de raios X do eletrodo de titânio recoberto por um filme de dióxido de titânio dopado com prata produzido a 750 °C por 10 minutos (TiO₂ dop. Ag): (a) varredura espectral completa identificando três picos da presença de prata; (b) ampliação da varredura do Pico 2; e (c) ampliação da varredura do Pico 3.

Os difratogramas interpretados pelo software Diffrac-At da Siemens® (Figuras 20-23) revelaram, em todos os eletrodos, que o filme de semiconductor TiO₂ produzido termicamente se encontra na forma rutilo. As formas anatase e bruquita não foram identificadas nos eletrodos utilizados no tratamento fotocatalítico.

Os mesmos resultados foram encontrados pela preparação de eletrodo térmico a 700 °C por 10 minutos (YOKO et al., 1991; CHOI et al., 1992; HARPER et al., 2001; CHRISTENSEN et al., 2003; CHRISTENSEN et al., 2005), na qual, através de difratogramas de raios X, o TiO₂ existe na forma rutilo (HARPER et al., 2001). Também, Castañeda et al. (2003) relataram que a fase rutilo é formada em altas

temperaturas e a fase anatase é formada a partir de temperaturas mais baixas (cerca de 450 °C).

Navrotsky et al. (1967) mostraram que o rutilo é a forma favorável em óxidos deste semicondutor crescidos termicamente, o que veio ao encontro dos resultados obtidos nos difratogramas.

Ainda, na Figura 23 foram identificados picos de prata na análise do eletrodo TiO₂ dop. Ag, demonstrando a presença do metal junto à camada do fotocatalisador.

5.4. Tratamentos fotocatalíticos

Os resultados de degradação de fenol pelos tratamentos fotocatalíticos (Tabelas 5-10) estão representados abaixo pelas Figuras 24-39.

5.4.1. Experimento 1

No experimento 1 (Tabela 5, página 74) avaliou-se a degradação de fenol em soluções com diferentes condições físico-químicas irradiados ou não com a luz negra. As quantificações de fenol foram realizadas no tempo 0, 1 e 2 horas de tratamento através do método 1. Os resultados obtidos estão representados na Figura 24.

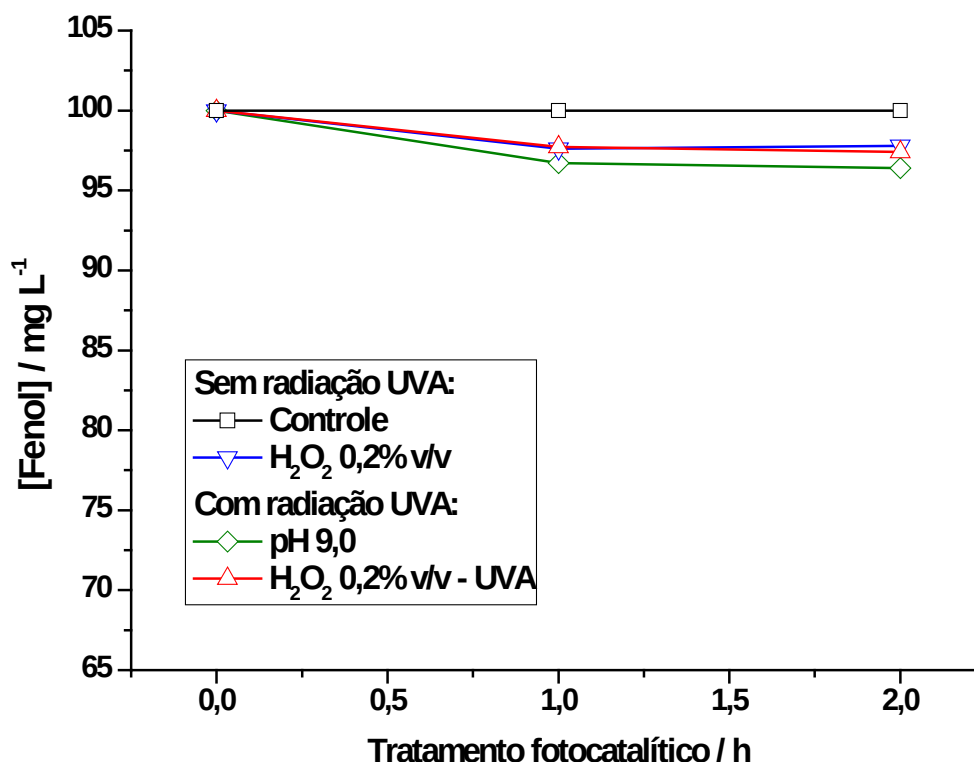


Figura 24: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 1 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 200 \text{ mg L}^{-1}$; eletrodo TiO_2 ; potencial elétrico de 1,5 V – Método 1 – Tempo final = 2 h).

Pela análise da Figura 24, observa-se que em todos os ensaios a concentração de fenol obteve pouca redução, pois as curvas se situam próximas a concentração inicial de 100 mg L^{-1} . A adição de H_2O_2 e o estabelecimento do meio alcalino na solução não foram capazes de realizar uma maior diminuição de fenol para o sistema proposto no experimento. Também, para os ensaios contendo o peróxido de hidrogênio, expostos à radiação UVA não refletiu em um resultado melhor mesmo após duas horas de tratamento.

Portanto, ainda que a solução inicial esteja em diferentes condições, o tempo final de tratamento fotocatalítico foi curto para a obtenção de resultados evidentes na degradação de fenol.

5.4.2. Experimento 2

Na Figura 25, os resultados dos ensaios realizados no experimento 2 (Tabela 6, página 75) estão demonstrados. O tempo final de tratamento fotocatalítico, neste

caso, foi de 3,5 horas e as quantificação do fenol foram realizadas pelo método 1 no tempo zero e no tempo final para os diversos ensaios.

Neste experimento, analisou-se o efeito da presença da radiação UVA e do eletrodo TiO_2 sozinhos e atuando em conjunto. Um novo eletrodo (TiO_2 dop. Ag) também foi testado com aplicação do potencial elétrico (E).

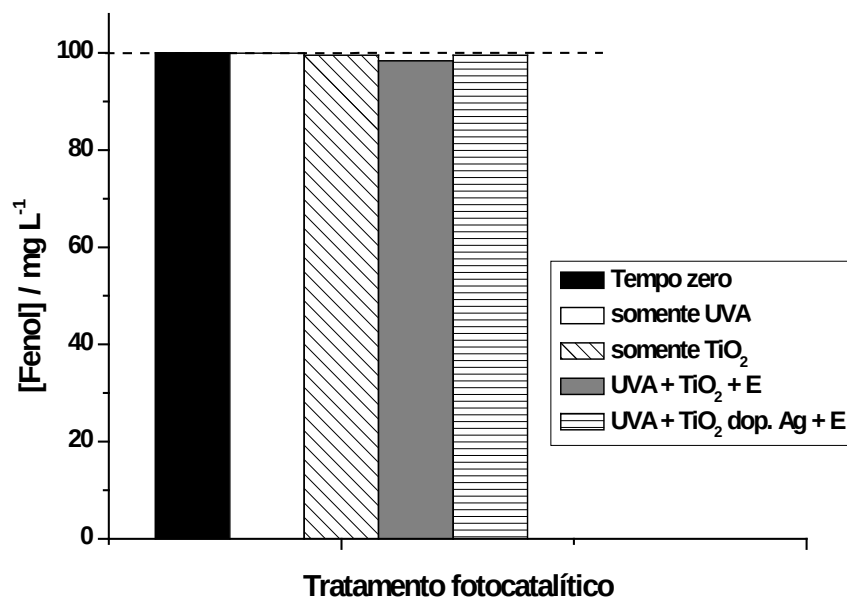


Figura 25: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 2 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 1 – Tempo final = 3,5 h).

Observa-se, na Figura 25, que a concentração fenólica após 3,5 horas de tratamento nos quatro ensaios realizados permaneceu praticamente inalterada. Pela linha tracejada na concentração inicial estabelecida no tempo zero, é possível concluir não houve redução desta concentração mesmo em diferentes situações operacionais para o sistema fotocatalítico.

E, apesar do tempo final ter aumentado em relação ao experimento 1, este ainda não foi capaz de apresentar uma degradação considerável de fenol. Outro fator importante é a baixa concentração do eletrólito de suporte, pois a concentração de sulfato de sódio de 200 mg.L^{-1} utilizada nos dois primeiros experimentos baseou-se em uma concentração de sais mais próxima da água potável, de acordo com sua condutividade.

5.4.3. Experimento 3

A radiação UVC foi utilizada no experimento 3 (Tabela 7, página 76) para avaliar seu efeito sob a solução fenólica na presença ou ausência do eletrodo TiO_2 e do potencial elétrico. Os resultados na Figura 26 foram determinados pelo método 1 nos tempos zero, 5 e 23 horas (tempo final) de tratamento fotocatalítico.

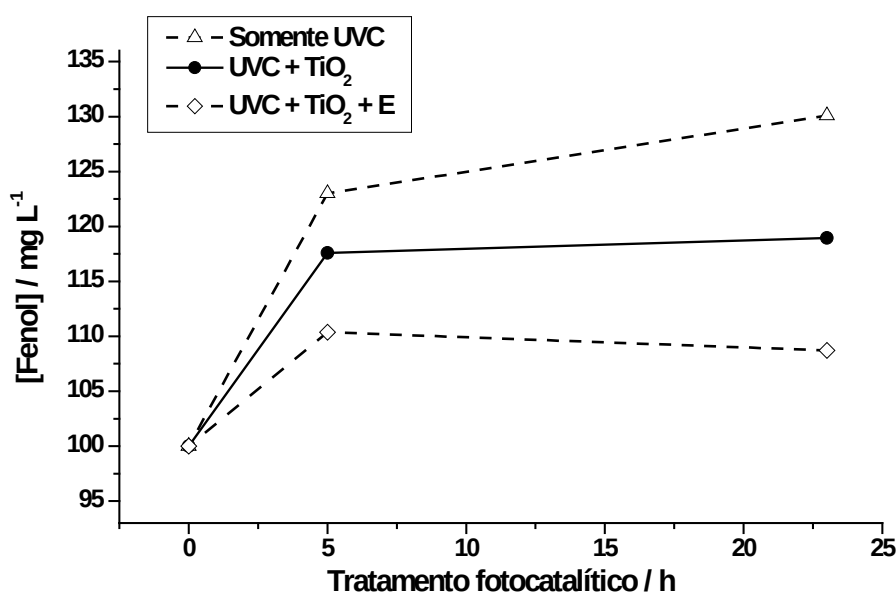


Figura 26: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 3 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, radiação UVC – Método 1 – Tempo final = 23 h).

Analisando a Figura 26, observa-se que os valores de absorbância das amostras submetidas ao tratamento fotocatalítico aumentaram em função do tempo. Deste modo, falsas conclusões podem ser retiradas em relação à concentração de fenol nestes ensaios irradiados pela lâmpada germicida. O aumento da concentração de fenol representado nas curvas da Figura 26 não é possível, pois não houve alteração de parâmetro operacional e da composição da solução inicial após o início do experimento.

Conforme demonstra a Figura 27, todos os ensaios irradiados por UVC apresentaram aumento de absorbância a 269 nm (Método 1). Esta maior leitura na absorbância deve-se a alteração na coloração da solução de fenol quando irradiada

por UVC (Figura 28). No início do experimento, a solução apresentava-se incolor (Figura 28a), entretanto a ação da radiação UVC alterou a coloração da solução fenólica para amarronzada (Figura 28b).

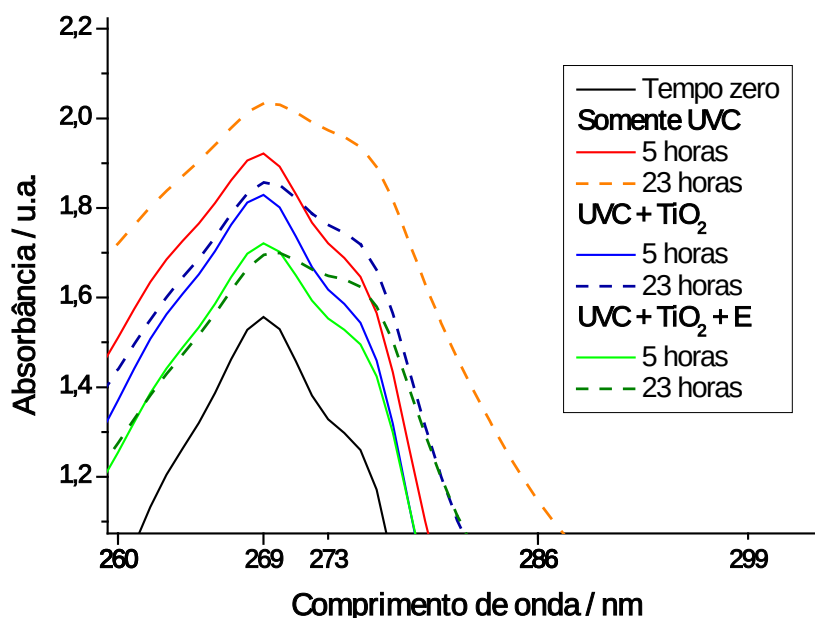


Figura 27: Varredura dos espectros de absorvância dos ensaios realizados no experimento 3 (Método 1).

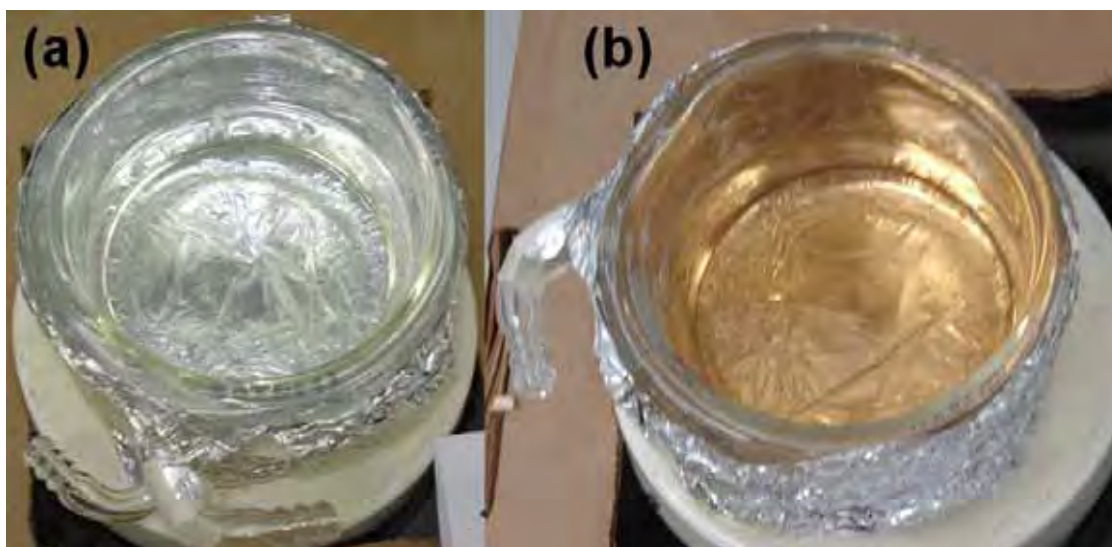


Figura 28: Solução fenólica no tratamento fotocatalítico com radiação UVC – experimento 3: (a) solução inicial incolor no tempo zero; (b) solução final alaranjada após 23 horas.

Sabendo-se que a solução fenólica é incolor, Chun et al. (2000) observaram que, na ausência de TiO₂ e O₂, esta solução adquiriu gradativamente uma coloração

alaranjada sob radiação UVC. As moléculas de fenol sofreram excitação pela radiação de alta energia e começaram a reagir entre elas, formando um resíduo polimérico que se estabeleceu em suspensão. Desta maneira, houve alteração na cor da solução e este resíduo marrom amarelado produzido só é mineralizado na presença de oxigênio, não ocorrendo a degradação sob atmosfera de N₂.

Na degradação do fenol há a formação de compostos intermediários quando o anel aromático é hidroxilado para gerar hidroquinona e/ou catecol seguido pela formação de *p*-benzoquinona e/ou *o*-benzoquinona. Por fim, o anel é aberto, dando origem aos ácidos orgânicos, conforme a Figura 11 (página 52).

Dentre estes compostos, alguns podem possuir grupos cromóforos. Tais grupos, além de absorverem a luz no espectro do visível, também aumentam a absorbância da amostra no ultravioleta e, conseqüentemente, no pico do fenol (269 nm). Dentro destes compostos, destacam-se a hidroquinona e o catecol (TRYBA et al., 2006).

De acordo com o estudo de Steve et al. (1999), durante a degradação fotoeletroquímica, o fenol foi degradado em compostos intermediários, incluindo a benzoquinona e ácidos carboxílicos. Com a geração de benzoquinona, a solução altera a coloração para marrom claro. E, com a conversão gradativa desta substância em ácidos carboxílicos, a solução se torna descorada e retorna a sua característica incolor inicial.

Conseqüentemente, sob radiação UVC, a solução de fenol assume uma coloração alaranjada que reflete no aumento de absorbância das amostras a 269 nm e, assim, o método 1 não é capaz de determinar a concentração de fenol. Todavia, o método 2, baseado na reação de compostos fenólicos com a 4-aminoantipirina, pode ser utilizado neste casos já que há a formação de um composto alaranjado na reação, a absorbância é mensurada a 500 nm e as amostras de fenol foram diluídas em 25 vezes.

5.4.4. Experimento 4

O experimento 4 (Tabela 8, página 77) avaliou o efeito de diferentes eletrodos sob radiação UVC, contudo a quantificação de fenol foi estabelecida pelo método 2. O tempo final de tratamento foi de 6 horas e as quantificações foram realizadas a cada hora, demonstrado na Figura 29.

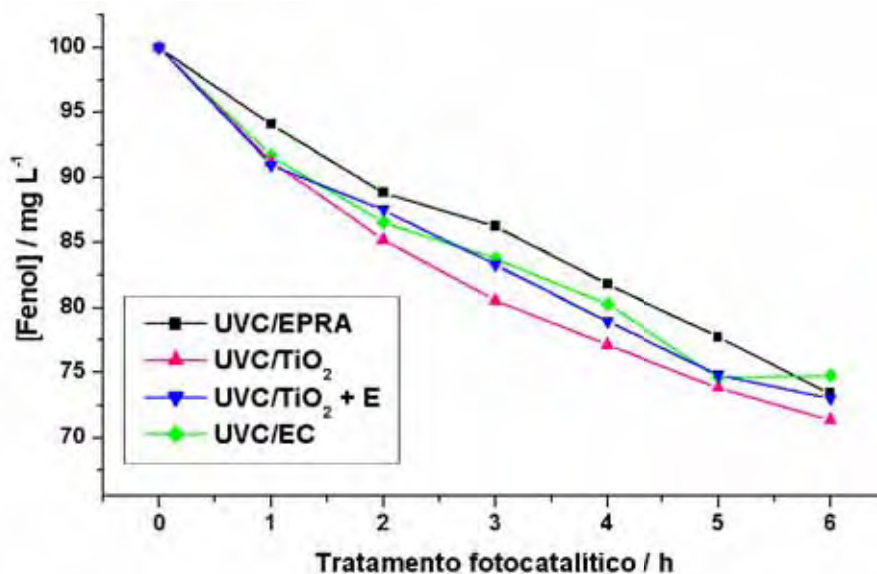


Figura 29: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 4 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, radiação UVC – Método 2 – Tempo final = 6 h).

Ao contrário do método 1 (Figuras 26 e 27), é possível observar que o método 2 foi capaz de demonstrar o decréscimo na absorbância das amostras em função do tempo, ou seja, houve diminuição da concentração de fenol de acordo com o tempo de exposição da solução à radiação UVC (Figura 29).

No presente experimento, a redução da concentração fenólica foi de 30 a 35%. E, os resultados dos quatro ensaios realizados apresentaram-se próximos ao término do tratamento com concentração de fenol, em mg L^{-1} , entre 71,39 (UVC/TiO₂) e 74,81 (UVC/EC).

Diante dos resultados obtidos na Figura 29, pode-se concluir que a degradação do fenol independe do eletrodo utilizado e da aplicação de potencial elétrico. Corroborando isto, Gimeno et al. (2005) demonstraram que, com emissão de radiação no espectro de UVC em 254 nm, os fenóis foram degradados principalmente pela ação fotolítica.

5.4.5. Experimento 5

A análise comparativa das radiações UVA e UVC para o sistema fotocatalítico proposto foi realizada no experimento 5 (Tabela 9, página 78), sendo que o ensaio UVC/EPRA representa o mesmo ensaio UVC/EPRA do experimento 4 (Tabela 8 e Figura 29).

No experimento 5 foram estudadas aplicações de diferentes eletrodos com ou sem potencial elétrico irradiados por UVA, comparando-as o efeito fotolítico produzido pela radiação UVC. Determinou-se a concentração de fenol pelo método 2 a cada hora de tratamento até o tempo final de 6 horas, mostrado na Figura 30.

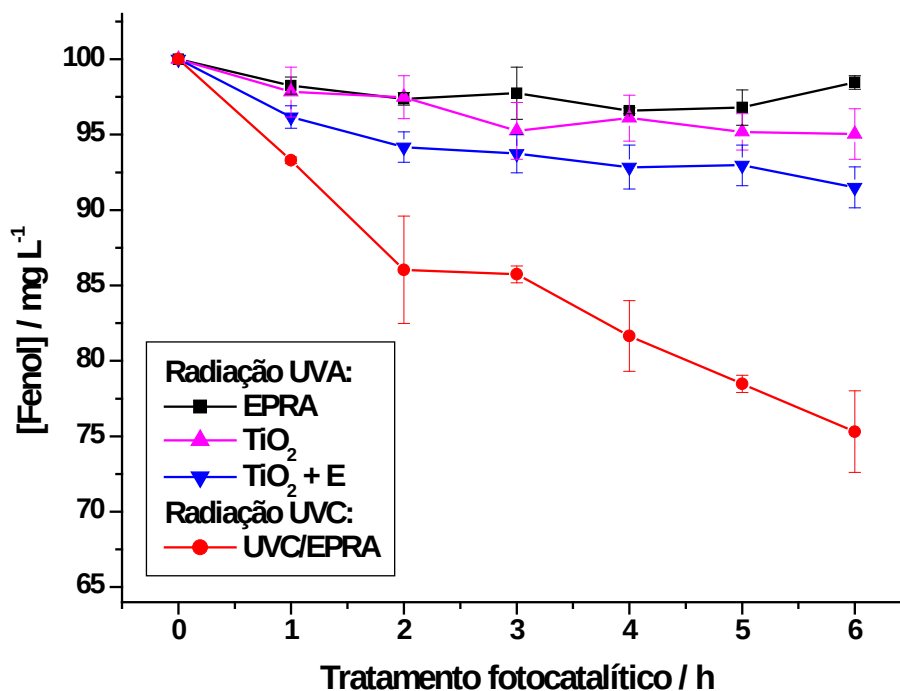


Figura 30: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 5 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – Tempo final = 6 h).

Observando a Figura 30, tem-se que, no ensaio com o eletrodo EPRA e radiação UVA ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$), a concentração de fenol não teve redução considerável, o que pode ser em razão de evaporação por parte do calor emitido pelas lâmpadas, da agitação vigorosa e, também, por outros erros sistemáticos. O mesmo foi encontrado pelo estudo de Chun et al. (2000), no qual a solução foi irradiada por comprimento de onda maior que 330 nm e não ocorreu degradação significativa de fenol. E, mesmo utilizando lâmpadas de alta potência 700 W em comprimentos de ondas maiores que 330 nm, Gimeno et al. (2005) também identificaram que, ausente de TiO₂, nenhum dos compostos fenólicos estudados (fenol, nitrofenol e p-clorofenol) foram degradados.

Nota-se, na Figura 30, que os ensaios realizados com o eletrodo TiO₂ irradiados por UVA foram capazes de reduzir a concentração de fenol, fato não

apresentado com evidência nos experimentos 1 e 2, representados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. A explicação pode ser encontrada na concentração do eletrólito de suporte dez vezes e no maior tempo de tratamento ao qual se realizou o experimento 5. Este resultado foi corroborado pelos resultados de Wang et al. (1995) que observaram que, na presença de TiO_2 sob irradiação UVA, somente a fotocatalise contribuiu para a degradação de fenol, a qual foi realizada pelos radicais hidroxila produzidos no processo fotocatalítico.

Todavia, o ensaio com radiação UVC apresentou maior eficiência na degradação fenólica em comparação aos ensaios com UVA. O mesmo foi obtido por Chun et al. (2000), que realizaram experimentos de degradação de fenol por dois comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (UVA e UVC – 500W). Seus resultados demonstraram que quanto maior a energia da fonte luminosa, ou seja, quanto menor o comprimento de onda, maior a degradação do fenol em solução.

Ainda na Figura 30, quando se compara os ensaios TiO_2 e $\text{TiO}_2 + \text{E}$ com radiação UVA, é possível concluir que a aplicação do potencial elétrico no eletrodo proporcionou melhora na eficiência de degradação do fenol. A drenagem eletrônica desempenhada pela corrente elétrica ligada ao eletrodo de trabalho contribui para evitar a recombinação dos pares elétron/lacuna, otimizando o processo na formação de radicais hidroxila capazes de destruir o fenol (GERISCHER, 1993; WALKER et al., 1995; BUTTERFIELD et al., 1997b; HARPER et al., 2001; AN et al., 2002a; LI et al., 2002; QUAN et al., 2004; ABU GHALWA e ZAGGOUT, 2006; KRÝSA et al., 2007).

No entanto, quando o potencial elétrico foi aplicado, o eletrodo recoberto com filme de dióxido titânio sofreu alteração em seu aspecto. Diferentes faces do eletrodo de titânio estão demonstradas na Figura 31.

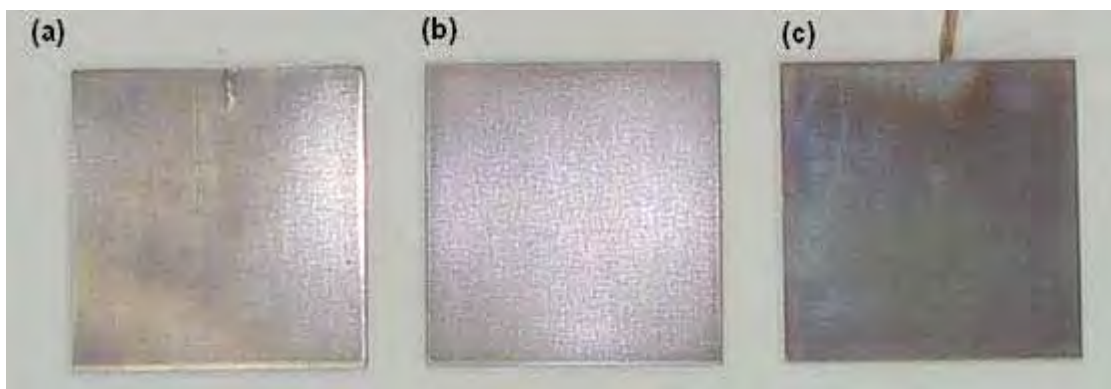


Figura 31: Eletrodos de titânio. (a) eletrodo metálico Ti – sem uso; (b) eletrodo termicamente preparado com filme de TiO_2 – sem uso; (c) eletrodo termicamente preparado com filme de TiO_2 – 6 horas irradiado por luz UV com aplicação do potencial elétrico de 1,5 V.

O eletrodo de titânio metálico apresentou-se com brilho, pois não apresenta o filme de TiO_2 crescido termicamente sobre ele (Figura 31a) apenas o filme passivo formado espontaneamente no ar. Com o filme de TiO_2 termicamente preparado (Figura 31b), sua aparência apresentou-se visivelmente mais fosco em razão da camada delgada do óxido produzida após o tratamento térmico. Quando utilizado sem o potencial elétrico, este eletrodo permaneceu indiferente mesmo após ser irradiado por raios UV. Porém, quando aplicado o potencial elétrico e sob radiação UV, o eletrodo Ti/TiO_2 assumiu um aspecto diferente do seu padrão inicial (Figura 31c). A drenagem eletrônica realizada pelo potencial elétrico forneceu maior eficiência na degradação de fenol sob luz UV, todavia modificou a aparência do eletrodo.

5.4.6. Experimento 6

O experimento 6 (Tabela 10, página 79) foi realizado no sentido de comparar os efeitos das diferentes radiações na degradação do fenol. Também foram avaliados dois novos eletrodos em conjunto ao potencial elétrico (TiO_2 dop. Ag e TiO_2 -Krýsa) durante um tempo final de tratamento igual a 10 horas.

Novamente, a determinação da concentração de fenol foi efetuada pelo método 2 a cada hora de tratamento transcorrida (Figura 32). A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) também foi utilizada na quantificação do fenol em solução e na identificação de compostos intermediários formados pela decomposição deste

composto através dos processos fotocatalítico e fotolítico (Figuras 33-39 e Apêndice A).

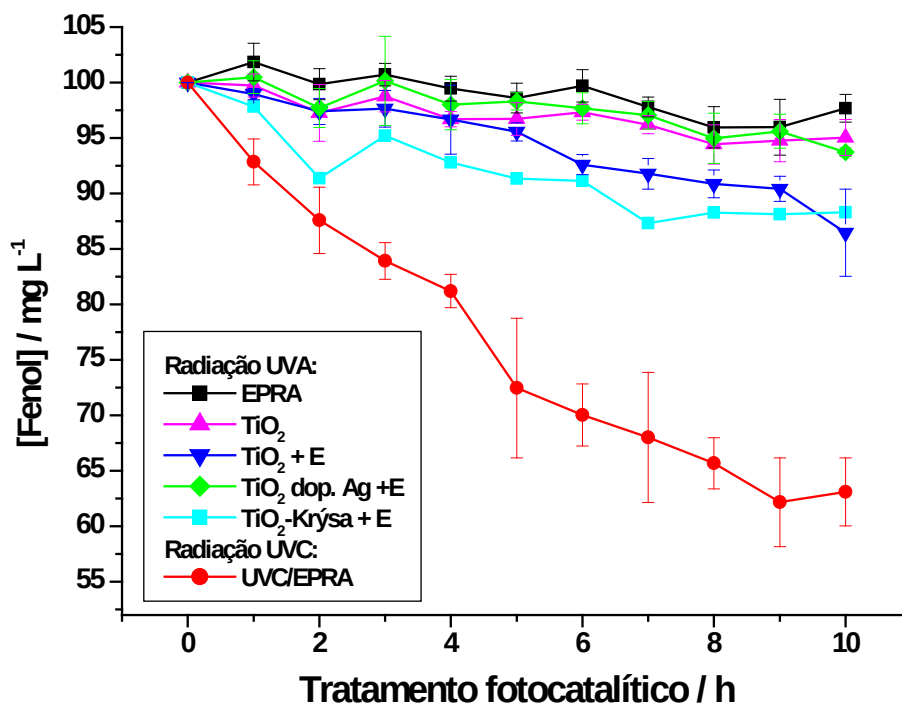


Figura 32: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – Tempo final = 10 h).

Após as 10 horas de tratamento, o ensaio irradiado por UVC com o eletrodo EPRA foi o que apresentou maior redução na concentração de fenol em solução (Figura 32), seguindo os resultados apresentados pelo experimento 5 (Figura 30). Com isso, conclui-se que quanto menor o comprimento de onda da radiação, maior a degradação do fenol em solução (CHUN et al., 2000).

Os resultados apresentados na Figura 32 também revelam que, na presença de TiO_2 sob irradiação UVA, houve degradação de fenol pelo processo fotocatalítico, pois, de acordo com o ensaio EPRA, a radiação UVA à qual a solução foi submetida não foi capaz de promover uma diminuição significativa da concentração fenólica. Assim, observou-se que no $\lambda_{\text{máx}}$ em 365 nm da fonte UVA não ocorreu degradação considerável do fenol em solução. Mas na presença do semicondutor TiO_2 houve diminuição da concentração do fenol devido somente à fotocatalise heterogênea, este mesmo resultado foi observado por Wang et al. (1995) e Chun et al. (2000).

A aplicação do potencial elétrico nos eletrodos TiO_2 e TiO_2 -Krýsa promoveu uma maior degradação do fenol (Figura 32), pois as camadas de TiO_2 crescidas termicamente sobre um substrato de titânio possuem alta condutividade elétrica, tornando-as, assim, com melhor eficiência fotocatalítica junto ao potencial, conforme Krýsa et al. (2007). De forma semelhante, os resultados de Harper et al. (2001) revelaram que a aplicação do potencial elétrico claramente favoreceu a separação dos pares elétron/lacuna, assim diminuindo o fenômeno da recombinação destas cargas, e, deste modo, aumentando a eficiência na formação de radicais $\text{OH}^\bullet$ na superfície do semicondutor. Nota-se que os resultados dos ensaios com estes dois eletrodos ligados ao potencial elétrico ($\text{TiO}_2 + \text{E}$ e TiO_2 -Krýsa + E) mostraram que ambas as metodologias de preparo do filme de TiO_2 por alta temperatura foram capazes de transformar o fenol em solução via fotocatálise heterogênea.

Na Figura 32, o ensaio TiO_2 dop. Ag + E obteve uma pequena diminuição na concentração de fenol. Os resultados deste ensaio seguiram aqueles encontrados no ensaio TiO_2 , ao qual não foi aplicado potencial. No entanto, estes resultados contradizem alguns estudos que revelaram benefícios na atividade fotocatalítica do TiO_2 pela adição de AgNO_3 sobre o semicondutor (LITTER, 1999; VAMATHEVAN et al., 2001; DOBOZ e SOBCZYNSKI, 2003; HE et al., 2003; LIU et al., 2003. ÁDAN et al., 2007). Assim, pode-se concluir que, para o sistema fotocatalítico proposto, a utilização do eletrodo TiO_2 dop. Ag não foi capaz de promover uma significativa degradação do fenol em solução quando submetido à radiação UVA e com aplicação do potencial elétrico de 1,5 V.

5.4.6.1. Cromatografia líquida de alta eficiência

Além das amostras do experimento 6 serem quantificadas pelo método 2, as soluções dos diferentes ensaios realizados também foram analisadas por CLAE para a identificação de compostos intermediários da decomposição do fenol e para determinação da concentração fenólica.

Primeiramente, foram desenvolvidos os cromatogramas padrões para o fenol (Figura 33) e alguns de seus principais compostos intermediários, tais como: ácido fumárico (Figura 34), ácido maleíco (Figura 35), ácido oxálico (Figura 36) e hidroquinona (Figura 37).

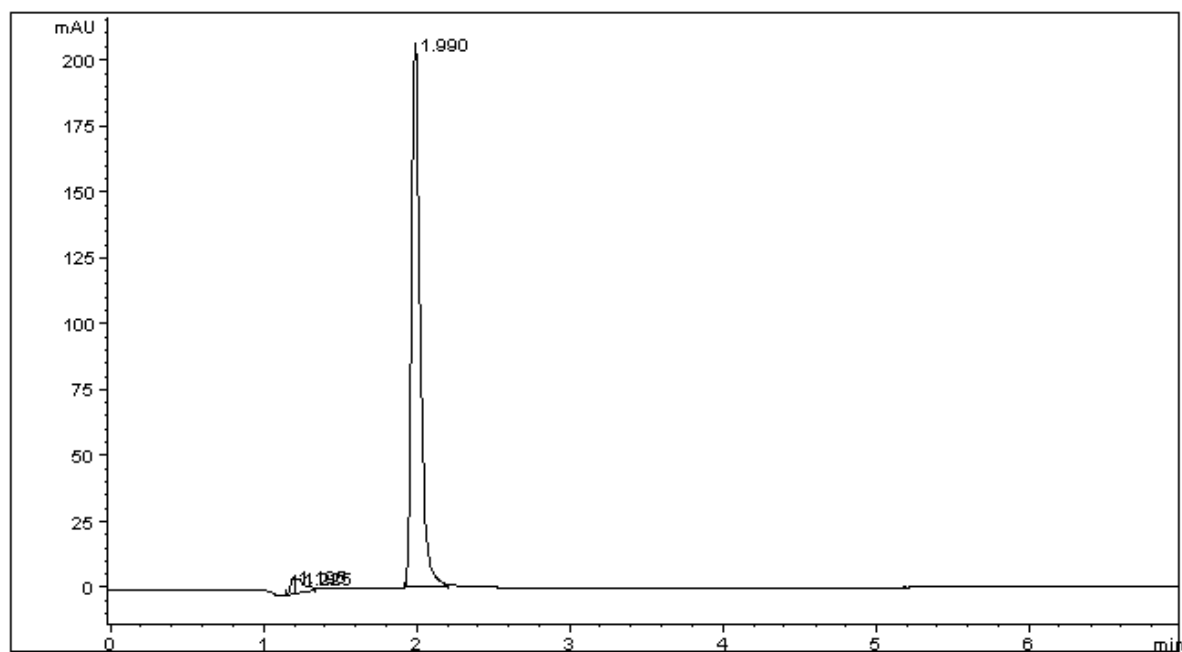


Figura 33: CLAE da solução padrão de fenol 100 mg L⁻¹, volume de injeção = 5 µL.

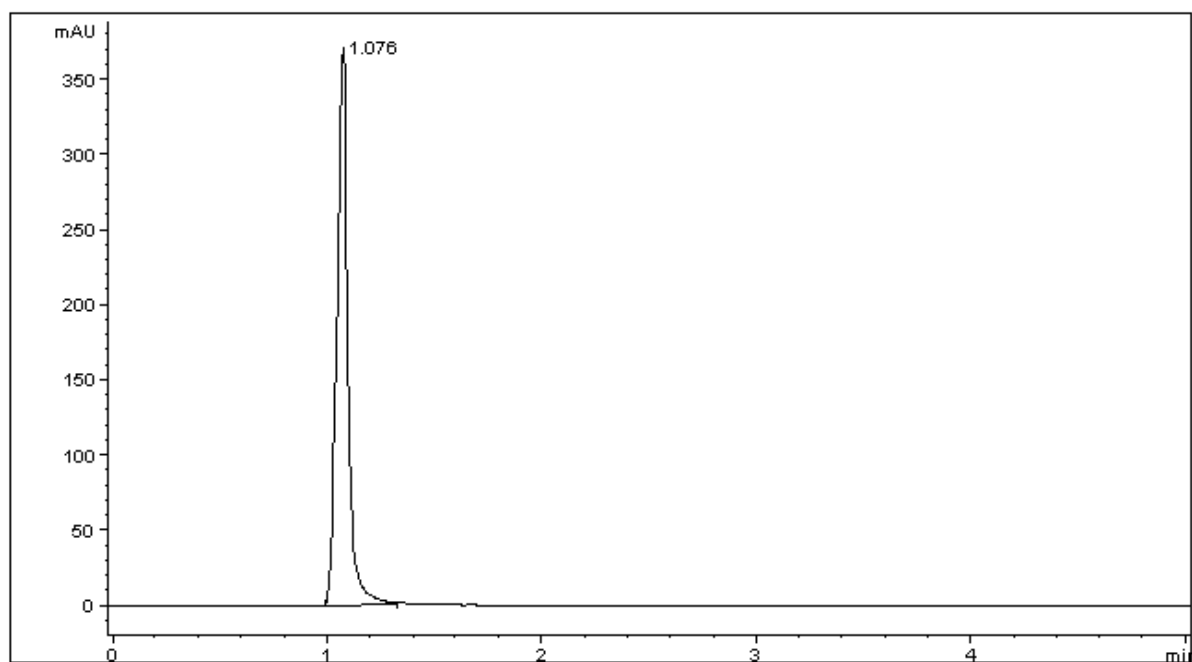


Figura 34: CLAE da solução padrão de ácido fumárico 100 mg L⁻¹, volume de injeção = 0,5 µL.

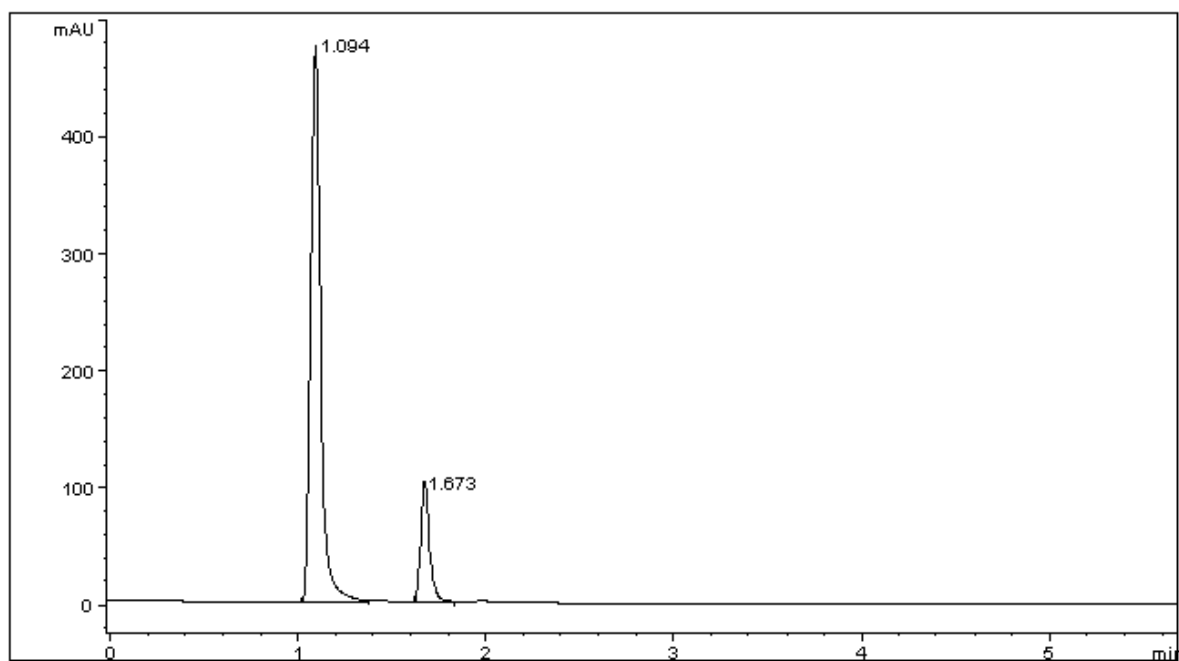


Figura 35: CLAE da solução padrão de ácido maleíco 100 mg L^{-1} , volume de injeção = $0,5 \text{ }\mu\text{L}$.

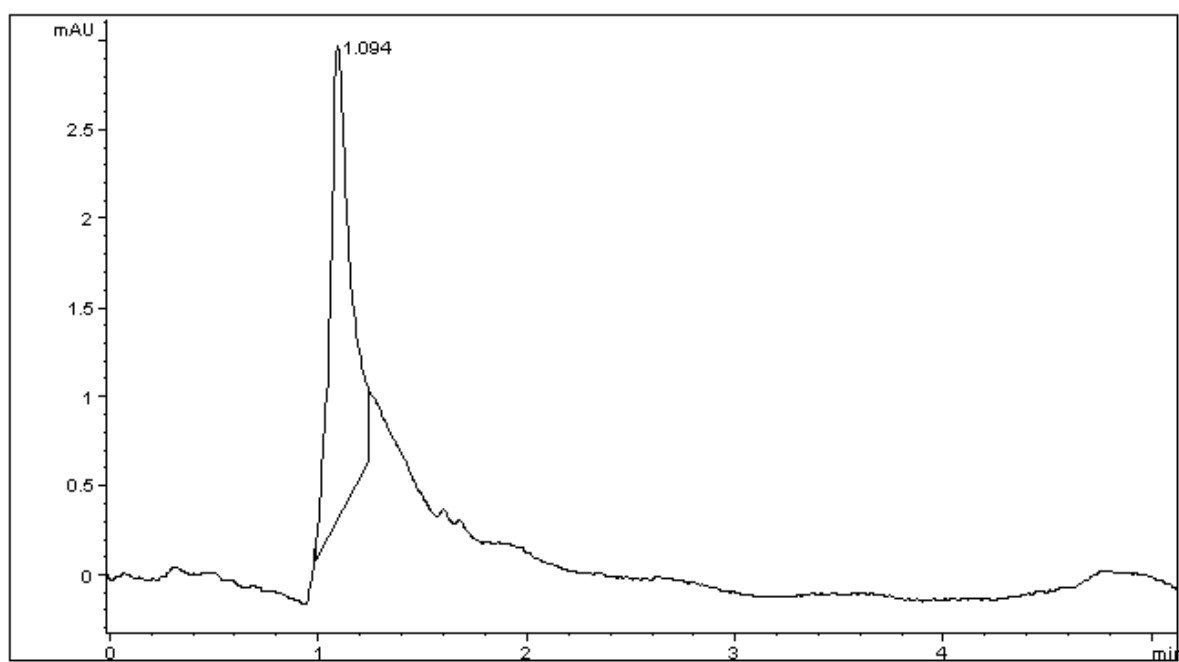


Figura 36: CLAE da solução padrão de ácido oxálico 100 mg L^{-1} , volume de injeção = $0,5 \text{ }\mu\text{L}$.

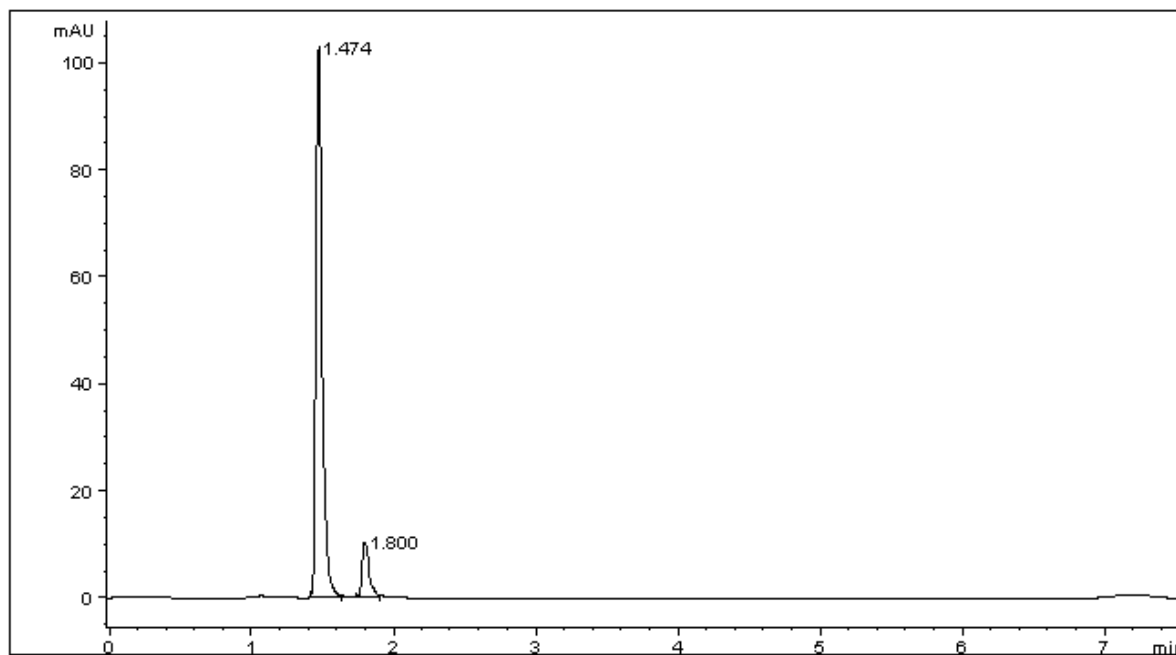


Figura 37: CLAE da solução padrão de hidroquinona 100 mg L^{-1} , volume de injeção = $0,5 \text{ }\mu\text{L}$.

De acordo com as Figuras 33-37 acima, pode-se determinar os valores em que ocorrem os picos de absorção para cada composto nos cromatogramas. O pico do fenol se deu em 1.99; os picos dos ácidos orgânicos (fumárico, maléico e oxálico) ocorreram por volta de 1.07-1.09; e a hidroquinona apresentou absorção com pico em 1.47.

No estudo cromatográfico realizado por Andrade et al. (2006) foi estabelecido que o pico de absorção do catecol se encontra entre os picos da hidroquinona e do fenol. Também, os autores demonstraram que outro composto intermediário da degradação do fenol, a *p*-benzoquinona, apresentou-se com pico de absorção próximo ao da hidroquinona.

Desta maneira, foi possível identificar os possíveis subprodutos da decomposição do fenol pelos processos fotocatalítico e fotolítico através dos padrões utilizando-se CLAE.

Entretanto, deve-se ressaltar que a solução estoque de fenol utilizada nos experimentos pode sofrer uma pequena decomposição natural mesmo sob refrigeração e ao abrigo da luz. Desta maneira, preparou-se uma solução padrão de fenol a 1000 mg L^{-1} que foi guardada nas devidas condições de conservação durante 18 meses. Na análise deste padrão via CLAE observou o pico do fenol por volta de 1.99 e também outro pico de absorção em 1.18 (Figura 38). Com isto, nos

cromatogramas das amostras experimentais podem ocorrer alguns picos de absorção por volta deste valor, os quais podem se referir a um ácido orgânico alifático decorrente da decomposição natural do fenol.

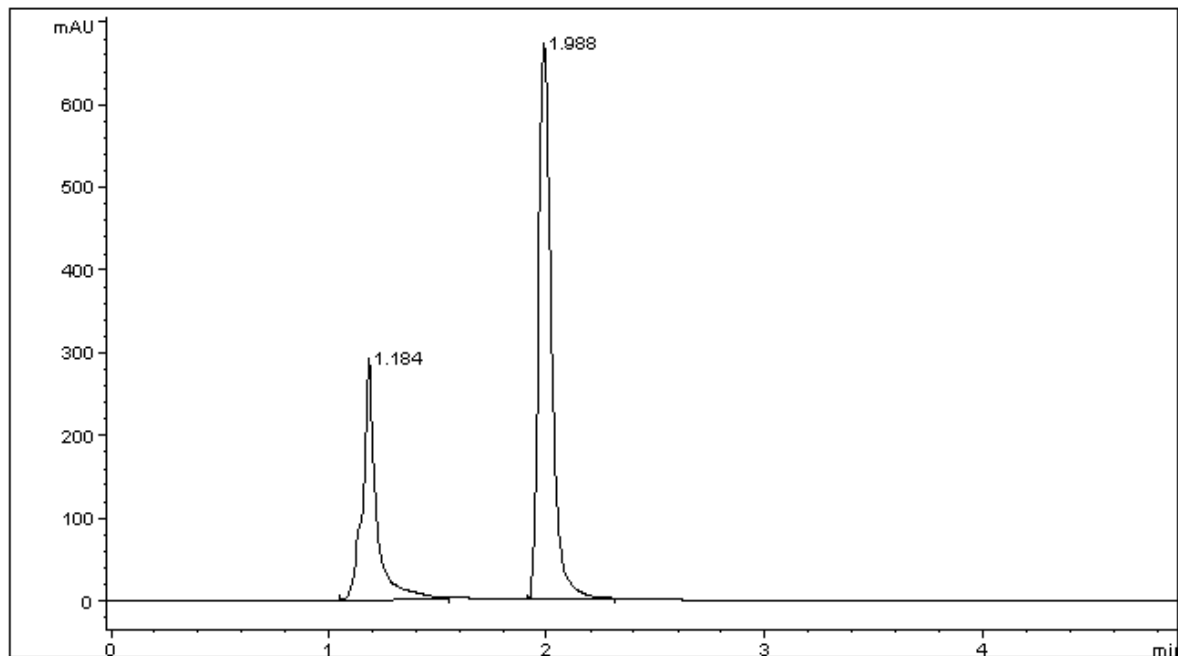


Figura 38: CLAE da solução padrão de fenol 1000 mg L⁻¹, volume de injeção = 5 µL.

Todos os cromatogramas referentes aos ensaios realizados no experimento 6 estão no Apêndice A (Figuras 40-60).

Dentre as repetições executadas para os ensaios EPRA (Figuras 40-44) e TiO₂ (Figuras 45-48) não foi observado nenhum dos compostos intermediários analisados. Entretanto, todos os cromatogramas apresentaram um pequeno pico de absorção por volta de 1.18, referente à decomposição natural do fenol (Figura 38).

Nos cromatogramas dos ensaios com o eletrodo ligado ao potencial elétrico, ou seja, TiO₂ + E (Figuras 49-51), TiO₂ dop. Ag + E (Figuras 52-54) e TiO₂-Krýsa + E (Figura 55), outros compostos foram observados. Além dos picos de absorção do fenol e do subproduto de sua decomposição natural, foram observados dois novos picos.

Nas Figuras 51, 54 e 55 (Apêndice A), encontrou-se uma absorção em 1.49 e, portanto, este composto pode ser identificado como a hidroquinona ou a *p*-benzoquinona oriunda da degradação fotocatalítica do fenol (ANDRADE et al., 2006). Também, nas Figuras 54 e 55, um pico em 1.68 pode ser observado. Como o fenol e a hidroquinona apresentaram-se, respectivamente, por volta de 1.99 e 1.47, tem-se que o composto em questão estabeleceu-se entre estes picos de absorção

nos cromatogramas. Deste modo, o composto encontrado pode se referir ao catecol, um dos principais subprodutos do processo de degradação do fenol (ANDRADE et al., 2006).

Ainda no Apêndice A, encontram-se as Figuras 56 e 57, nas quais estão cromatogramas das amostras dos ensaios UVC/EPRA após 10 horas de tratamento. Cinco compostos foram identificados em ambas as Figuras de acordo com os picos de absorção em decorrência da ação da radiação UVC sobre a solução. Os valores de absorção dos picos encontrados e os possíveis compostos intermediários do processo degradativo do fenol aos quais se referem foram: 1.18 e 1.22, ácidos orgânicos alifáticos; 1.49, hidroquinona ou *p*-benzoquinona; 1.68, catecol; e 1;99, fenol (ANDRADE et al., 2006).

Em relação à quantificação do fenol pelas análises, tem-se que a altura do pico de absorção do fenol possivelmente indicou a concentração deste composto em solução. Diante das repetições executadas para os diferentes ensaios, foram calculadas as médias das alturas do pico do fenol (Tabela 11).

Tabela 11: Médias dos valores referentes às alturas do pico de absorção do fenol nos diferentes ensaios realizados após 10 horas de tratamento

Ensaio	Altura (mAU)
EPRA	166,405
TiO ₂	159,636
TiO ₂ + E	145,795
TiO ₂ dop. Ag + E	153,374
TiO ₂ -Krýsa + E	138,420
UVC/EPRA	83,709

Como não há degradação significativa de fenol por radiação UVA na ausência de TiO₂ (CHUN et al., 2000; GIMENO et al., 2005), a altura do pico de absorção encontrada no ensaio EPRA pode ser relacionada com a concentração inicial do fenol de 100 mg L⁻¹. Assim, foram determinados os valores da concentração fenólica no final do tratamento para todos os ensaios, apresentados na Figura 39.

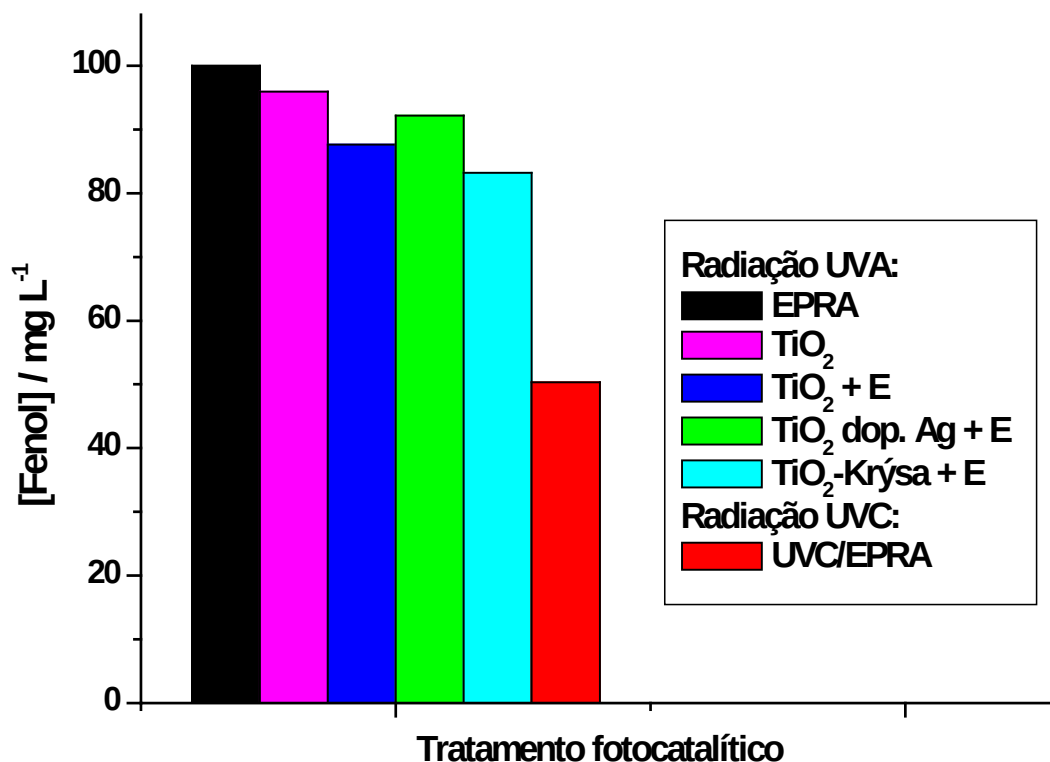


Figura 39: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – CLAE – Tempo final = 10 h).

Os resultados apresentados pela quantificação do fenol por CLAE (Figura 39) apresentaram de acordo com aqueles determinados pelo método 2 (Figura 32). O ensaio que apresentou maior concentração fenólica após 10 horas de tratamento, ou seja, menor degradação do composto foi o EPRA, seguido dos ensaios TiO_2 e TiO_2 dop. Ag + E. Posteriormente, apareceram os ensaios TiO_2 + E e TiO_2 -Krýsa + E. Por último, com maior redução da concentração de fenol, apareceu o UVC/EPRA.

5.4.6.2. Estudos cinéticos

Com o objetivo de avaliar a dependência da concentração de fenol pelo tempo de tratamento fotocatalítico, realizou-se um estudo cinético para a determinação da ordem desta reação em função das diferentes condições operacionais para o experimento 6. As Figuras 61-78 referentes ao estudo cinético estão apresentadas no Apêndice B.

De acordo com a cinética química, as reações podem ser de ordem zero ($C \times t$), primeira ordem ($\log C \times t$) e segunda ordem ($C^{-1} \times t$). Por regressão linear, foram estabelecidos os valores de correlação das retas representados por “R”. Estes valores de correlação das retas para cada ensaio estão demonstrados na Tabela 12, sendo que a ordem cinética a qual se encaixa a reação é descrita com R mais próximo a 1,000.

Tabela 12: Valores de R calculados por regressão linear no estudo cinético para os diferentes ensaios realizados no experimento 6

Ensaio	Ordem zero	Primeira ordem	Segunda ordem
EPRA	0,84382	0,84321	0,84251
TiO ₂	0,91642	0,91688	0,91726
TiO ₂ + E	0,97639	0,97313	0,96940
TiO ₂ dop. Ag + E	0,90803	0,90764	0,90713
TiO ₂ -Krýsa + E	0,89469	0,89763	0,90023
UVC/EPRA	0,97659	0,98456	0,98892

De acordo com a Tabela 12, é possível observar que os valores de correlação das retas obtidas (R) no estudo realizado apresentaram-se próximos em se tratando da análise para um mesmo ensaio. Portanto, a partir destes dados, o estabelecimento da ordem cinética da reação de degradação do fenol não se tornou possível, pois de acordo com o Apêndice B, qualquer representação de ordem de reação dá uma representação satisfatória sem indicar qual delas que não se ajusta a um tipo de ordem de reação.

No Apêndice C estão apresentadas Tabelas e Figuras mostrando a flutuação dos erros da concentração observada em relação à concentração calculada. Os erros encontrados indicam a diferença entre os valores da concentração real obtida nos ensaios e os valores da concentração calculada. Estes valores, referentes à concentração calculada, foram determinados através das equações das retas obtidas pela regressão linear dos dados experimentais (Apêndice B). Pode-se observar pelas Tabelas 13-18 e Figuras 79-96 do Apêndice C que o comportamento dos erros nos diferentes estudos cinéticos também se apresentou muito semelhante ao se tratar de um mesmo ensaio.

Desta forma, tem-se que não houve conclusão de relação cinética, pois os dados obtidos não foram suficientes. Uma maior coleta de dados demandaria maior tempo e, conseqüentemente, formaria um excesso de óxido eletroquímico que descaracterizaria o eletrodo de trabalho com o TiO_2 crescido termicamente.

Baseando-se em diversos estudos já realizados em degradação fenólica por processo fotocatalítico, tem-se que: em sistemas empregando radiação no visível e UV-próximo, a reação de degradação do fenol estabeleceu-se em ordem zero (SANTANA e MACHADO, 2006); e nos tratamentos com radiação UVC, o modelo cinético ao que melhor se ajustou a reação foi de pseudo-primeira ordem (KSIBI et al., 2003; LATHASREE et al., 2004; SANTANA e MACHADO, 2006; HOSSEINI et al., 2007) ou primeira ordem (CHIOU et al., 2008).

5.5. Testes de toxicidade

Ambos os testes de toxicidade foram realizados com as amostras tratadas dos ensaios do experimento 6. Primeiramente, fez-se uso da eubactéria gram-negativa *E. coli*, através do kit “ToxTrack Toxicity Test” da Hach Company[®]. E, posteriormente, avaliou-se a porcentagem de inibição destas soluções fenólicas para a levedura *S. cerevisiae*.

5.5.1. *Escherichia coli* (ToxTrack Toxicity Test)

A técnica baseia-se na redução do corante resazurina pela respiração bacteriana, alterando sua coloração de azul para rosa. Assim, quanto maior a absorbância a 603 nm, maior a toxicidade pela inibição celular.

Porém, todos os testes realizados demonstraram-se com coloração rosa e com absorbância semelhante ao ensaio controle, cuja composição apresentava água Milli-Q ao invés de solução fenólica. Desta maneira, não houve inibição da respiração bacteriana pelas amostras e, através de cálculos, os resultados da porcentagem de inibição encontraram-se próximos a 0%.

5.5.2. *Saccharomyces cerevisiae*

O segundo teste toxicológico indicava a viabilidade celular de *S. cerevisiae* após 7 dias expostos às amostras fenólicas. Os resultados demonstraram que,

mesmo após uma semana de exposição, as células da levedura não eram coradas pela eritrosina, ou seja, todas eram vistas com aparência translúcida ao microscópio, indicando que permaneciam vivas.

Assim, os resultados obtidos nos testes toxicológicos não possibilitaram estabelecer a porcentagem de inibição celular das soluções fenólicas para os microrganismos utilizados, pois em ambos os casos não houve morte ou inibição celular. Estas observações contradizem algumas pesquisas que citam o caráter biocida do fenol (RAJESHWAR et al., 1994), determinando que concentrações acima de 70 mg L⁻¹ de fenol são consideradas tóxicas à população microbiana (TIBURTIUS et al., 2004). Desta maneira, é possível concluir que os testes de toxicidade empregados no presente trabalho não foram capazes de avaliar a toxicidade do fenol para as células de *E. coli* e *S. cerevisiae*.

6. CONCLUSÃO

- O tratamento fotocatalítico foi capaz de degradar a molécula de fenol presente no efluente simulado de refinaria de petróleo.
- Os filmes de TiO_2 formados termicamente em todas as metodologias realizadas apresentaram apenas estruturas na forma rutilo, e ausência das formas anatase e broquita.
- A determinação da concentração de fenol não foi possível pelo método da espectrofotometria direta em 269 nm para as amostras expostas à radiação UVC, pois a fotólise do UVC altera a coloração da solução fenólica e interfere na absorbância da solução. Desta forma, o método fotométrico direto (4-aminoantipirina) e a CLAE são indicados para a quantificação do fenol.
- O eletrodo Ti/TiO_2 com óxido térmico irradiado por UVA diminuiu a concentração de fenol em solução, mas a aplicação do potencial elétrico para a drenagem eletrônica melhorou a eficiência fotocatalítica.
- Para radiação UVA, os melhores resultados foram obtidos pelos eletrodos térmicos preparados pelas metodologias de Krýsa et al. (2007) e Christensen et al. (2003) submetidos à drenagem eletrônica proporcionada pelo potencial elétrico. Entretanto, a diminuição da concentração de fenol foi pequena comparada aos resultados obtidos com radiação UVC, ou seja, apenas a fotólise.
- Sob radiação UVA e com potencial elétrico aplicado, o eletrodo recoberto com filme de TiO_2 dopado com prata não produziu resultado melhor que os não dopados.

- A fotocátalise e a fotólise aplicada à solução de fenol leva à formação de compostos intermediários como: hidroquinona, catecol e ácidos orgânicos alifáticos.
- A ordem da reação não foi possível de ser determinada devido aos dados experimentais não serem suficientes para descrever o comportamento cinético do processo.
- Os testes de toxicidade utilizados não foram bem sucedidos em função de não serem capazes de avaliar a inibição celular de *E. coli* e *S. cerevisiae* nas concentrações de fenol utilizadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU GHALWA, N. A.; ZAGGOUT, F. R. Electrodegradation of methylene blue dye in water and wastewater using lead oxide/titanium modified electrode. **Journal Environmental Science and Health (Part A)**, v.41, p.2283-2297, 2006.

ADÁN, C.; BAHAMONDE, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Structure and activity of nanosized iron-dopes anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.72, p.11-17, 2007.

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n.1-3, p.23-31, 2005.

ALBRIGHT, L. F.; CRYNES, B. L.; CORCORAN, W. H. **Pyrolysis: theory and industrial practice**. Academic Press, New York, 1983.

AN, T.; XIONG, Y.; LI, G.; ZHA, C.; ZHU, X. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.152, pp.155-165, 2002a.

AN, T.; ZHU, X.; XIONG, Y. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. **Chemosphere**, v.46, p.897-903, 2002b.

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v.35, n.9, p.686-694, 2002.

ANDERSON, A. Water-Physical, Chemical Wasterwater Treatment, **AIChE Symposium Series**, 1976.

ANDRADE, L. S.; LAURINDO, E. A.; OLIVEIRA, R. V.; ROCHA-FILHO, R. C.; CASS, Q. B. Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, n.2, p.369-373, 2006.

ANPO, M.; CHIBA, K.; TOMONARI, M.; COLUCCIA, S.; CHE, M.; FOX, M. A. Photocatalysis on native and platinum-loaded TiO₂ and ZnO catalysts — origin of different reactivities on wet and dry metal oxides. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.64, n.2, p.543-551, 1991.

APHA-AWWA-WEF, Standard **Methods for the examination of water and wastewater**. 17th ed., American Public Health Association, Washington, 1989.

AREVALO, E.; CALMANO, W. Studies on electrochemical treatment of wastewater contaminated with organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v.146, p.540-555, 2007.

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2^a ed., Bookman, Porto Alegre, 2002

BARD, AL. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Application**. John Wiley & Sons, USA, p.629-642, 1980.

BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; ECHACHOUI, K.; FRINI-SRASRA, N.; TRABELSI, M.; BERGAYA, F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.15, n. 3-4, p. 269-274, 1998.

BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; TATIBOUET, J-M.; ABDELLAOUI, M.; MAJESTÉ, A.; LOULOUDI, I.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p.749-754, 2000.

BEDFORD, J.; KLAUSNER, J. F.; GOSWAMI, D. Y.; SCHANZE, K. S. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, Part II: Shallow pond configuration. **Journal of Solar Energy Engineering**, v.116, p.8-13, 1994.

BERNASIK, A.; RADECKA, M.; REKAS, M.; SLOMA, M. Electrical properties of Cr- and Nb-doped TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v.65-66, p.240-245, 1993.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v.25, n.3, p.477-482, 2002.

BIGDA, R. J. Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v.91, n.12, p.62–66, 1995.

BLUM, D. J. W.; HERGENROEDER, R.; PARKIN, G. F.; SPEECE, R. E. Anaerobic treatment of coal conversion wastewater constituents; biodegradation and toxicity. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.58, n.2, p.122–131, 1986.

BORRAS, C.; LAREDO, T.; SCHARIFKER, B. R. Competitive electrochemical oxidation of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi doped PbO₂. **Electrochimica Acta**, v.48, p.2775-2780, 2003.

BRANCO, S. M. **Água – origem, uso e preservação**. Moderna, São Paulo, 1993.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v.31, n.1, p.114-122, 2008.

BUTTERFIELD, I. M.; CHRISTENSEN, P. A.; CURTIS, T. P.; GUNLAZUARDI, J. Water disinfection using an immobilized titanium dioxide film in a photochemical reactor with electric field enhancement. **Water Research**, v.31, p.675-677, 1997a.

BUTTERFIELD, I. M.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; SHAW, K. E. ; WALKER, G. M.; WALKER, S. A. Applied studies on immobilized titanium dioxide as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p.385-395, 1997b.

BYRNE, J.A.; EGGINS, B.R.; BYERS, W.; BROWN, N.M.D. Photoelectrochemical cell for the combined photocatalytic oxidation of organic pollutants and the recovery of metals from waste waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.20, n.2, p.L85-L89, 1999.

CAMARA, O. R.; PAULI, C. P.; VASCHETTO, M. E.; RETAMAL, B.; AQUIRRE, M. J.; ZAGAL, J. H.; BIAGGIO, S. R. Semiconducting properties of TiO₂ films thermally formed at 400 °C. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, n.3, p.247-251, 1995.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; DÍAZ, M.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.149, n.8, p.D118-D124, 2002.

CARLES JARA, C.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V.; SPINELLI, P. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.70, pp.479-487, 2007.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v.32, n.1-2, p.33-177, 2004.

CASTAÑEDA, L.; ALONSO, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. M.; BAÑUELOS, J. G. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v.77, n.3, p.938-944, 2003.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA[®] electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.62, p.193–200, 2006.

CHAPMAN, D. **Freshwater quality. World resources**. Oxford University Press, New York, p. 161-177, 1990.

CHEN, J. W.; HUI, C.; KELLER, T.; SMITH, G. Water - Physical Chemical Wastewater Treatment, **AIChE Symposium Series**, 1976.

CHEN, D.; LI, F.; RAY, A. K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. **Catalysis Today**, v.66, p.475-485, 2001.

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

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v.29, n.2, p.671-678, 1995.

CHIOU, C. H.; WU, C. Y.; JUANG, R. S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n.2, p.322-329, 2008.

CHOI, Y.; SEO, S.; CHJO, K.; CHOI, Q.; PARK, S. Thin titanium dioxide film electrodes prepared by thermal oxidation. **Journal of Electrochemistry Society**, v.139, p.1803-, 1992.

CHRISTENSEN, P. A.; CURTIS, T. P.; EGERTON, T. A.; KOSA, S. A. M.; TINLIN, J. R. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.41, p.371-386, 2003.

CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; KOSA, S. A. M.; TINLIN, J. R.; SCOTT, K. The photocatalytic oxidation of aqueous nitrophenol using a novel reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, p.683-692, 2005.

CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere**, v.41, p.1205-1209, 2000.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1ª ed, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981, 377 p.

COLARIETI, M. L.; TOSCANO, G.; GRECO JR, G. Soil-catalyzed polymerization of phenolics in polluted waters. **Water Research**, v. 36, n. 12, p.3015-3022, 2002.

COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.21, n.4, p.335-345, 1991.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.23, p.108-112, 1993.

CORSOLINIA, S.; ADEMOLLO, N.; ROMEO, T.; GRECO, S.; FOCARDI, S. Persistent organic pollutants in edible fish: a human and environmental health problem. **Microchemical Journal**, v.79, n.1-2, p.115-123, 2005.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v.52, p.255-259, 2006.

CRITTENDEN, J. C.; JUNBIAO L.; HAND, D. W.; PERRAM, D. L. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. **Water Research**, v.31, n.3, p.429-438, 1997.

CURTIS, T. P.; WALKER, G.; DOWNLING, B. M.; CHRISTENSEN, P. A. Fate of Cryptosporidium oocysts in an immobilised titanium dioxide reactor with electric field enhancement. **Water Research**, v.36, n.9, p.2410-2413, 2002.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science and Technology**, v.21, p.455-464, 1989.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v.48, n.5-8, p.53-229, 2003.

DOBOZ, A.; SOBCZYNSKI, A. The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol. **Water Research**, v.37, p.1489-1496, 2003.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea, 2001.

DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN, J.; RODRÍGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v.101, p.389-395, 2005.

ERIKSSON, J.; RAHM, S.; GREEN, N.; BERGMAN, A.; JAKOBSSON, E. Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water. **Chemosphere**, v.54, n.1, p.117-126, 2004.

FEITKENHAUER, H.; SCHNICKE, S.; MÜLLER, R.; MÄRKL, H. Kinetic parameters of continuous cultures of *Bacillus thermoleovorans* sp. A2 degrading phenol at 65 °C. **Journal of Biotechnology**, v.103, n.2, p.129-135, 2003.

FINO, D.; CARLES JARA, C.; SARACCO, G., SPECCHIA, V.; SPINELLI, P. Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, p.405-411, 2005.

FOX, . A.; DULAY, M. R. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.93, n.1, p.341-357, 1993.

FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Método titrimétrico para determinar fosfito em amostras agroindustriais. **Química Nova**, v.30, n.2, p.308-311, 2007.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T; **Purificación de águas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte**. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea, 2001.

GATTRELL, M.; KIRK, D. W. A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v.140, n.6, p.1534-1540, 1993.

GERISCHER, H. Photoelectrochemical catalysis of the oxidation of organic-molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO₂ as an example. **Electrochimica Acta**, v.38, n.1, p.3-9, 1993.

GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, J. Phenol and substituted phenols AOPs remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v.B119, p.99-108, 2005.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p.501-551, 2004.

GOPAL, M.; MOBERLY CHAN, W. J.; DE JONGHE, L. C. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. **Journal of Materials Science**, v.32, n.22, p.6001-6008, 1997.

GRANT, F. A. Properties of rutile (titanium dioxide). **Reviews of Modern Physics**, v.31, p.646-, 1959.

GRZECHULSKA, J.; HAMERSKI, M.; MORAWSKI, A.W. Photocatalytic decomposition of oil in water. **Water Research**, v.34, p.1638-1644, 2000.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v.44, n.8, p.1737-1747, 2001.

GULYAS, H. **Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes**. Workshop "Pollution prevention technologies for developing countries", 1992

HARPER, J. C.; CHRISTENSEN, P. A.; EGERTON, T. A.; CURTIS, T. P.; GUNLAZUARDI, J. Effect of catalyst type on the kinetics of the photoelectrochemical disinfection of water inoculated with *E. coli*. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.31, p.623-628, 2001.

HE, C.; XIONG, Y.; CHEN, J.; ZHA, C.; ZHU, X. Photoelectrochemical performance of Ag-TiO₂/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.157, p.71-79, 2003.

HENRY-SILVA, G. G. O paradigma de uso dos ecossistemas aquáticos. **Revista LOGOS**, n.10, p.105-109, 2002.

HERRMANN, J. M.; MOZZANEGA, M. N.; PICHAT, P. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. **Journal of Photochemistry**, v.22, n.4, p.333-343, 1983.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v.53, n.1, p.115-129, 1999.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.95, 69-96, 1995.

HOSSEINI, S. N.; BORGHEI, S. M.; VOSSOUGH, M.; TAGHAVINIA, N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.74, p.53-62, 2007.

HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents: A review. **Mutation Research**, v.227, p.91-138, 1992.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, p.361-377, 1993.

IBÁÑEZ, J.A.; LITTER, M.I.; PIZARRO, R.A. – Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* Comparative study with other Gram (-) bacteria. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.157, p.81-85, 2003.

IKEZAWA, S.; HOMYARA, H.; KUBOTA, T.; SUZUKI, R.; KOH, S.; MUTUGA, F.; YOSHIOKA, T.; NISHIWAKI, A.; NINOMIYA, Y.; TAKAHASHI, M.; BABA, K.; KIDA, K.; HARA, T.; FAMA KINWA, T. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solid Films**, v.386, n.2, p.173-176, 2001.

INAZAKI, T. H.; PIÃO, A. C. S.; BIDOIA, E. D. Treatment of simulated wastewater containing n-phenyl-n-isopropyl-p-phenylenediamine using electrolysis system with Ti/TiRuO₂ electrodes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.47, n.6, p.983-994, 2004.

JONES, A. C.; CHALKER, P. R. Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.36, n.6, p.R80-, 2003.

JUNGCLAUS, G. A.; LOPEZ-AVILA, V.; JITES, R. A. Organic compounds in an industrial Wastewater: a case study of their environmental impact. **Environmental Science and Technology**, v.12, n.1, p.88-96, 1978.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v.45, n.15-16, p.2575-2594, 2000.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7th ed, Wiley, New York, 1996.

KLAUSNER, J. F.; GOSWAMI, D. Y. Solar detoxification of wastewater using nonconcentrating reactors. **AIChE Symposium Series**, v. 89, p.445-452, 1993.

KOJIMA, T.; NISHIJIMA, K.; MATSUKATA, M. Removal and recovery of phenol from FCC effluent. **Journal of Membrane Science**, v.102, p.43-47, 1995.

KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CACERES, J.; CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. **Water Research**, v.38, n.5, p.1147-1154, 2004.

KRÝSA, J.; ZLÁMAL, M.; WALDNER, G. Effect of oxidisable substrates on the photoelectrocatalytic properties of thermally grown and particulate TiO₂ layers. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p.1313-1319, 2007.

KSIBI, M.; ZEMZEMI, A.; BOUKCHINA, R. Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.159, p.61-70, 2003.

KUMAR, K. N. P. KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J.; OKUBO, T.; NAGAMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, v.358, p.48-51, 1992.

KUMAR, K. N. P.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J. Textural evolution and phase transformation in titania membranes: Part 1.—Unsupported membranes. **Journal of Materials Chemistry**, v.3, p.1151-1159, 1993.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LÁSZLÓ, K.; BÓTA, A.; NAGY, L.G. Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. **Carbon**, v.35, n.5, p.593-598, 1996.

LATHASREE, S.; NAGESWARA RAO, A.; SIVASANKAR, B.; SADASIVAM, V.; RENGARAJ, K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.223, p.101-105, 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, n.2, p.671-698, 1993.

LEWIS, T. E.; WOLFINBERG, T. F.; BARTA, M. L. The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. **Environment International**, v.30, n.8, p.1119-1150, 2004.

LI, X.Z.; LI, F.B.; FAN, C.M.; SUN, Y.P. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. **Water Research**, v.36, p.2215-2224, 2002.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.23, p.89-114, 1999.

LIU, Y.; LIU, C.; RONG, Q.; ZHANG, Z. Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v.220, p.7-11, 2003.

LU, M-C.; ROAM, G-D.; CHEN, J-N.; HUANG, C. P. Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO₂. **Chemical Engineering Communications**, v.139, p.1-13, 1995.

LUO, J.; HEPEL, M. Photoelectrochemical degradation of naphtol blue black diazo dye on WO₃ film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2913-2922, 2001.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, vol.30, n.1, p.198-205, 2007.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**, v.41, p.2969-2977, 2007.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v.156, p.170–177, 2008.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA[®]). **Journal of Hazardous Materials**, v.167, n.1-3, p.224-229, 2009.

MAMMA, D.; KALOGERIS, E.; PAPADOPOULOS, N.; HATZINIKOLAOU, D. G.; CHRISTAKOPOULOS, P.; KEKOS, D. Biodegradation of phenol by acclimatized *Pseudomonas putida* cells using glucose as an added growth substrate. **Journal of Environmental Science and Health, Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v.A39, n.8, p.2093-2104, 2004.

MAO, Y.; SCHÖNEICH, C.; ASMUS, K. D. Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on titania surfaces en route to mineralization: a combined photocatalytic and radiation chemical study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.95, n.24, p.10080–10089, 1991.

MARCÍ, G.; SCLAFANI, A.; AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Influence of some aromatic and aliphatic compounds on the rate of photodegradation of phenol in aqueous suspensions of TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.89, p.69-74, 1995.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v.35, p.1324-1340, 2006.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v.30, n.8, p.2001-2006, 2007.

MATATOV-MEYTAL, Y. I.; SEINTUCH, M. Abatement of pollutants by adsorption and oxidative catalytic regeneration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, n.10, p.4374-4380, 1997.

MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKJIMA, T.; NAKAMURA, N.; KOMINE, T. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. **Applied and Environmental Microbiology**, v.54, n.6, p.1330-1333, 1988.

MATTHEWS, R. W. An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration. **Journal of Catalysis**, v.113, n.2, p.549-555, 1988.

MEDINA-VALTIERRA, J.; MOCTEZUMA, E.; SÁNCHEZ-CÁRDENAS, M.; FRAUSTO-REYES, C. Global photonic efficiency for phenol degradation and mineralization in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.174, p.246-252, 2005.

MELLO, F. A. **Aplicação do tratamento eletrolítico em efluente simulado de refinaria de petróleo visando o controle de algas**. 2003. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Ecólogo) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

MIHAYLOV, B. V.; HENDRIX, J. L.; NELSON, J. H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.72, p.173-177, 1993.

MISHRA, V. S.; MAHAJANI, V. V.; JOSHI, J. B. Wet Air Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.34, n.1, p.2-48, 1995.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, 147, pp. 644-651, 2007.

MORAES, P. B. **Aplicação do processo eletrolítico em efluente de refinaria de petróleo e efluente simulado utilizando eletrodos de Ti/TiRuO₂ e eletrodos de ferro fundido**. 2000. 110 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**, 11^a ed., Fundação Gulbenkian, Lisboa, p.146-147, 1994.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. **Chemistry**, v.50, n.2, p.59-80, 2001.

NAVROTSKY, A. JAMIESON, J. C.; KLEPPA, O. J. Enthalpy of transformation of a high-pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification. **Science**, v.158, p.388-389, 1967.

O'NEILL, P. **Environmental Chemistry**. 1st ed., George Allen & Unwin Ltd, London, 232 p., 1985.

OPPENLANDER, T. **Photochemical purification of water and air**. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v.353, p.737-740, 1991.

PALMISANO, L.; SCIAVELLO, M.; SCLAFANI, A.; MARTRA, G.; BORELLO, E.; COLUCCIA, S. Photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ powders. A Fourier transform infrared study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.3, p 117-132, 1994.

PALOMBARI, R.; RANCHELLA, M.; ROL, C.; SEBASTIANI, G. V. Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.71, p.359–368, 2002.

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.36, n.2, p.131-144, 2002.

PELCZAR Jr., M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia – conceitos e aplicações**. Pearson Makron Books, São Paulo, 1997.

PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZOLLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science and Technology**, v.35, p.2849-2853, 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, n.4, p 219-256, 2004.

PETERSEN, M. A.; SALE, T. C.; REARDON, K. F. Electrolytic trichloroethene degradation using mixed metal oxide coated titanium mesh electrodes. **Chemosphere**, v.67, p.1573-1581, 2007.

PICHAT, P.; GUILLARD, C.; AMALRIC, L.; RENARD, A. C.; PLAIDY, O. Assessment of the importance of the role of H₂O₂ and O₂•⁻ in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.38, p.391-399, 1995.

PICOT, A.; GRENOUILLET, P. **Safety in the chemistry and biochemistry laboratory**. VCH Publishers, New York, 1995.

PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZOLLI, R.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO₂)_{0.7}(RuO₂)_{0.3} dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.57, p.75–81, 2005.

PINTAR, A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. **Catalysis Today**, v.77, n.4, p.451-465, 2003.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v.B219, p.64-68, 2006.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, v.17, n.10, p.628–631, 1983.

PULGARIN, C.; ADLER, N.; PERINGER, P.; COMNINELLI, C. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. **Water Research**, v.28, p.887-893, 1994.

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, n.2, p.621-626, 2005.

QUAN, X.; CHEN, S.; SU, J.; CHEN, J.; CHEN, G. Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode. **Separation and Purification Technology**, v.34, p.73-79, 2004.

QUINTANILLA, A.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.62, n.1-2, p.115-120, 2006.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.24, n.11, p.1077-1091, 1994.

RAJESHWAR, K. Photoelectrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, n.12, p. 1067–1082, 1995.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.113, n.1-3, p.123-129, 2004.

REBOUÇAS, A. **Águas doces no Brasil – capital ecológico, uso e conservação**. 2ª ed, Escrituras, São Paulo, 2002.

RÉGIS, G.; BIDOIA, E. D. Electrolytic treatment of na effluent of a chemical industry for monitoring toxicity by *Saccharomyces cerevisiae*. **Salusvita**, v.20, n.3, p.53-60, 2001.

RIBEIRO, M. A. **Avaliação da atividade fotocatalítica sobre a inativação de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Saccharomyces cerevisiae* utilizando dióxido de titânio para aplicação em desinfecção de águas.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada)) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

RONCONI, C. M. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de TiO_2 e TiO_2 dopado com CeO_2 e Nb_2O_5 .** 1998. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SAMSONOV, G. V. **The oxide handbook.** IFI/Plenum Press, New York, 1982.

SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M. Ch.; ENNAOUI, A. Synthesis and characterization of anatase- TiO_2 thin films. **Applied Surface Science**, v. 239, n.2, p.165-170, 2005.

SANTANA, V. S.; MACHADO, N. R. C. F. Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada. **Acta Scientiarum**, v.28, p.155-163, 2006.

SANTOS, A. B. K. **Desinfecção de águas pelo processo fotocatalítico utilizando eletrodos térmicos de dióxido de titânio para inativação de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada)) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA JR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.23, n.04, p.451-460, 2006.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCHMELLING, D. C.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO_2 slurries. **Water Research**, v.31, p.1439–1447, 1997.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO_2 slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.147, n.1, p.71-76, 2002.

SERPONE, N.; MARUTHAMUTHY, P.; PICHAT, P.; PELIZZETTI, E.; HIDAKA, H. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.85, p.247–255, 1995.

SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.104, n.1-3, p.1-12, 1997.

SHARF, J. M. **Exame microbiológico de alimentos**. Polígono, São Paulo, p.239, 1972.

SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science and Technology**, v.33, n.3, p.59-72, 1996.

STAFFORD, U.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. Radiolytic and TiO₂ assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.98, p.6343–6351, 1994.

STEVE, K.; JOHNSON; HOUK, L. L.; FENG, J. Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrophotometry. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.2638-2644, 1999.

SUN, L.; BOLTON, J. R. Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions. **Journal of Physical Chemistry A**, v.100, n.10, p.4127-4134, 1996.

SUNG-SUH, H. M.; CHOI, J. R.; HAH, H. J.; KOO, S. M.; BAE, Y. C. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.163, n.1-2, p.37-44, 2004.

TANAKA, K.; HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. **Solar Energy**, v.52, n.5, p.447-450, 1994.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos**. Caderno temático, v.3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Agosto de 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TRYBA, B.; MORAWSKI, A. W.; INAGAKI, M.; TOYODA, M. The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe–TiO₂ and Fe–C–TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.63, p.215–221, 2006.

TSANG, W. Chemical kinetic data base for hydrocarbon pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.31, n.1, p 3–8, 1992.

US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. **Release and Pollution Prevention Report**, 2000.

VAMATHEVAN, V.; TSE, H.; AMAL, R.; LOW, G.; McEVOY, S. Effects of Fe^{3+} and Ag^+ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. **Catalysis Today**, v.68, n.1-3, p.201-208, 2001.

VILLASEÑOR, J.; REYES, P.; PECCHI, G. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO_2 supported catalysts. **Catalysis Today**, v.76, n.2-4, p.121-131, 2002.

WALDNER, G.; KRÝSA, J. Photocurrents and degradation rates on particulate TiO_2 layers. Effect of layer thickness, concentration of oxidizable substance and illumination direction. **Electrochimica Acta**, v.50, p.4498–4504, 2005.

WALKER, S. A.; CHRISTENSEN, P. A.; SHAW, K. E.; WALKER, G. M. Photoelectrochemical oxidation of aqueous phenol using titanium dioxide aerogel. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.393, p.137-140, 1995.

WANG, Z. K.; KUTAL, C. Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Chemosphere**, v.30, p. 1125-1136, 1995.

WANG., Y.;HU, C.; TANG, H.. Photocatalytic oxidation of phenol on TiO_2 particle 1. Products distribution and reactions pathway. **Huanjing Kexue Xuebao**, v.15, n.4, p.472-479, 1995.

WANG, J.; UMA, S.; KLABUNDE, K. J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.48, n.2, p.151-154, 2004.

WANKAT, P.C. **Rate-controlled separations**. Elsevier Science Publishing Co., London, p.515-542, 1988.

WEI, T. Y.; WAN, C. C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.30, n.6, p.1293-1300, 1991.

WEI, T. Y.; WAN, C. C. Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO_2 surface. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.69, n.2, p.241-249, 1992.

WU, Z.; ZHOU, M. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical , oxidation process. **Environmental Science & Technology**, v.35, p.2698-2703, 2001.

WU, D.; LIU, M.; DONG, D.; ZHOU, X. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. **Microchemical Journal**, v.85, p.250-256, 2007.

WYNESS, P.; KLAUSNER, J. F.; GOSWAMI, D. Y.; SCHANZE, K. S. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, Part I: Flat-plate configuration. **Journal of Solar Energy Engineering**, v.116, n.1, p.2-7, 1994.

XIE, Y.; YUAN, C.; LI, X. Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln^{n+} - TiO_2 sol in aqueous solution under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, v.117, n.3, p.325-333, 2005.

YAMAZAKI, S.; TAKEMURA, N.; YOSHINAGA, Y.; YOSHIDA, A. Transmittance change of the TiO_2 thin film by photoreductive deposition of Cu(II) . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.161, n.1, p.57-60, 2003.

YOKO, T.; YUASA, A.; KAMIYA, K.; SAKKA, S. Sol-gel-derived TiO_2 film semiconductor electrode for photocleavage of water. **Journal of Electrochemistry Society**, v.138, p.2279-, 1991.

ZHOU, G. M.; FANG, H. H. P. Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor. **Bioresource Technology**, v.61, n.1, p.47-52, 1997.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-325, 1998.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO_2 . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.147, p.205-212, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: a comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO_2 using CG-MS and UVF. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.155, p.243-252, 2003.

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE A - CLAE dos ensaios realizados no experimento 6 após 10 horas de tratamento

8.1.1. Radiação UVA

8.1.1.1. Ensaio EPRA

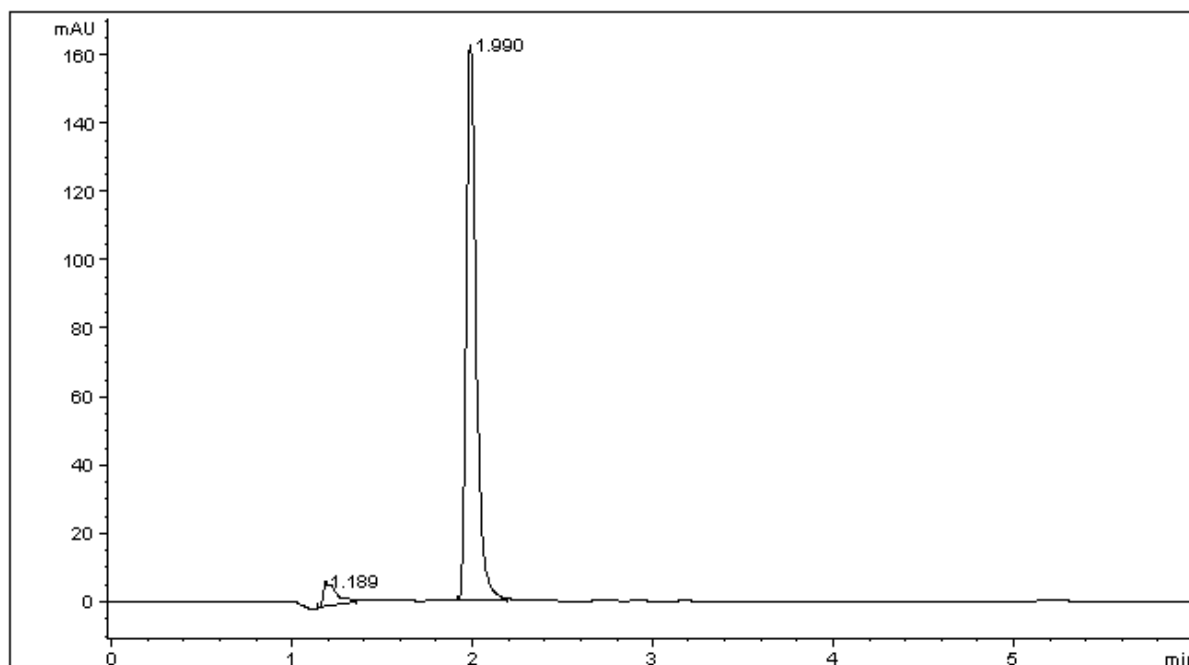


Figura 40: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

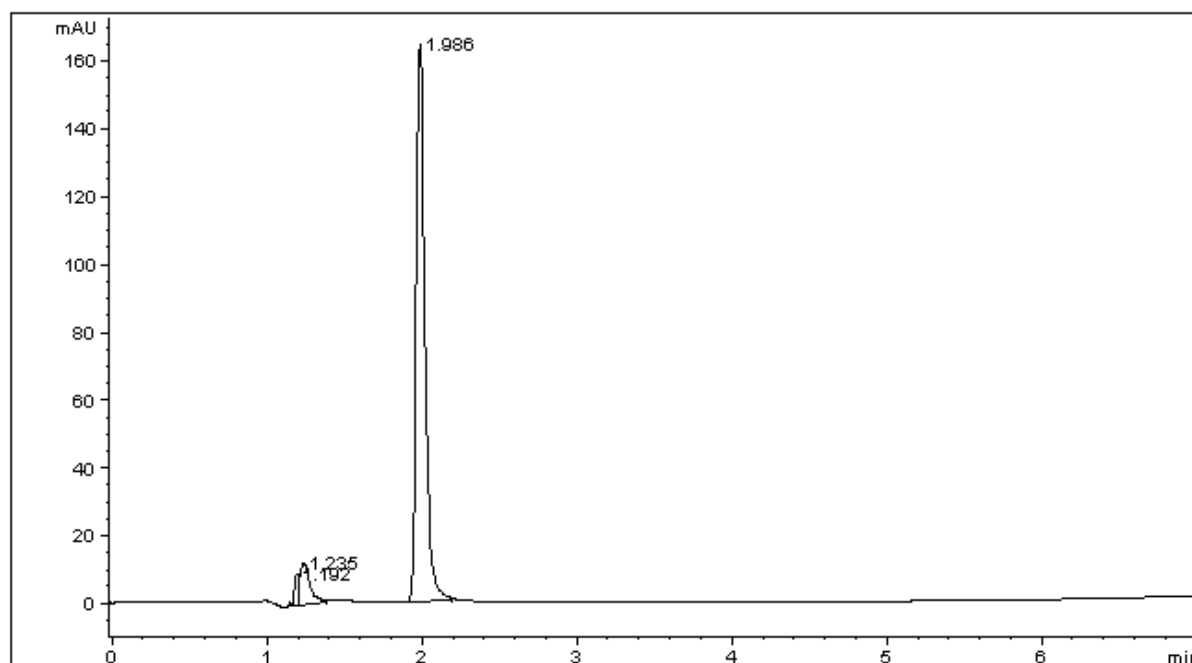


Figura 41: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

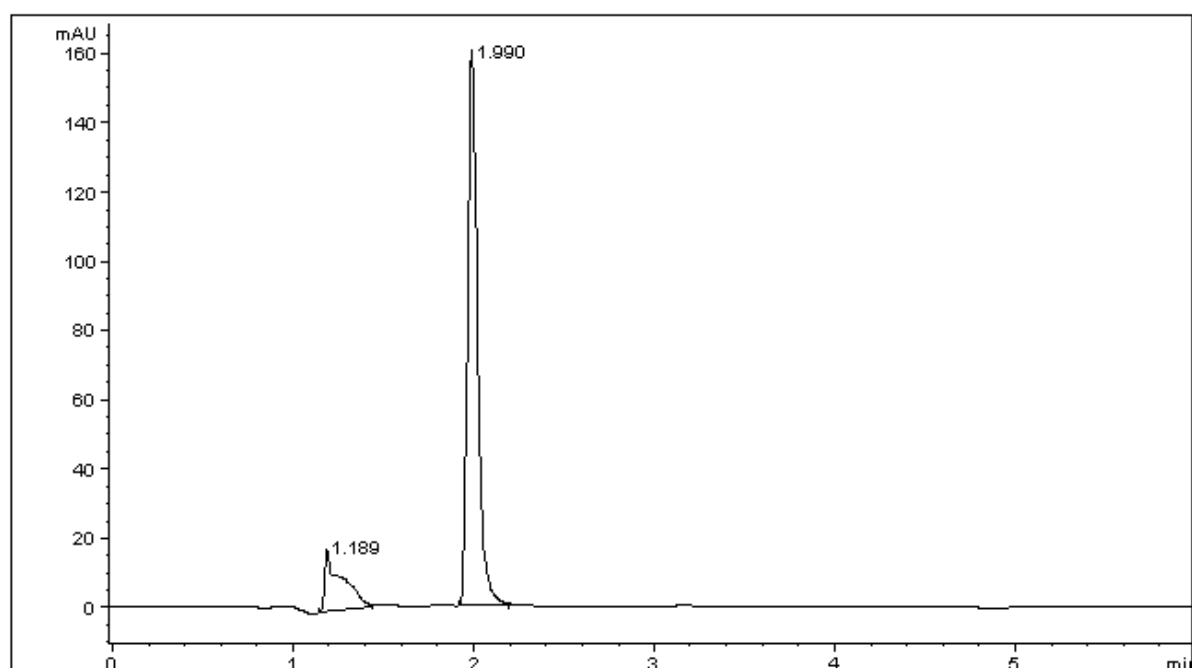


Figura 42: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

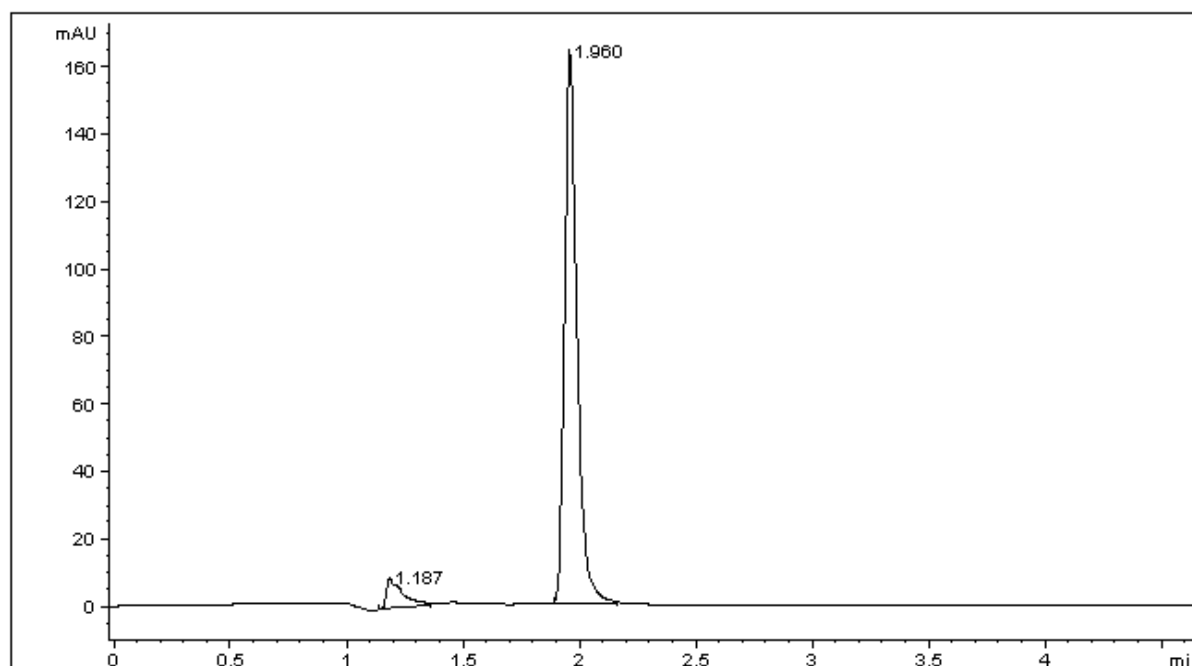


Figura 43: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

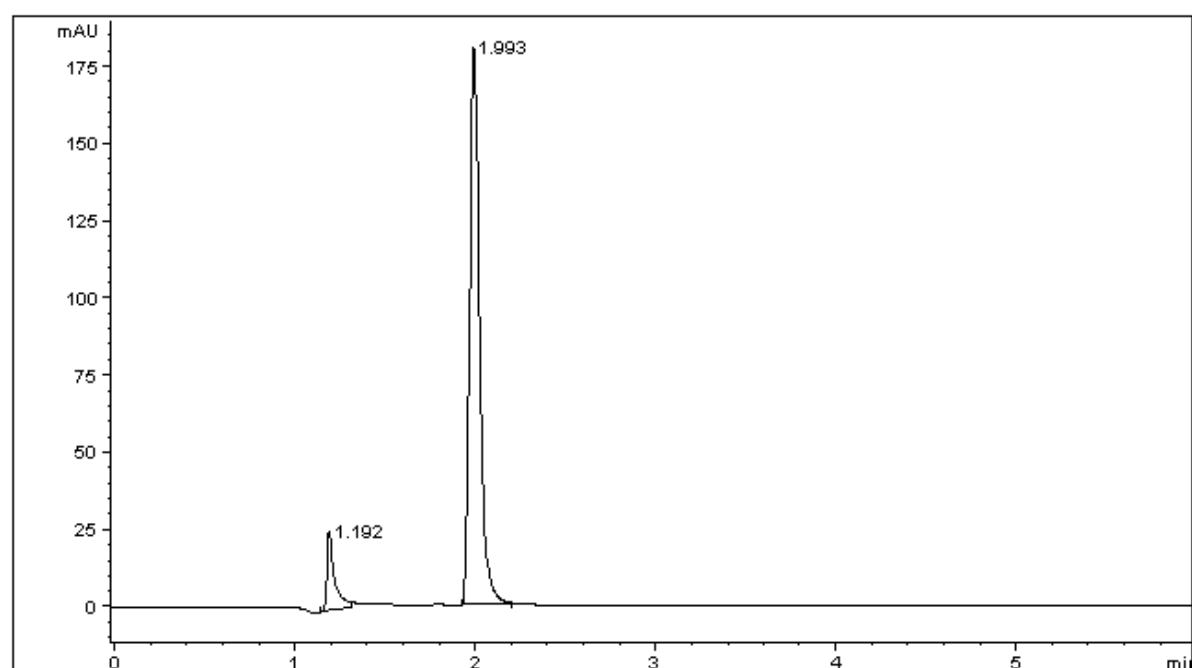


Figura 44: CLAE do ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

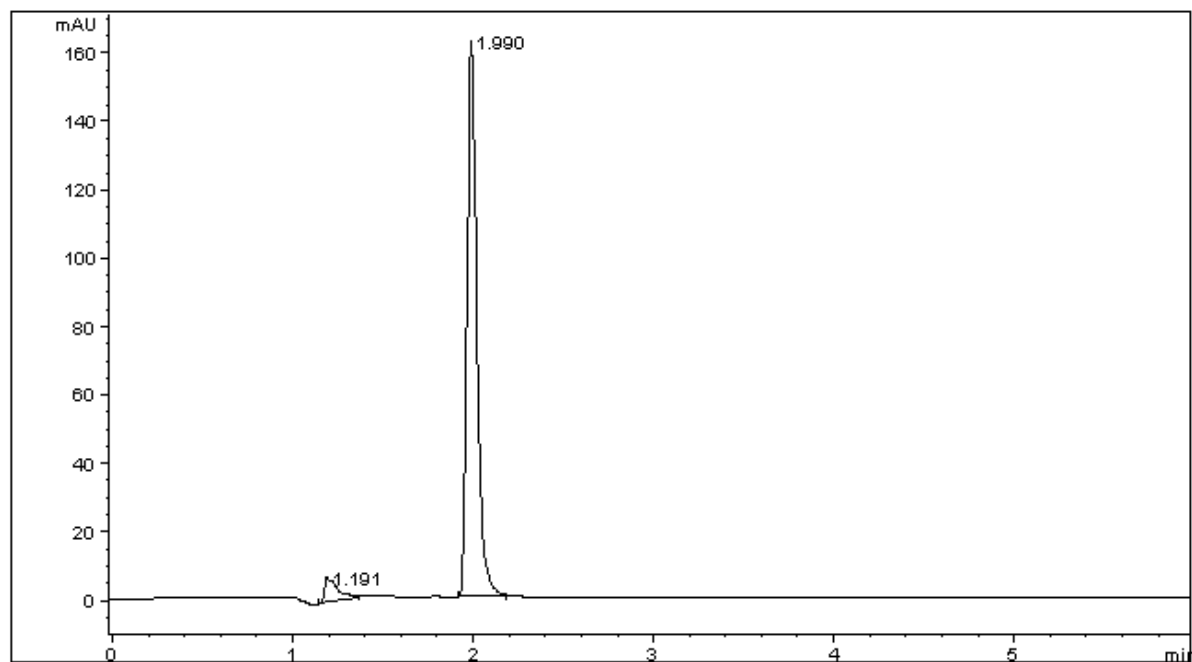
8.1.1.2. Ensaio TiO_2 

Figura 45: CLAE do ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

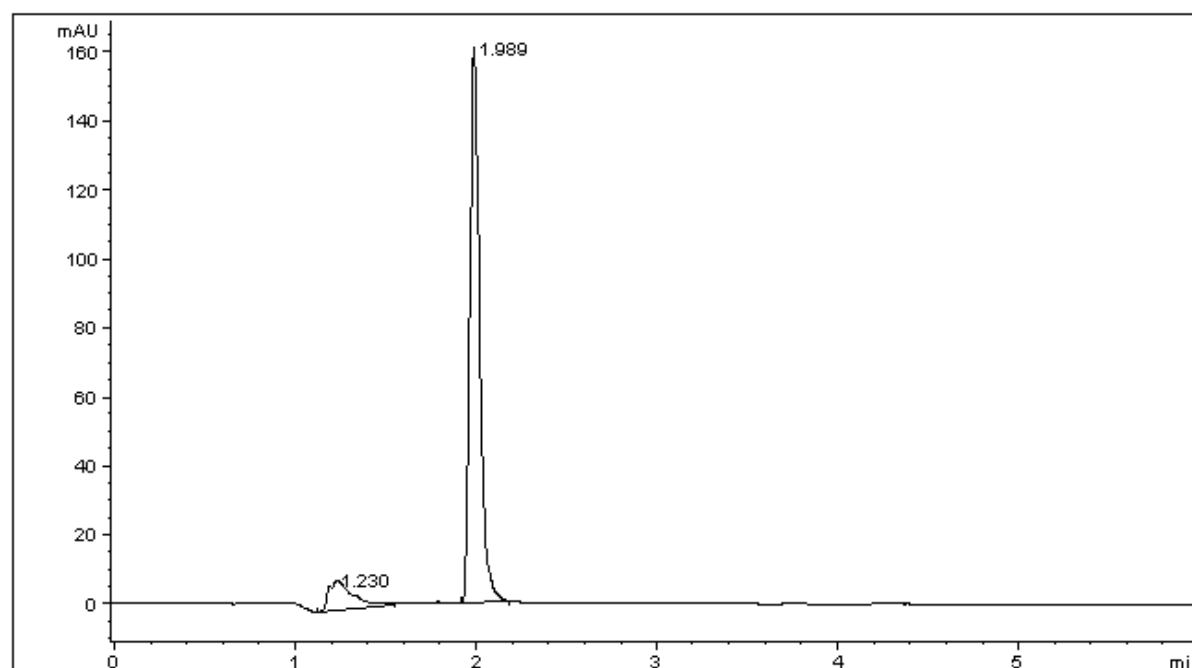


Figura 46: CLAE do ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

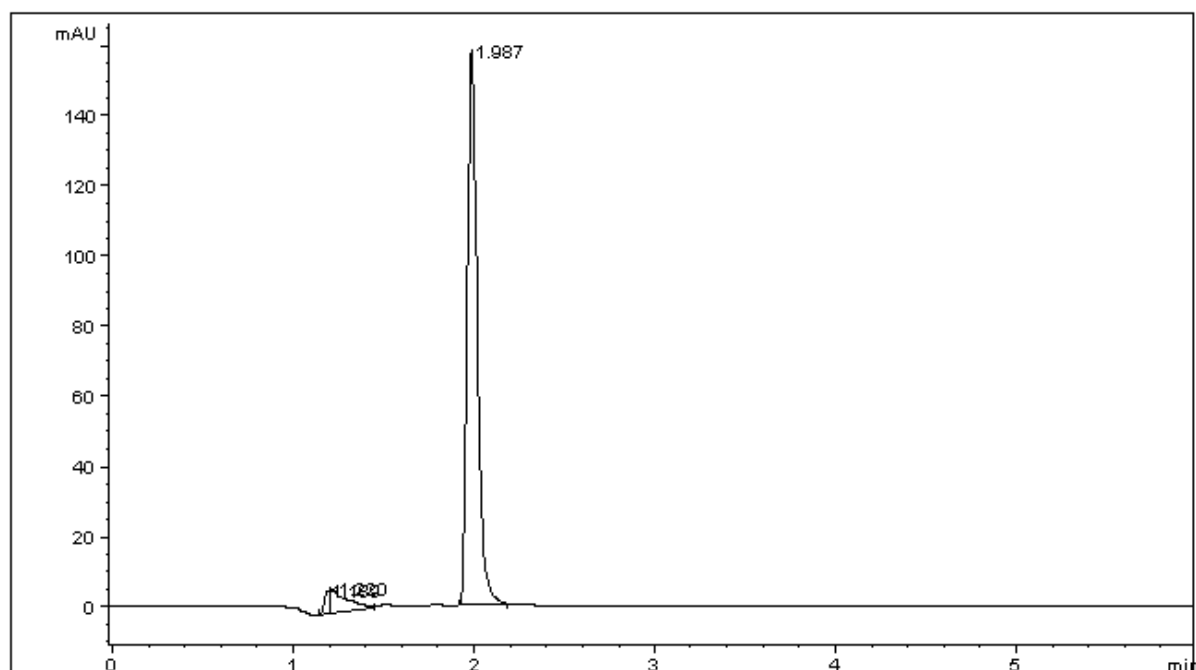


Figura 47: CLAE do ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

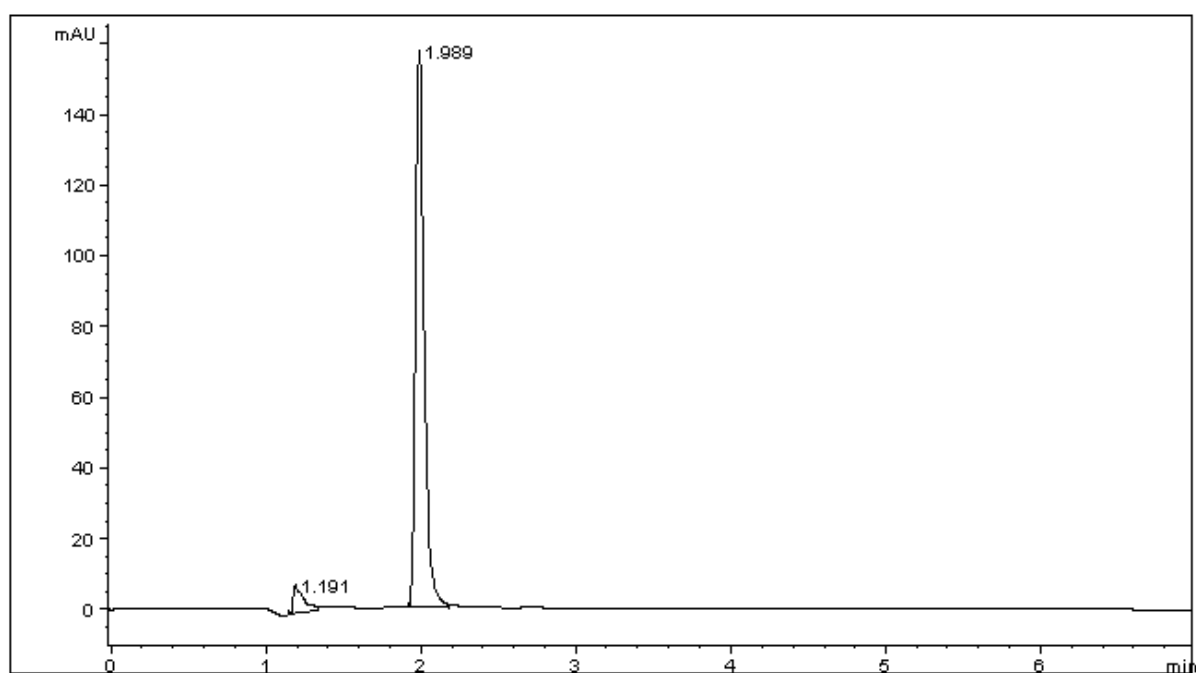


Figura 48: CLAE do ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

8.1.1.3. Ensaio TiO_2 + E

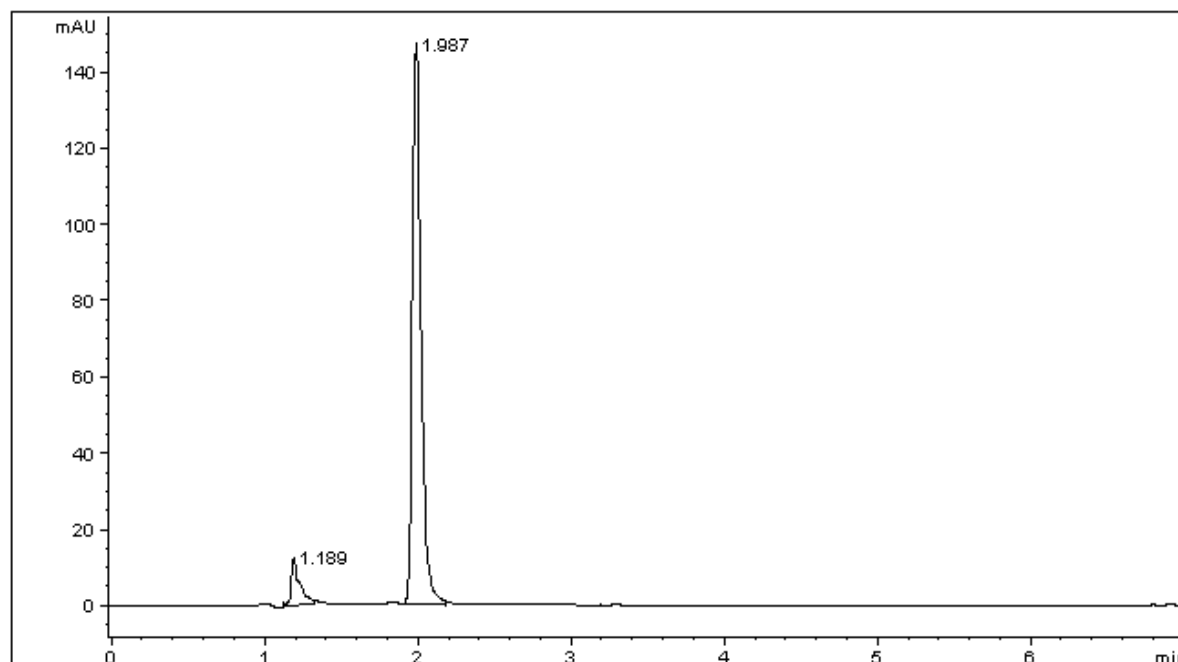


Figura 49: CLAE do ensaio TiO_2 + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

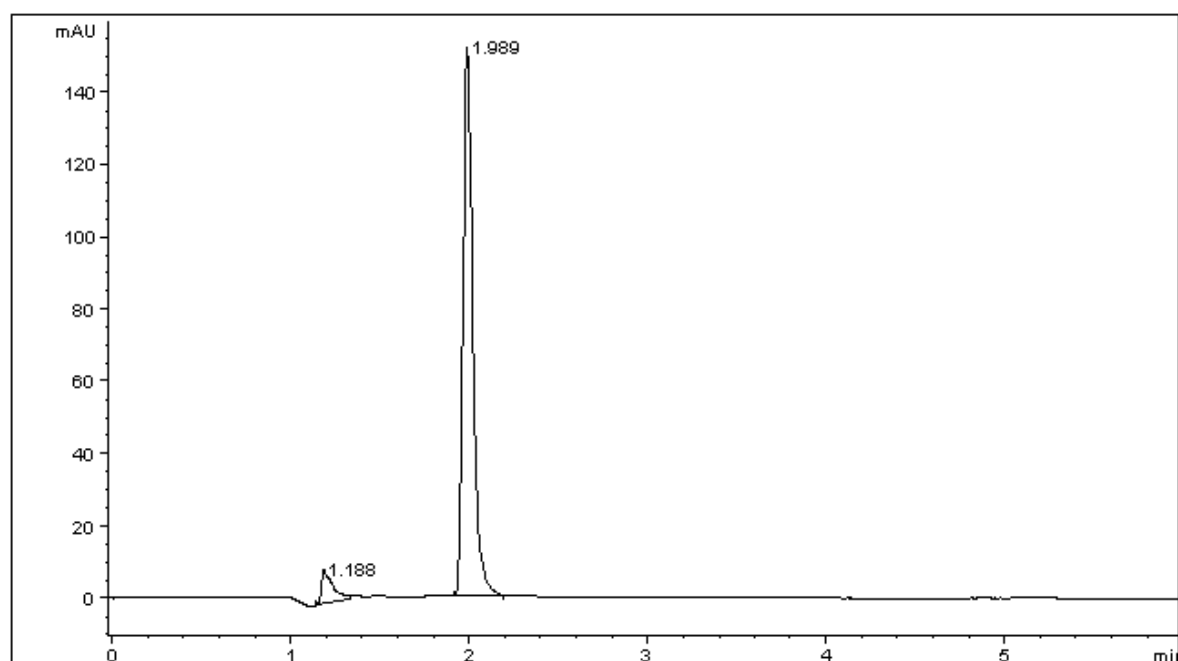


Figura 50: CLAE do ensaio TiO_2 + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

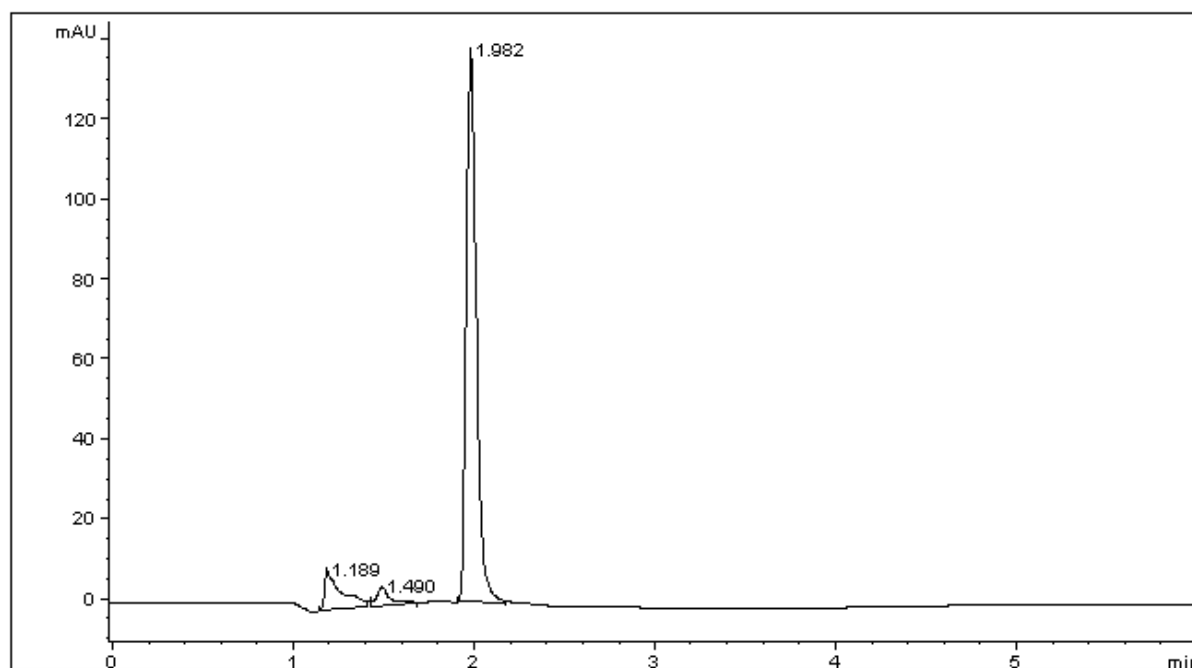


Figura 51: CLAE do ensaio TiO_2 + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

8.1.1.4. Ensaio TiO_2 dop. Ag + E

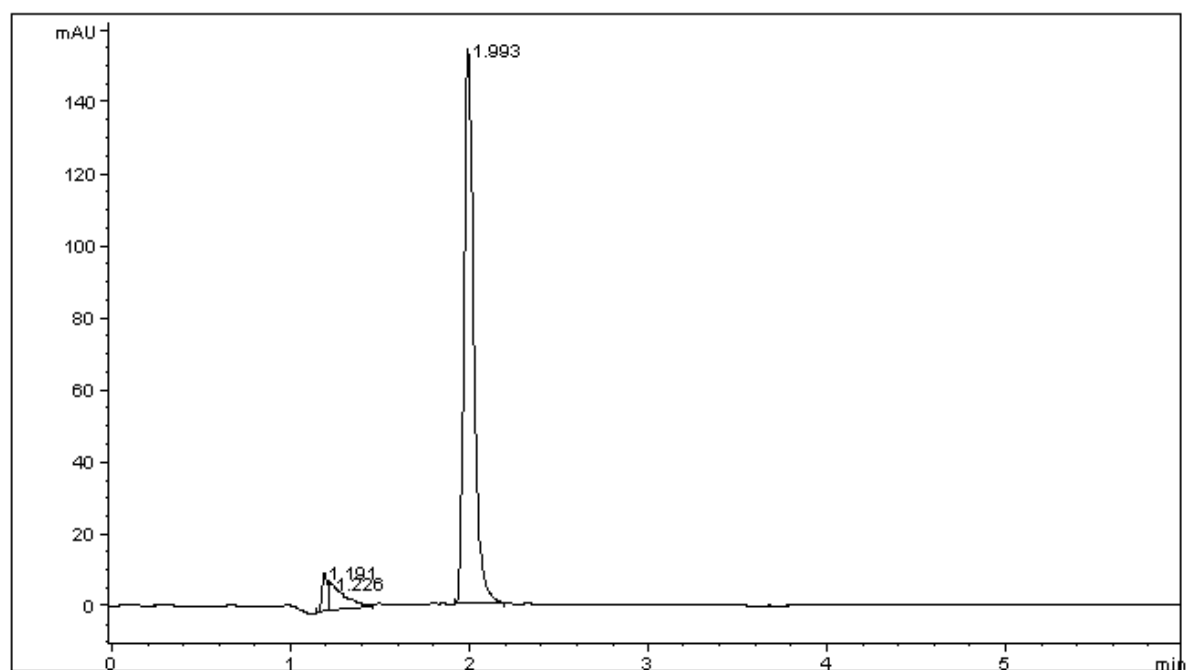


Figura 52: CLAE do ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

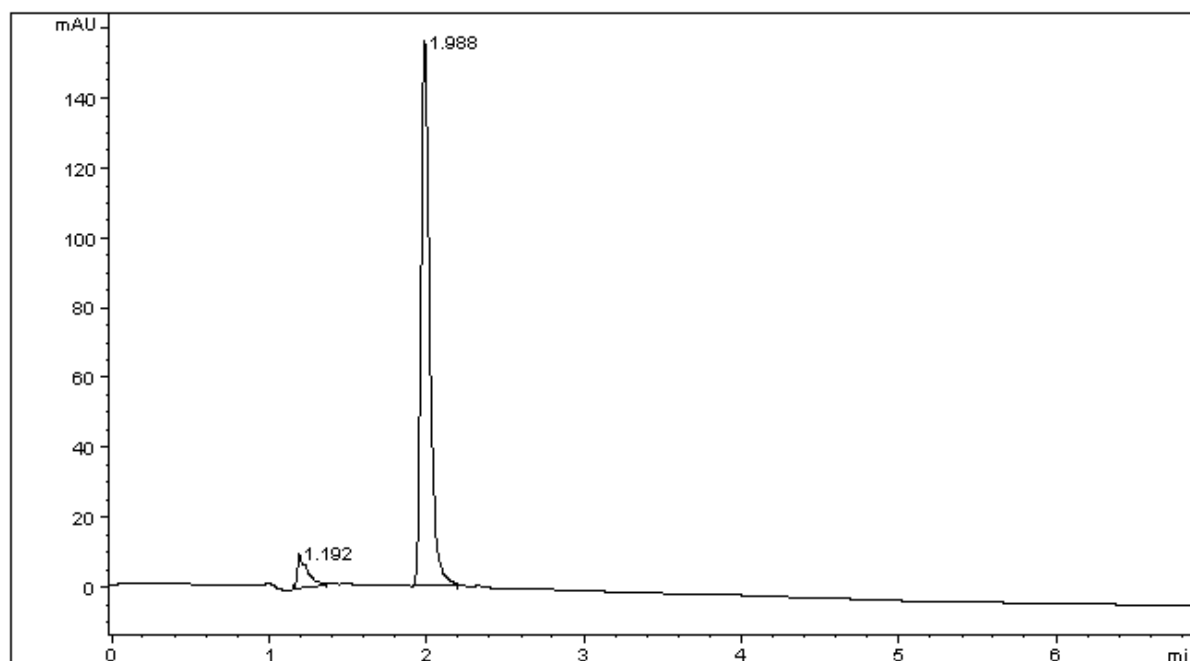


Figura 53: CLAE do ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

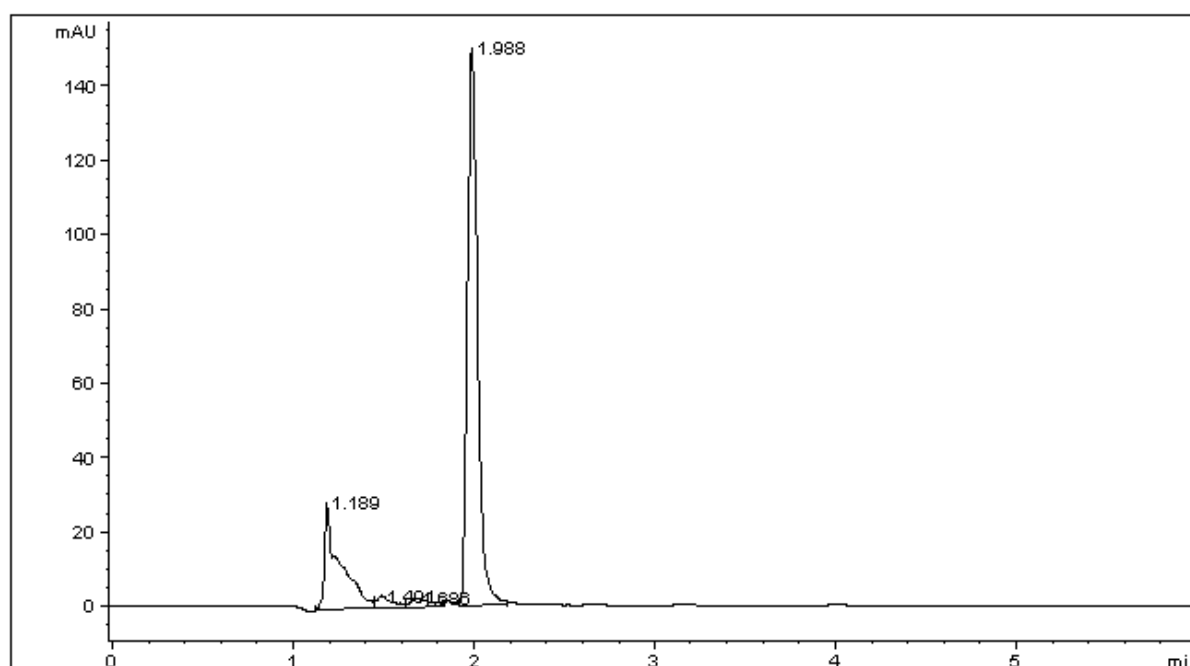


Figura 54: CLAE do ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

8.1.1.5. Ensaio TiO_2 -Krýsa + E

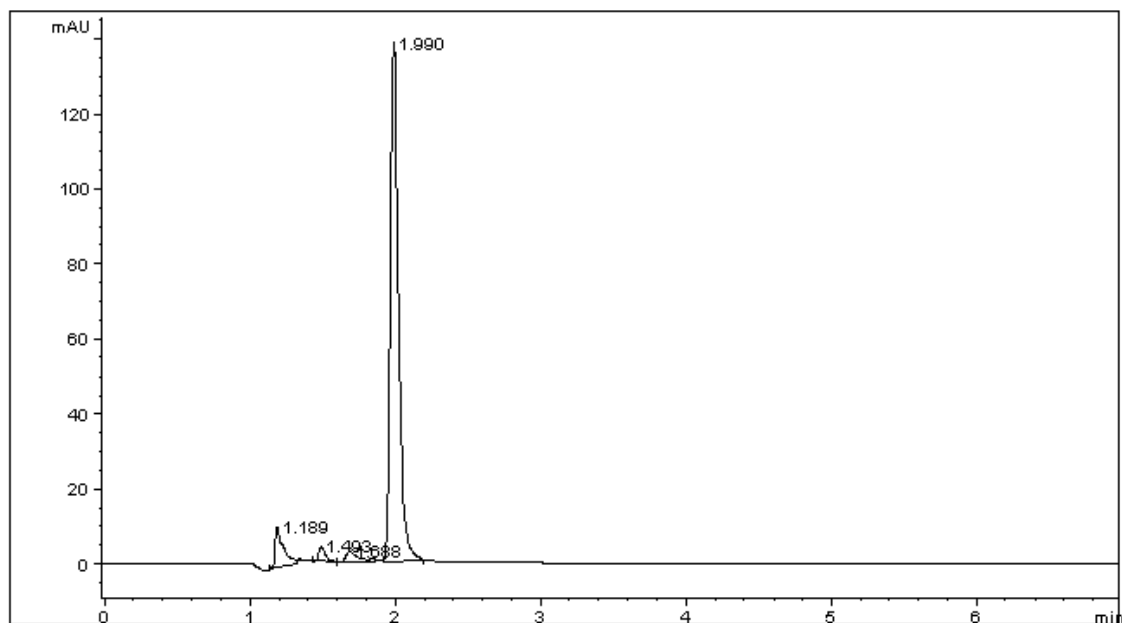


Figura 55: CLAE do ensaio TiO_2 -Krýsa + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

8.1.2. Radiação UVC

8.1.2.1. Ensaio UVC/EPRA

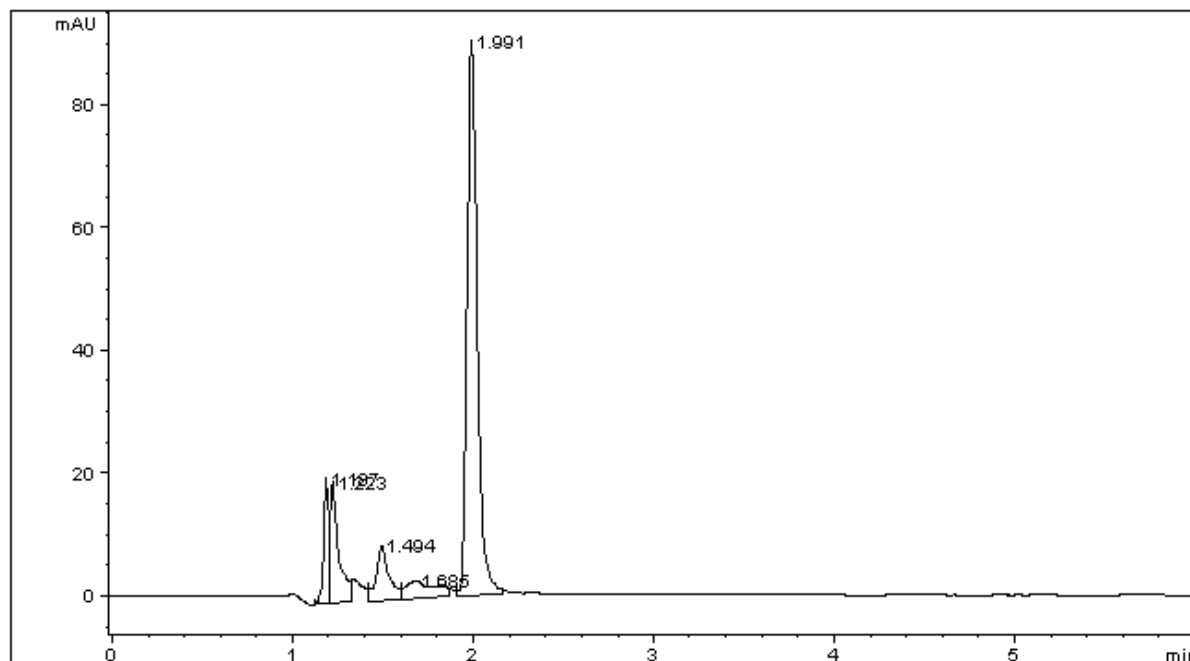


Figura 56: CLAE do ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

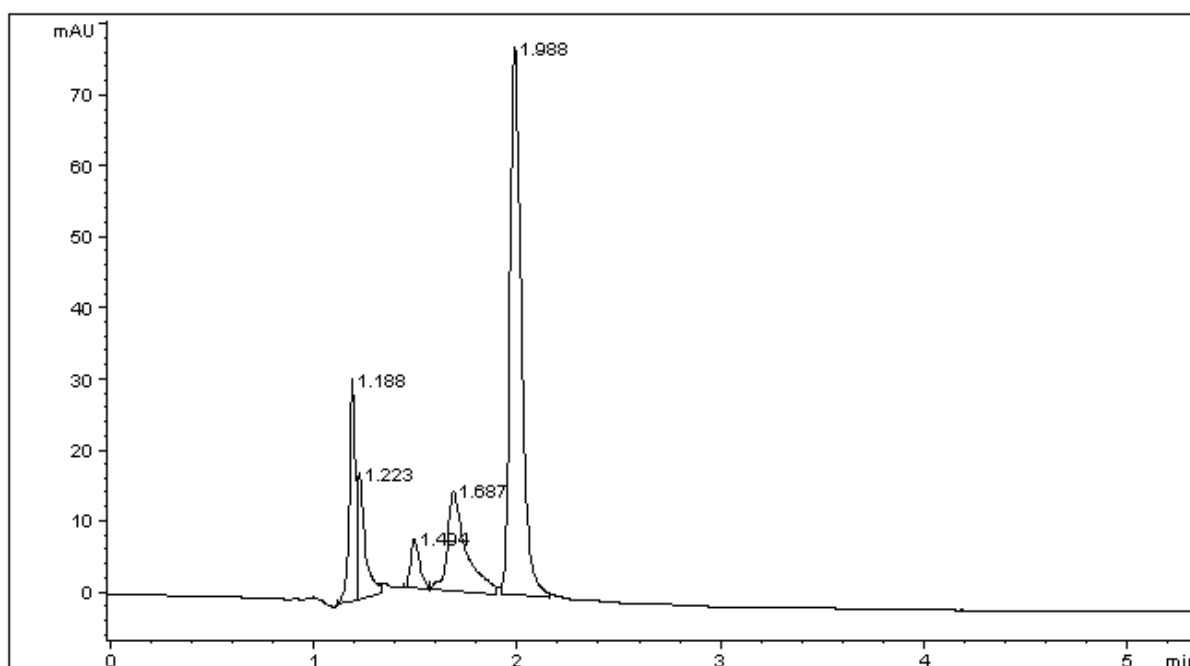


Figura 57: CLAE do ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Tempo final = 10 h); volume de injeção = 5 μL .

8.1.3. Fenol em tempo zero

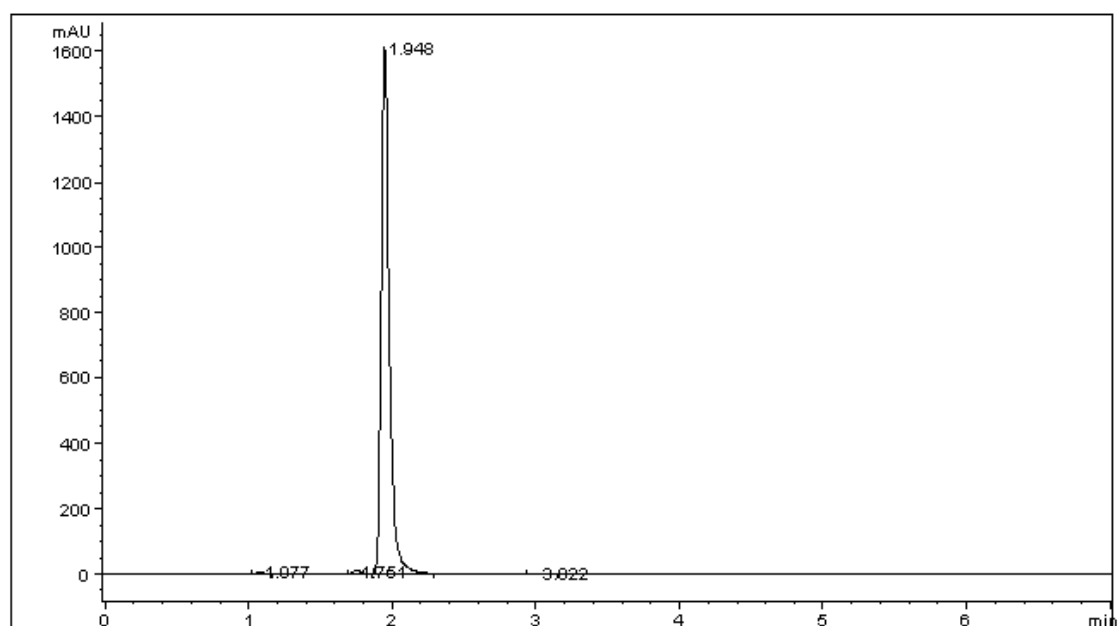


Figura 58: CLAE da solução padrão de fenol 100 mg L⁻¹; volume de injeção = 5 µL.

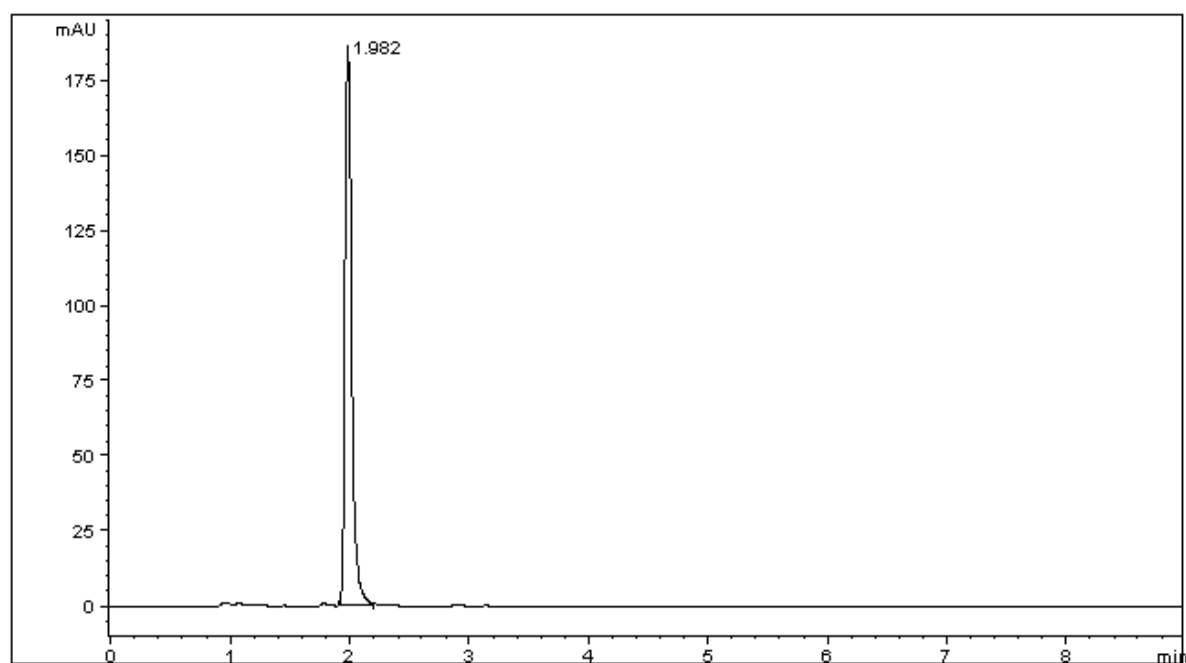


Figura 59: CLAE da solução padrão de fenol 40 mg L⁻¹; volume de injeção = 5 µL.

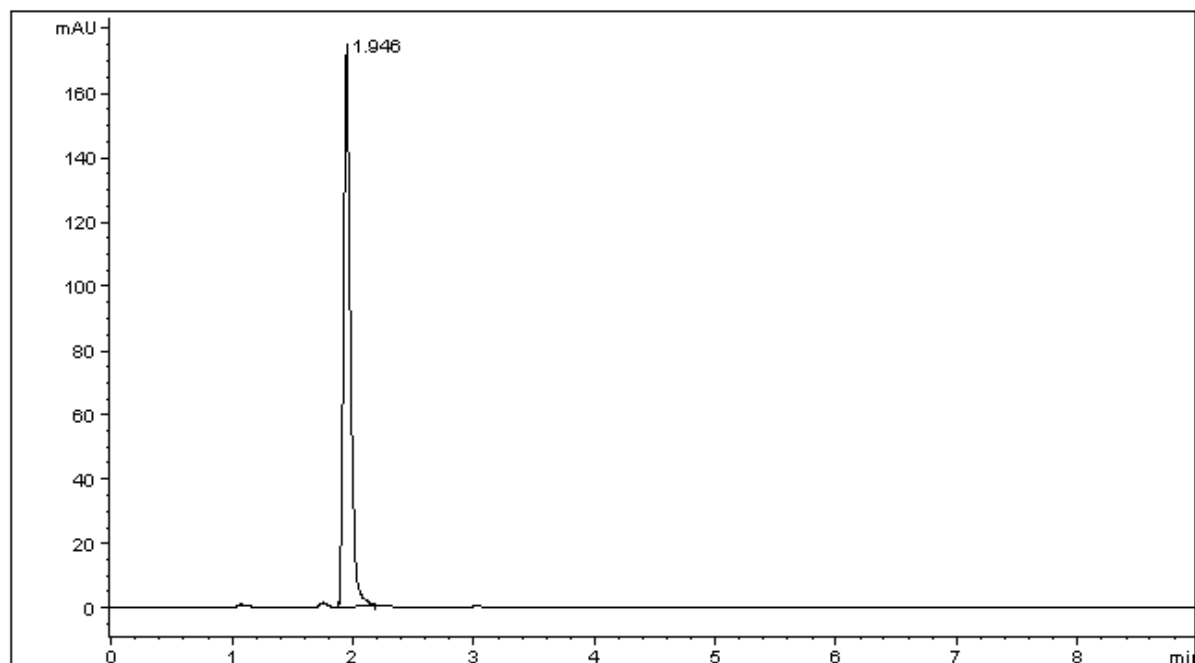


Figura 60: CLAE da solução padrão de fenol 100 mg L^{-1} ; volume de injeção = $0,5 \text{ }\mu\text{L}$.

8.2. APÊNDICE B - Estudo cinético realizado para os ensaios do experimento 6

8.2.1. Radiação UVA

8.2.1.1. Ensaio EPRA

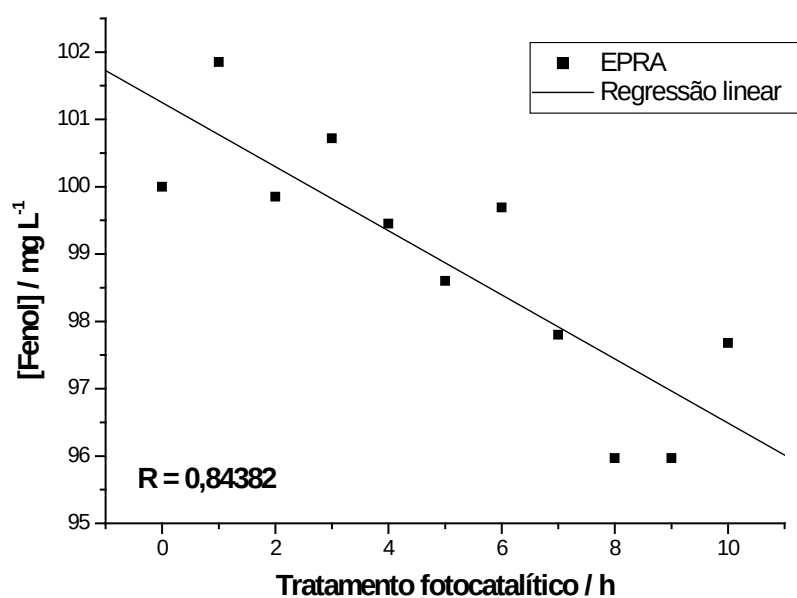


Figura 61: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio EPRA do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 101,250 - 0,476 \times t$.

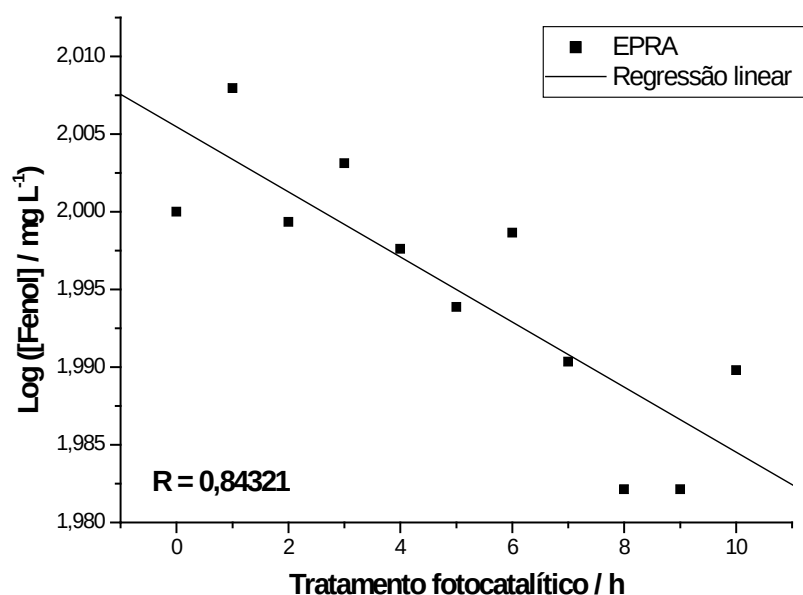


Figura 62: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 2,00547 - 0,00209 \times t$.

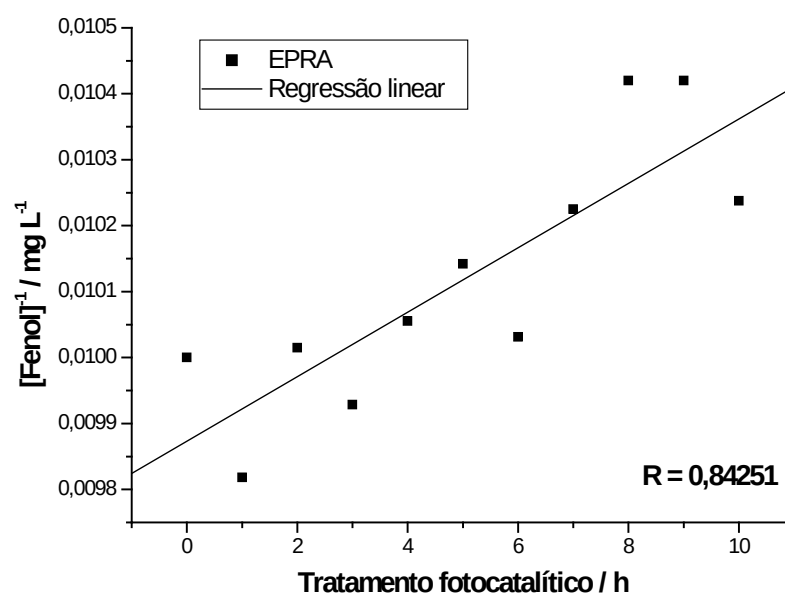


Figura 63: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,00987 + 4,88833 \cdot 10^{-5} \times t$.

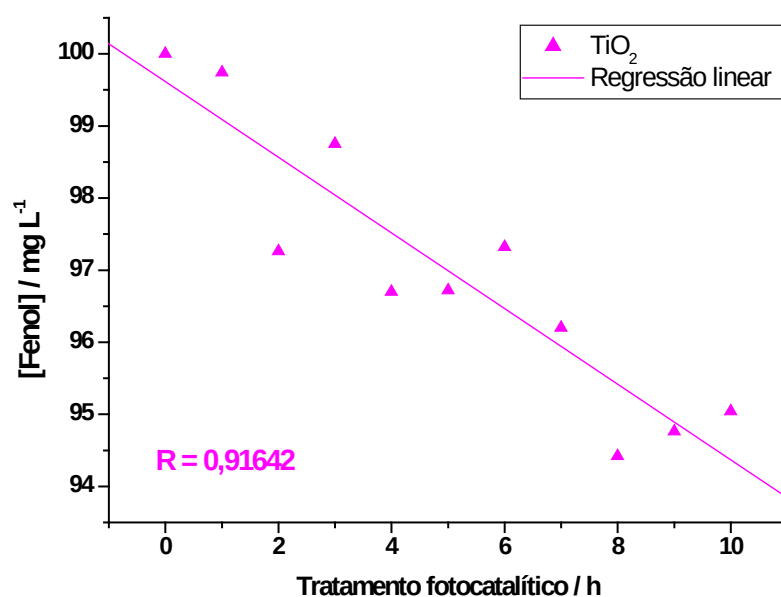
8.2.1.2. Ensaio TiO_2 

Figura 64: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 - 10 h); Equação: $C = 99,61545 - 0,52473 \times t$.

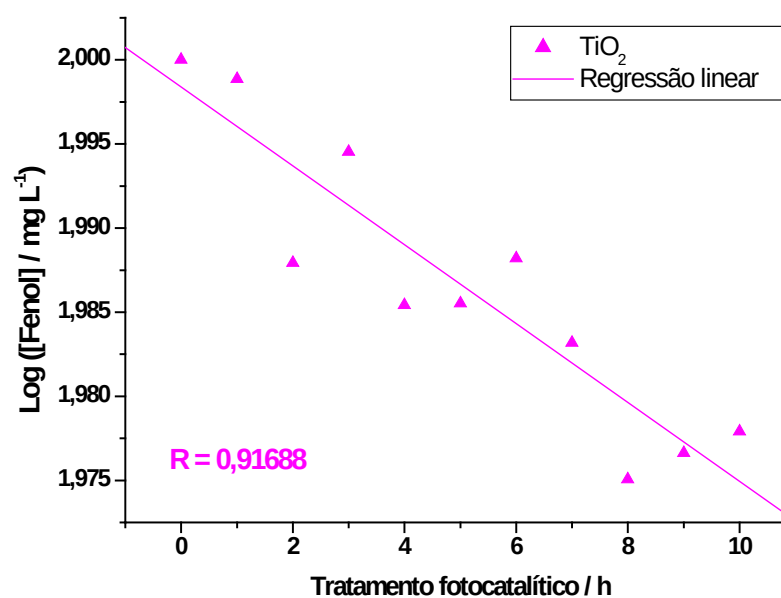


Figura 65: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 - 10 h); Equação: $\log C = 1,99839 - 0,00235 \times t$.

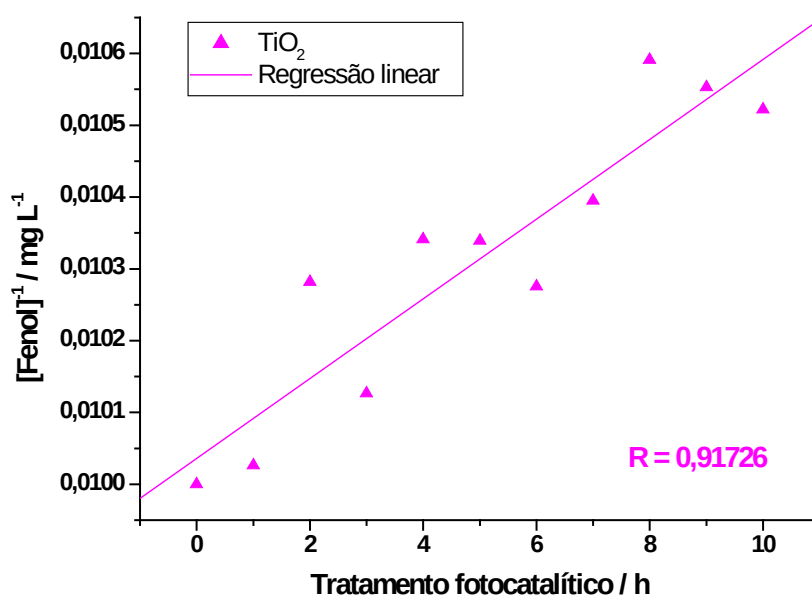


Figura 66: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – Tempo final = 10 h); Equação da reta: $C^{-1} = 0,01004 + 5,55982 \cdot 10^{-5} \times t$.

8.2.1.3. Ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$

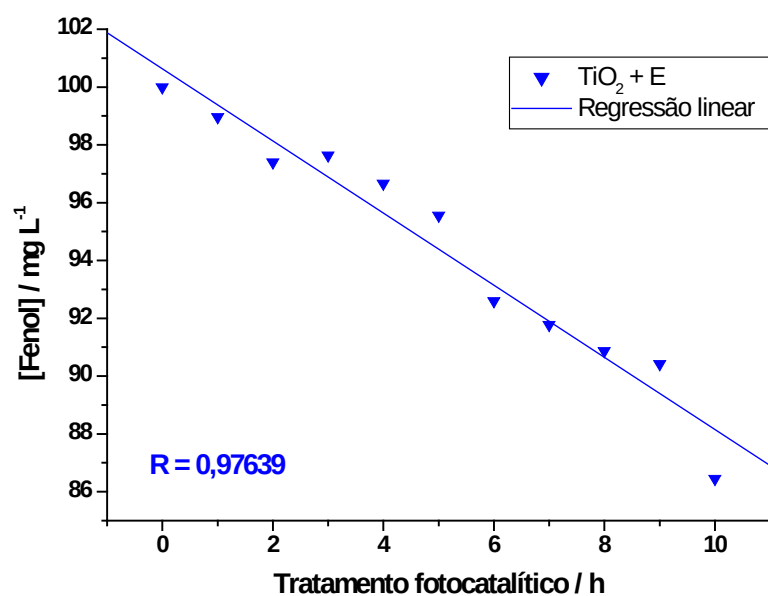


Figura 67: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 100,63455 - 1,248 \times t$.

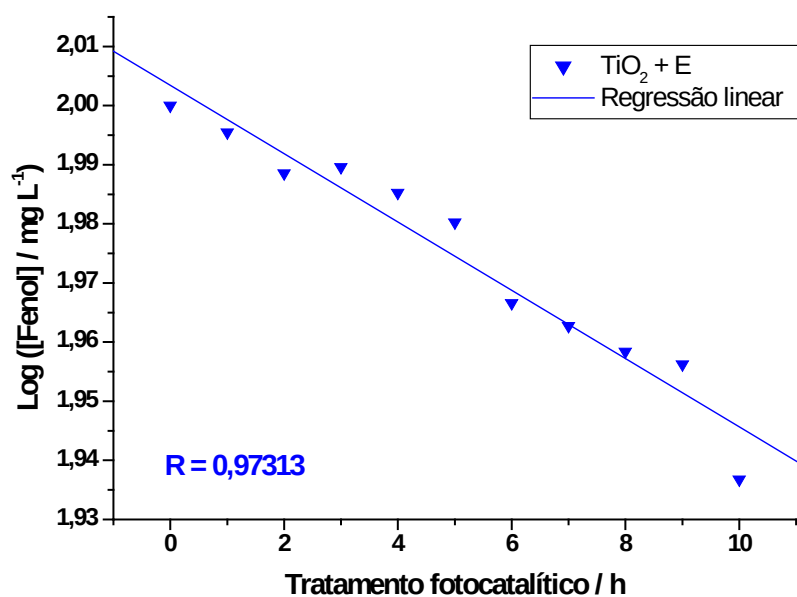


Figura 68: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO₂ + E do experimento 6 ([Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 2000 mg L⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 2,00344 - 0,00578 \times t$.

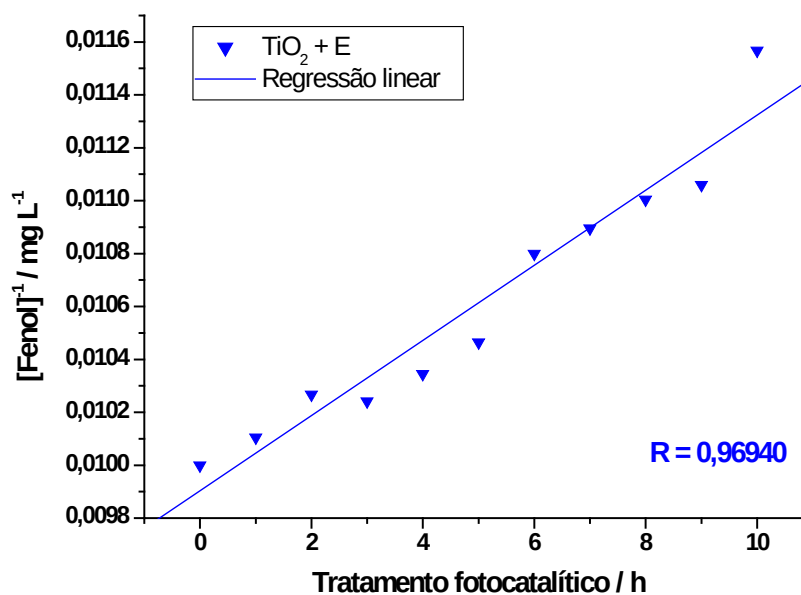


Figura 69: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO₂ + E do experimento 6 ([Fenol]₀ = 100 mg L⁻¹; [Na₂SO₄] = 2000 mg L⁻¹ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,0099 + 1,42085 \cdot 10^{-4} \times t$.

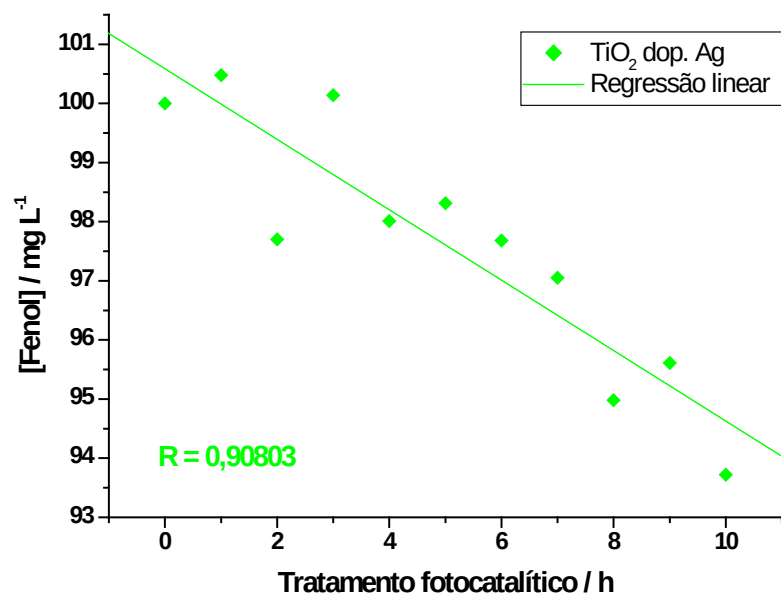
8.2.1.4. Ensaio TiO_2 dop. Ag + E

Figura 70: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 100,58682 - 0,59591 \times t$.

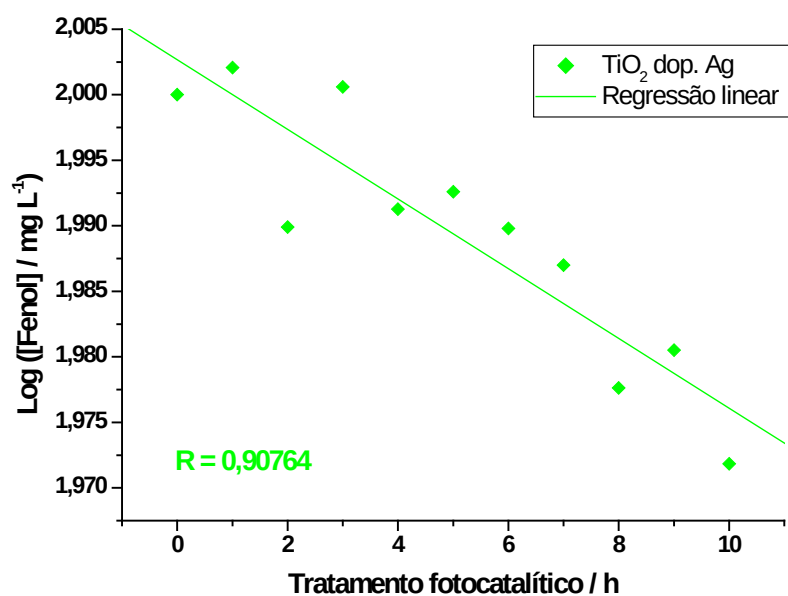


Figura 71: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 2,00268 - 0,00266 \times t$.

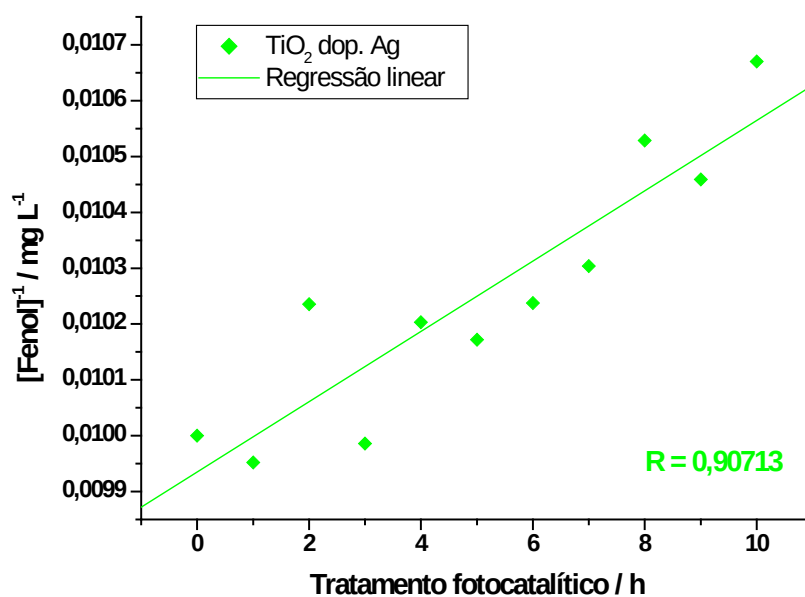


Figura 72: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 dop. Ag + E do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,00993 + 6,29803 \cdot 10^{-5} \times t$.

8.2.1.5. Ensaio TiO_2 -Krýsa + E

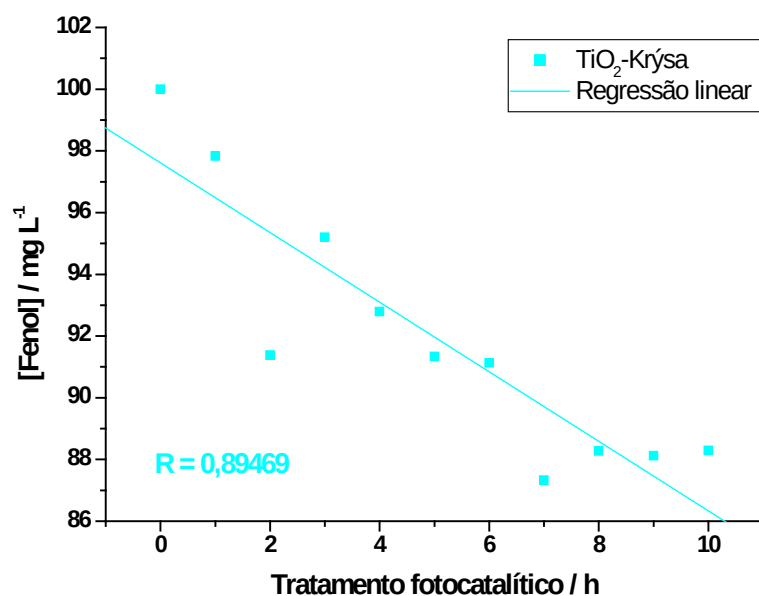


Figura 73: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio TiO_2 -Krýsa + E do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 97,61273 - 1,12836 \times t$.

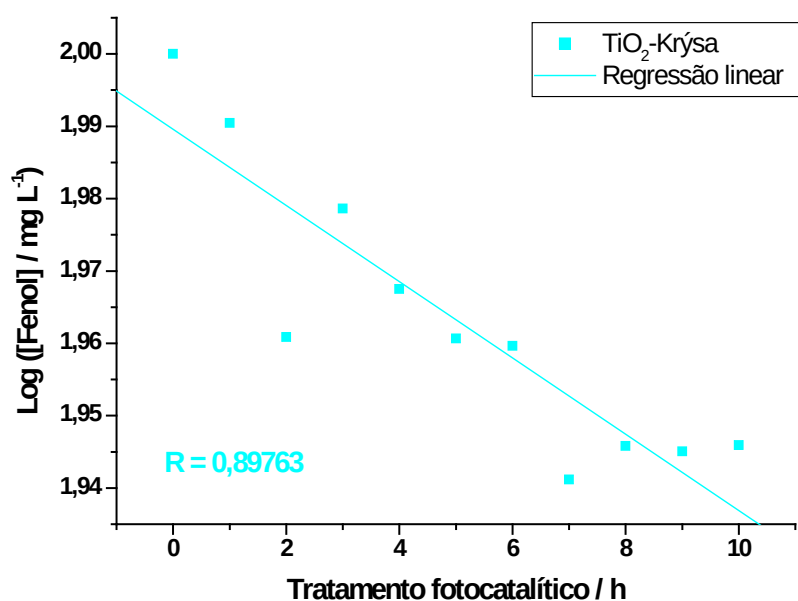


Figura 74: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio $\text{TiO}_2\text{-Krýsa} + \text{E}$ do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 1,98961 - 0,00527 \times t$.

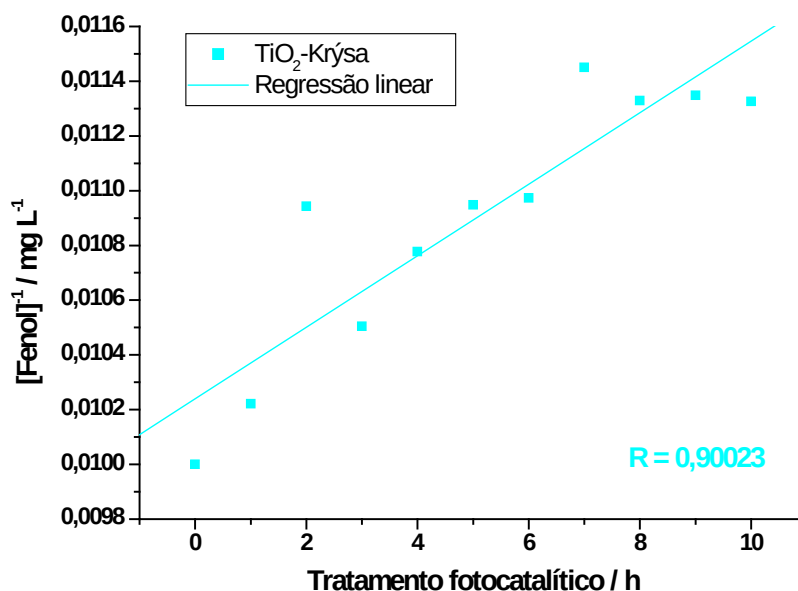


Figura 75: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio $\text{TiO}_2\text{-Krýsa} + \text{E}$ do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,01024 + 1,30756 \cdot 10^{-4} \times t$.

8.2.2. Radiação UVC

8.2.2.1. Ensaio UVC/EPRA

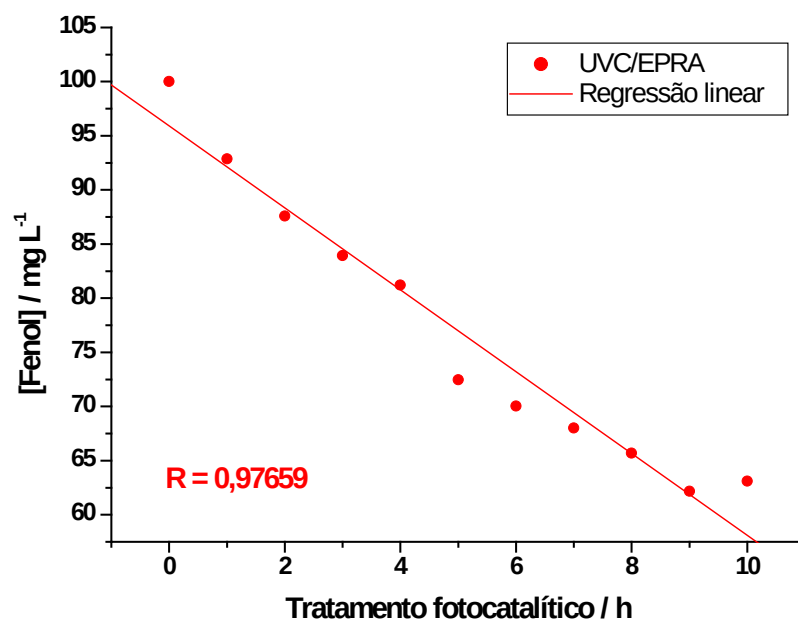


Figura 76: Concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C = 95,91 - 3,78236 \times t$.

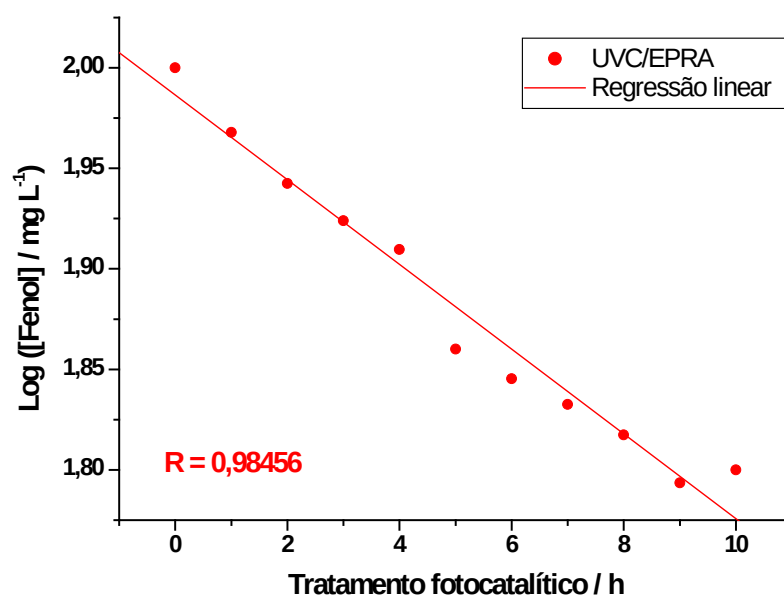


Figura 77: Logaritmo da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $\log C = 1,98656 - 0,02109 \times t$.

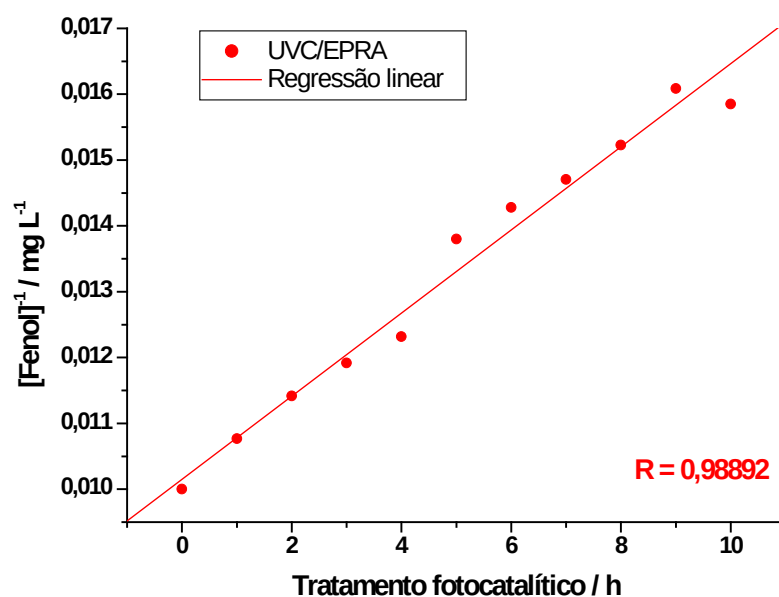


Figura 78: Inverso da concentração fenólica pelo tempo de tratamento fotocatalítico no ensaio UVC/EPRA do experimento 6 ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ – Método 2 – 10 h); Equação: $C^{-1} = 0,01015 + 6,31744 \cdot 10^{-4} \times t$.

8.3. APÊNDICE C – Comparação dos valores obtidos pela concentração observada em relação à concentração calculada

8.3.1. Radiação UVA

8.3.1.1. Ensaio EPRA

Tabela 13: Concentrações observada e calculada de fenol, em mg L^{-1} , e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio EPRA

T	C(obs)	C(cal)	ERRO C	log C(obs)	log C (cal)	ERRO log C	1/C(obs)	1/C(cal)	ERRO 1/C
0	100,0000	101,2500	-1,2500	2,000000	2,005000	-0,005000	0,01000000	0,00987000	0,00013000
1	101,8500	100,7740	1,0760	2,007960	2,002910	0,005050	0,00982000	0,00991888	-0,00009888
2	99,8500	100,2980	-0,4480	1,999350	2,000820	-0,001470	0,01002000	0,00996777	0,00005223
3	100,7200	99,8220	0,8980	2,003120	1,998730	0,004390	0,00993000	0,01001665	-0,00008665
4	99,4500	99,3460	0,1040	1,997600	1,996640	0,000960	0,01006000	0,01006553	-0,00000553
5	98,6000	98,8700	-0,2700	1,993880	1,994550	-0,000670	0,01014000	0,01011442	0,00002558
6	99,6900	98,3940	1,2960	1,998650	1,992460	0,006190	0,01003000	0,01016330	-0,00013330
7	97,8000	97,9180	-0,1180	1,990340	1,990370	-0,000030	0,01022000	0,01021218	0,00000782
8	95,9700	97,4420	-1,4720	1,982140	1,988280	-0,006140	0,01042000	0,01026107	0,00015893
9	95,9700	96,9660	-0,9960	1,982140	1,986190	-0,004050	0,01042000	0,01030995	0,00011005
10	97,6800	96,4900	1,1900	1,989810	1,984100	0,005710	0,01024000	0,01035883	-0,00011883

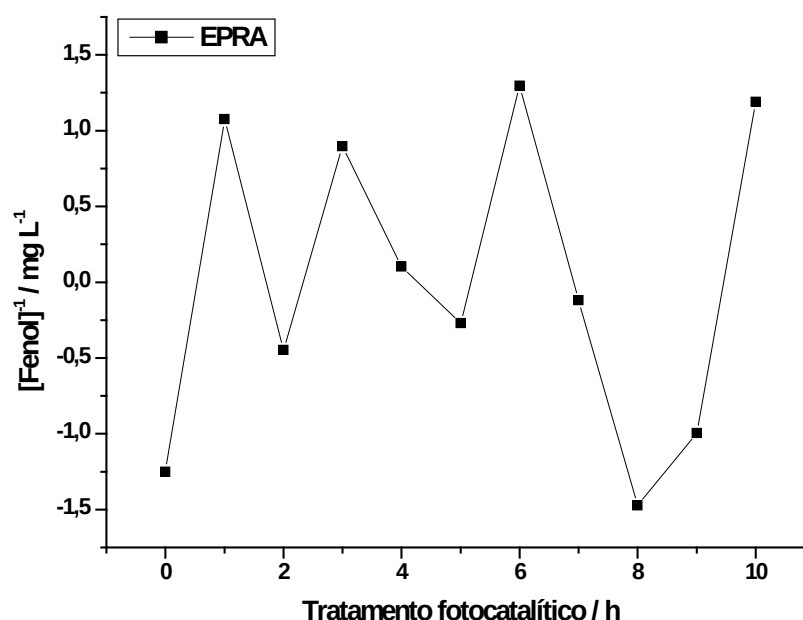


Figura 79: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio EPRA ($C \times t$).

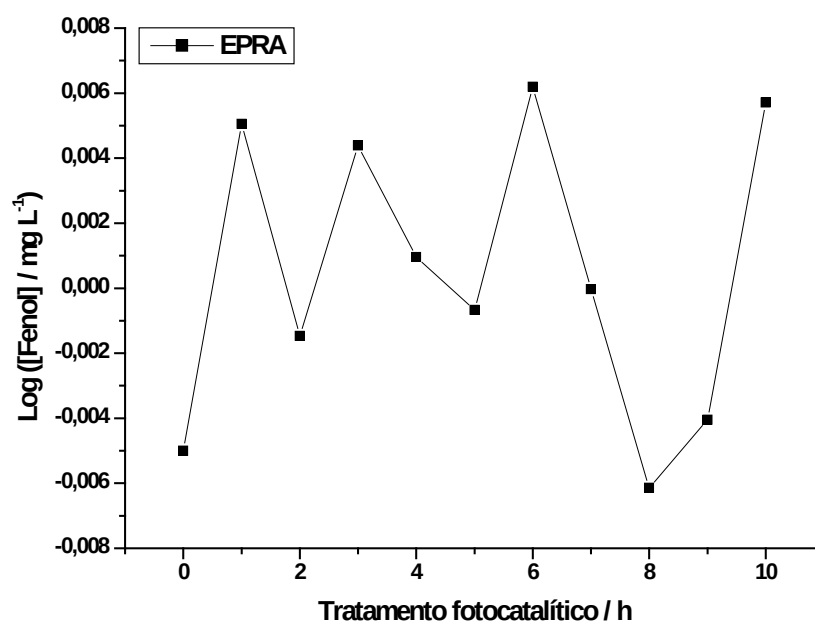


Figura 80: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio EPRA ($\text{Log C} \times t$).

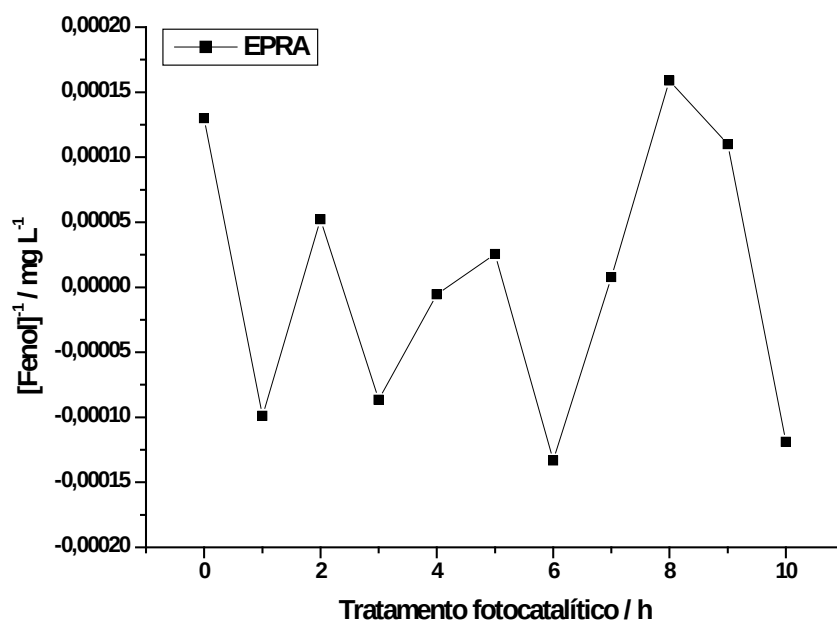


Figura 81: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio EPRA ($\text{C}^{-1} \times t$).

8.3.1.2. Ensaio TiO₂

Tabela 14: Concentrações observada e calculada de fenol, em mg L⁻¹, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio TiO₂

T	C(obs)	C(cal)	ERRO C	log C(obs)	log C (cal)	ERRO log C	1/C(obs)	1/C(cal)	ERRO 1/C
0	100,0000	99,6155	0,3846	2,000000	1,998390	0,001610	0,01000000	0,01004000	-0,00004000
1	99,7400	99,0907	0,6493	1,998870	1,996040	0,002830	0,01003000	0,01009560	-0,00006560
2	97,2600	98,5660	-1,3060	1,987930	1,993690	-0,005760	0,01028000	0,01015120	0,00012880
3	98,7500	98,0413	0,7087	1,994540	1,991340	0,003200	0,01013000	0,01020679	-0,00007679
4	96,7000	97,5165	-0,8165	1,985430	1,988990	-0,003560	0,01034000	0,01026239	0,00007761
5	96,7200	96,9918	-0,2718	1,985520	1,986640	-0,001120	0,01034000	0,01031799	0,00002201
6	97,3200	96,4671	0,8529	1,988200	1,984290	0,003910	0,01028000	0,01037359	-0,00009359
7	96,2000	95,9423	0,2577	1,983180	1,981940	0,001240	0,01040000	0,01042919	-0,00002919
8	94,4200	95,4176	-0,9976	1,975060	1,979590	-0,004530	0,01059000	0,01048479	0,00010521
9	94,7600	94,8929	-0,1329	1,976630	1,977240	-0,000610	0,01055000	0,01054038	0,00000962
10	95,0400	94,3682	0,6719	1,977910	1,974890	0,003020	0,01052000	0,01059598	-0,00007598

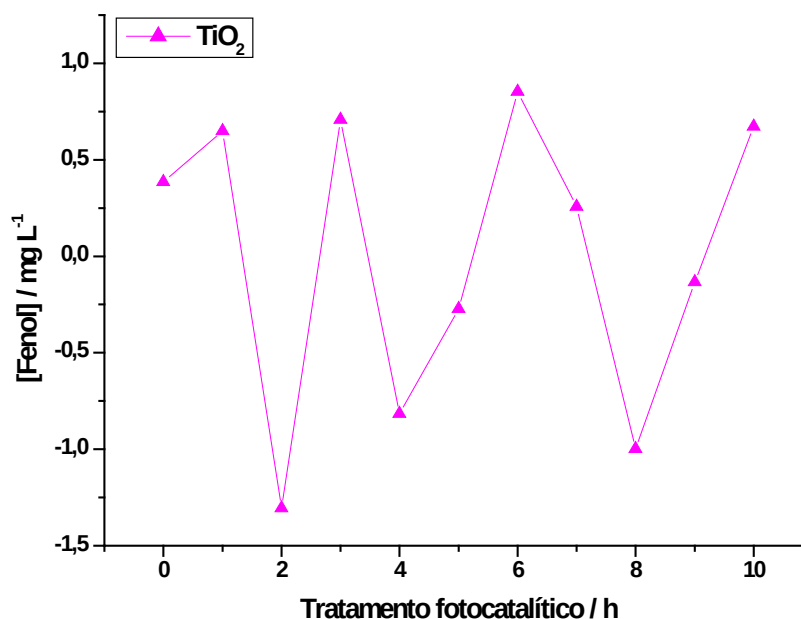


Figura 82: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L⁻¹, no ensaio TiO₂ (C x t).

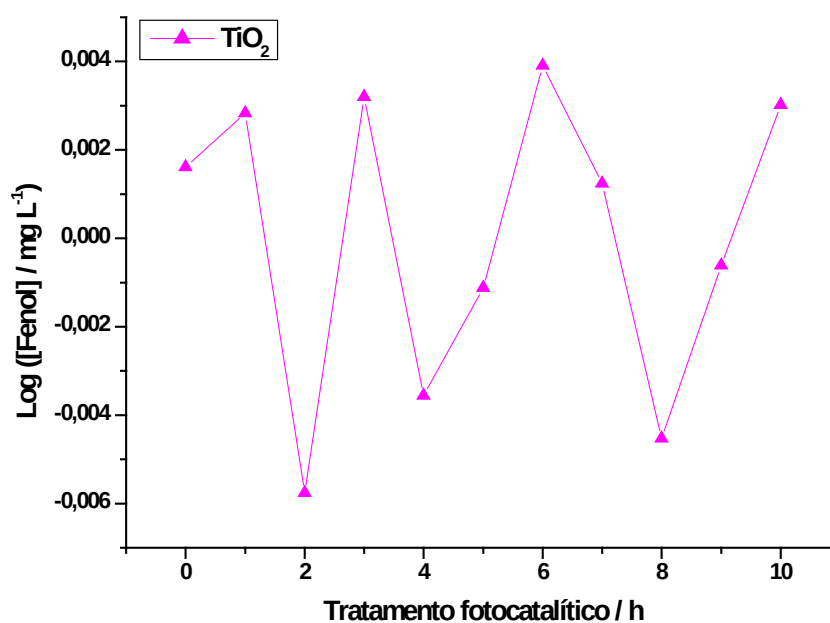


Figura 83: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L⁻¹, no ensaio TiO₂ (Log C x t).

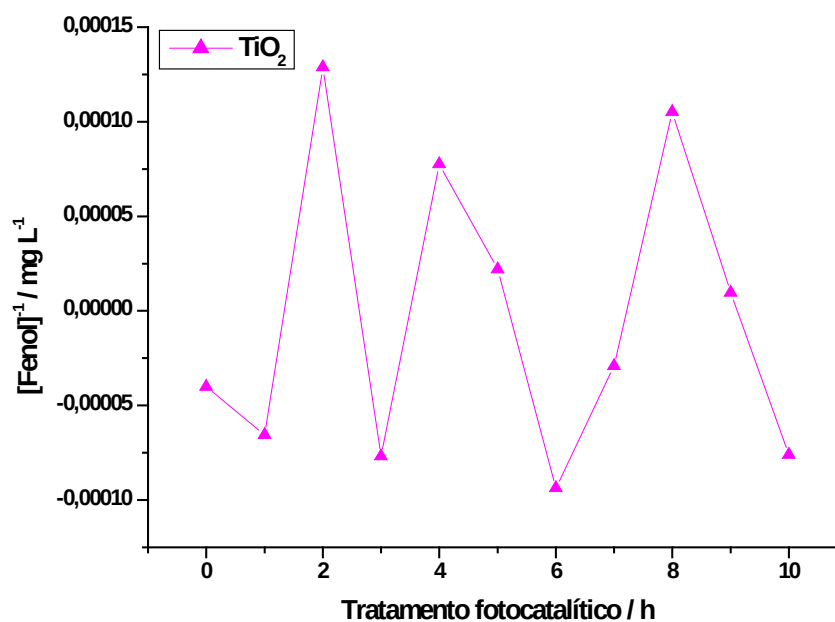


Figura 84: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L⁻¹, no ensaio TiO₂ (C⁻¹ x t).

8.3.1.3. Ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$

Tabela 15: Concentrações observada e calculada de fenol, em mg L^{-1} , e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$

T	C(obs)	C(cal)	ERRO C	log C(obs)	log C (cal)	ERRO log C	1/C(obs)	1/C(cal)	ERRO 1/C
0	100,0000	100,6346	-0,6346	2,000000	2,003440	-0,003440	0,01000000	0,00990000	0,00010000
1	98,9600	99,3866	-0,4266	1,995460	1,997660	-0,002200	0,01011000	0,01004209	0,00006791
2	97,4000	98,1386	-0,7386	1,988560	1,991880	-0,003320	0,01027000	0,01018417	0,00008583
3	97,6400	96,8906	0,7494	1,989630	1,986100	0,003530	0,01024000	0,01032626	-0,00008626
4	96,6600	95,6426	1,0175	1,985250	1,980320	0,004930	0,01035000	0,01046834	-0,00011834
5	95,5600	94,3946	1,1654	1,980280	1,974540	0,005740	0,01046000	0,01061043	-0,00015043
6	92,6000	93,1466	-0,5466	1,966610	1,968760	-0,002150	0,01080000	0,01075251	0,00004749
7	91,7800	91,8986	-0,1185	1,962750	1,962980	-0,000230	0,01090000	0,01089460	0,00000540
8	90,8700	90,6506	0,2194	1,958420	1,957200	0,001220	0,01100000	0,01103668	-0,00003668
9	90,4200	89,4026	1,0175	1,956260	1,951420	0,004840	0,01106000	0,01117877	-0,00011877
10	86,4500	88,1546	-1,7046	1,936760	1,945640	-0,008880	0,01157000	0,01132085	0,00024915

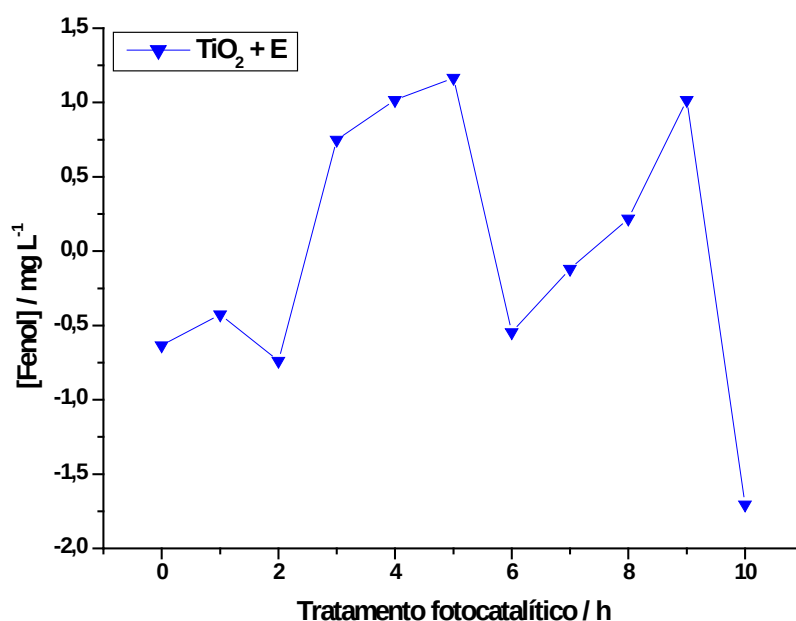


Figura 85: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ ($\text{C} \times \text{t}$).

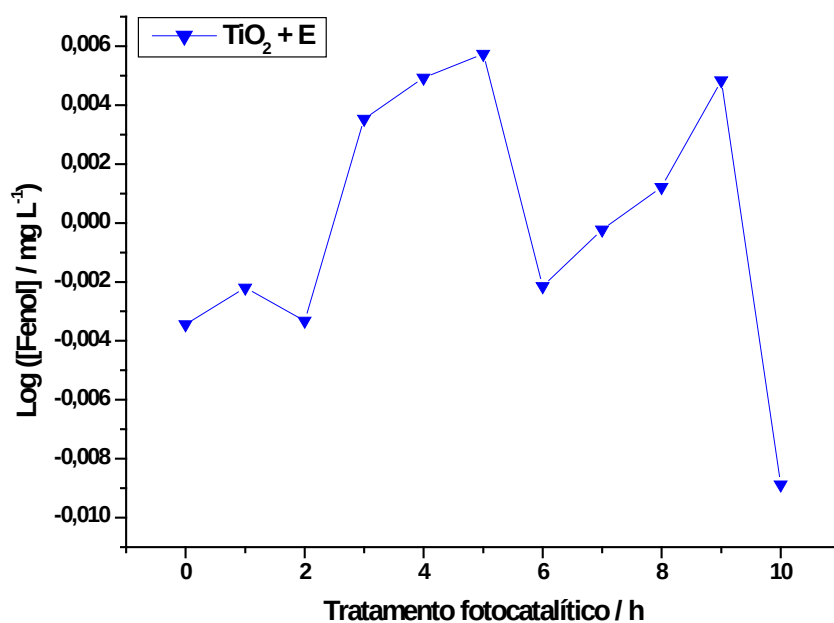


Figura 86: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ ($\text{Log C} \times \text{t}$).

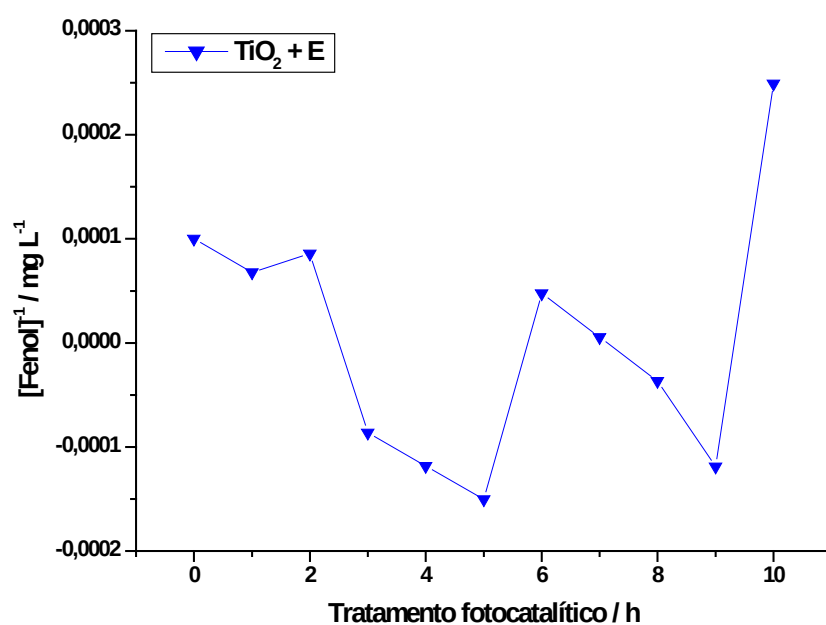


Figura 87: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio $\text{TiO}_2 + \text{E}$ ($\text{C}^{-1} \times \text{t}$).

8.3.1.4. Ensaio TiO₂ dop. Ag + E

Tabela 16: Concentrações observada e calculada de fenol, em mg L⁻¹, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio TiO₂ dop. Ag + E

T	C(obs)	C(cal)	ERRO C	log C(obs)	log C (cal)	ERRO log C	1/C(obs)	1/C(cal)	ERRO 1/C
0	100,0000	100,5868	-0,5868	2,000000	2,002680	-0,002680	0,01000000	0,00993000	0,00007000
1	100,4800	99,9909	0,4891	2,002080	2,000020	0,002060	0,00995000	0,00999298	-0,00004298
2	97,7000	99,3950	-1,6950	1,989890	1,997360	-0,007470	0,01024000	0,01005596	0,00018404
3	100,1400	98,7991	1,3409	2,000610	1,994700	0,005910	0,00999000	0,01011894	-0,00012894
4	98,0100	98,2032	-0,1932	1,991270	1,992040	-0,000770	0,01020000	0,01018192	0,00001808
5	98,3100	97,6073	0,7027	1,992600	1,989380	0,003220	0,01017000	0,01024490	-0,00007490
6	97,6800	97,0114	0,6686	1,989810	1,986720	0,003090	0,01024000	0,01030788	-0,00006788
7	97,0500	96,4155	0,6345	1,987000	1,984060	0,002940	0,01030000	0,01037086	-0,00007086
8	94,9800	95,8195	-0,8395	1,977630	1,981400	-0,003770	0,01053000	0,01043384	0,00009616
9	95,6100	95,2236	0,3864	1,980500	1,978740	0,001760	0,01046000	0,01049682	-0,00003682
10	93,7200	94,6277	-0,9077	1,971830	1,976080	-0,004250	0,01067000	0,01055980	0,00011020

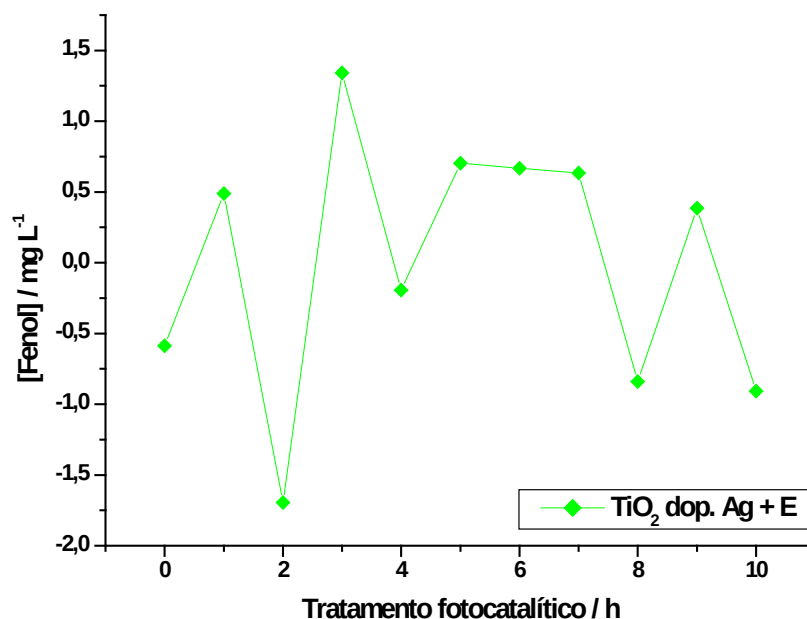


Figura 88: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L⁻¹, no ensaio TiO₂ dop. Ag + E (C x t).

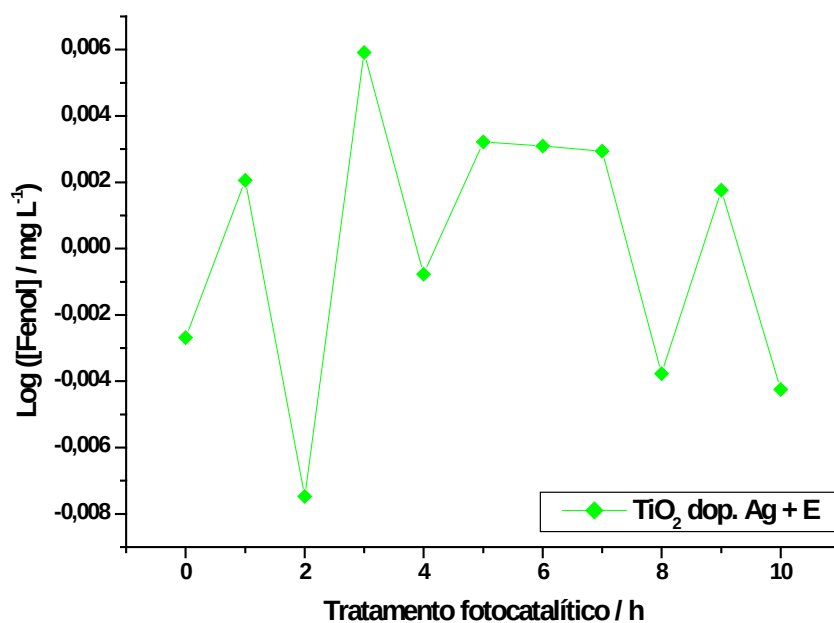


Figura 89: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio TiO_2 dop. Ag + E ($\text{Log C} \times t$).

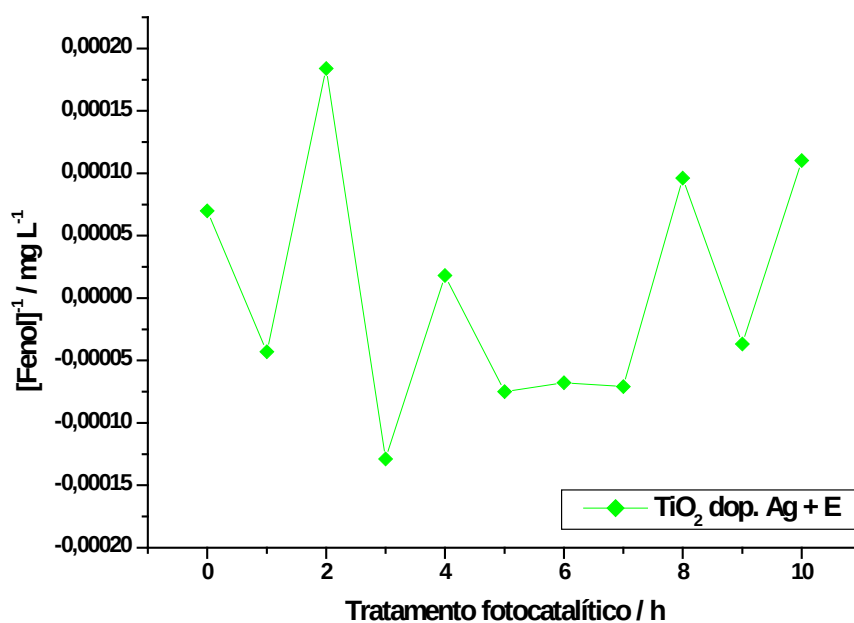


Figura 90: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio TiO_2 dop. Ag + E ($\text{C}^{-1} \times t$).

8.3.1.5. Ensaio TiO₂-Krýsa + E

Tabela 17: Concentrações observada e calculada de fenol, em mg L⁻¹, e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio TiO₂-Krýsa + E

T	C(obs)	C(cal)	ERRO C	log C(obs)	log C (cal)	ERRO log C	1/C(obs)	1/C(cal)	ERRO 1/C
0	100,0000	97,6127	2,3873	2,000000	1,989610	0,010390	0,01000000	0,01024000	-0,00024000
1	97,8300	96,4844	1,3456	1,990470	1,984340	0,006130	0,01022000	0,01037076	-0,00015076
2	91,3800	95,3560	-3,9760	1,960850	1,979070	-0,018220	0,01094000	0,01050151	0,00043849
3	95,2000	94,2277	0,9724	1,978640	1,973800	0,004840	0,01050000	0,01063227	-0,00013227
4	92,7900	93,0993	-0,3093	1,967500	1,968530	-0,001030	0,01078000	0,01076302	0,00001698
5	91,3400	91,9709	-0,6309	1,960660	1,963260	-0,002600	0,01095000	0,01089378	0,00005622
6	91,1300	90,8426	0,2874	1,959660	1,957990	0,001670	0,01097000	0,01102454	-0,00005454
7	87,3300	89,7142	-2,3842	1,941160	1,952720	-0,011560	0,01145000	0,01115529	0,00029471
8	88,2700	88,5859	-0,3158	1,945810	1,947450	-0,001640	0,01133000	0,01128605	0,00004395
9	88,1200	87,4575	0,6625	1,945070	1,942180	0,002890	0,01135000	0,01141680	-0,00006680
10	88,2900	86,3291	1,9609	1,945910	1,936910	0,009000	0,01133000	0,01154756	-0,00021756

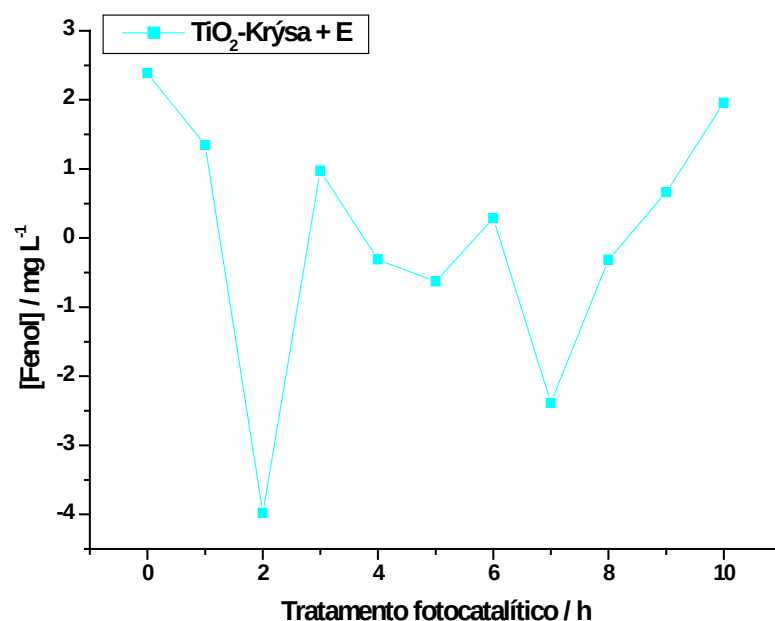


Figura 91: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L⁻¹, no ensaio TiO₂-Krýsa + E (C x t).

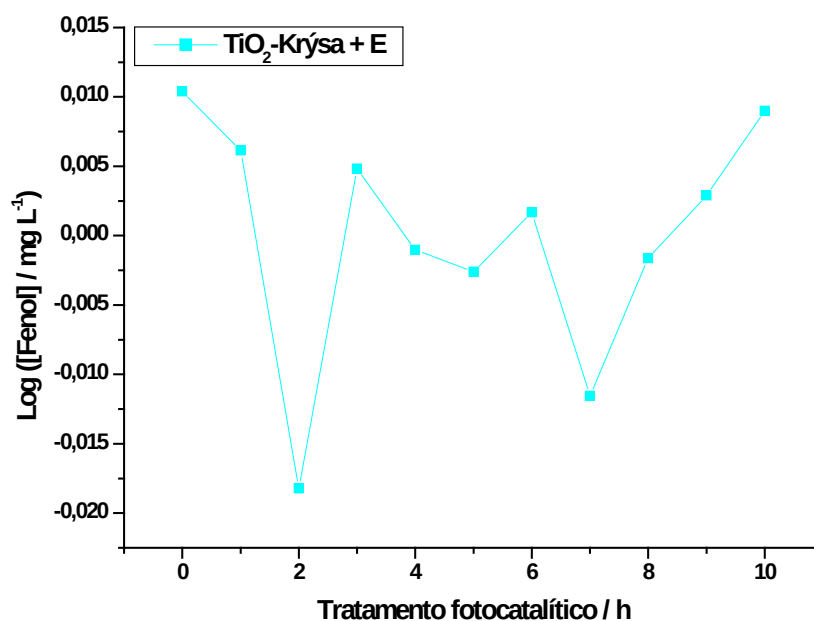


Figura 92: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio $\text{TiO}_2\text{-Krýsa + E}$ ($\text{Log C} \times t$).

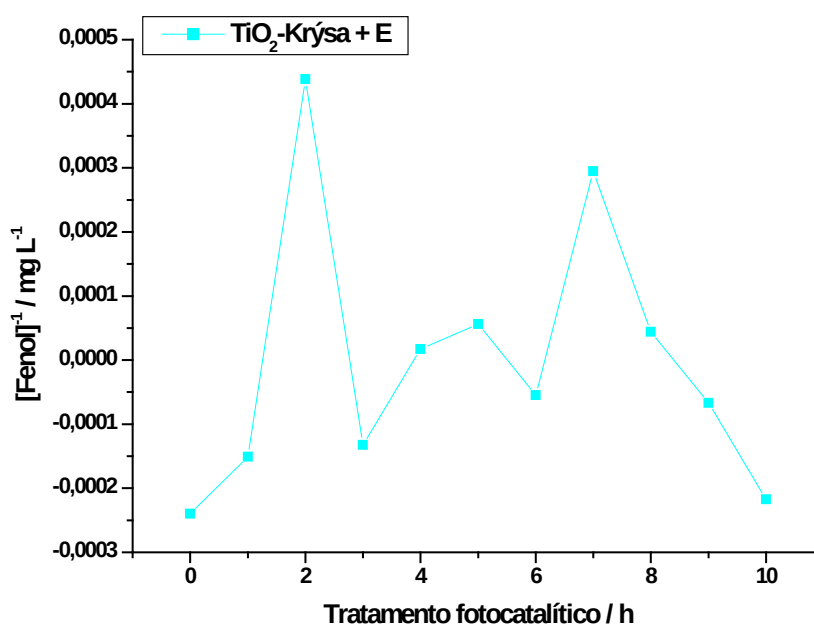


Figura 93: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio $\text{TiO}_2\text{-Krýsa + E}$ ($C \times t$).

8.3.2. Radiação UVC

8.3.2.1. Ensaio UVC/EPRA

Tabela 18: Concentrações observada e calculada de fenol, em mg L^{-1} , e suas diferenças indicando os respectivos erros obtidos nos estudos cinéticos realizados para o ensaio UVC/EPRA

T	C(obs)	C(cal)	ERRO C	log C(obs)	log C (cal)	ERRO log C	1/C(obs)	1/C(cal)	ERRO 1/C
0	100,0000	95,9100	4,0900	2,000000	1,986560	0,013440	0,01000000	0,01015000	-0,00015000
1	92,8600	92,1276	0,7324	1,967830	1,965470	0,002360	0,01077000	0,01078174	-0,00001174
2	87,5800	88,3453	-0,7653	1,942400	1,944380	-0,001980	0,01142000	0,01141349	0,00000651
3	83,9200	84,5629	-0,6429	1,923870	1,923290	0,000580	0,01192000	0,01204523	-0,00012523
4	81,2000	80,7806	0,4194	1,909560	1,902200	0,007360	0,01232000	0,01267698	-0,00035698
5	72,4600	76,9982	-4,5382	1,860100	1,881110	-0,021010	0,01380000	0,01330872	0,00049128
6	70,0300	73,2158	-3,1858	1,845280	1,860020	-0,014740	0,01428000	0,01394046	0,00033954
7	68,0000	69,4335	-1,4335	1,832510	1,838930	-0,006420	0,01471000	0,01457221	0,00013779
8	65,6800	65,6511	0,0289	1,817430	1,817840	-0,000410	0,01523000	0,01520395	0,00002605
9	62,1600	61,8688	0,2912	1,793510	1,796750	-0,003240	0,01609000	0,01583570	0,00025430
10	63,0900	58,0864	5,0036	1,799960	1,775660	0,024300	0,01585000	0,01646744	-0,00061744

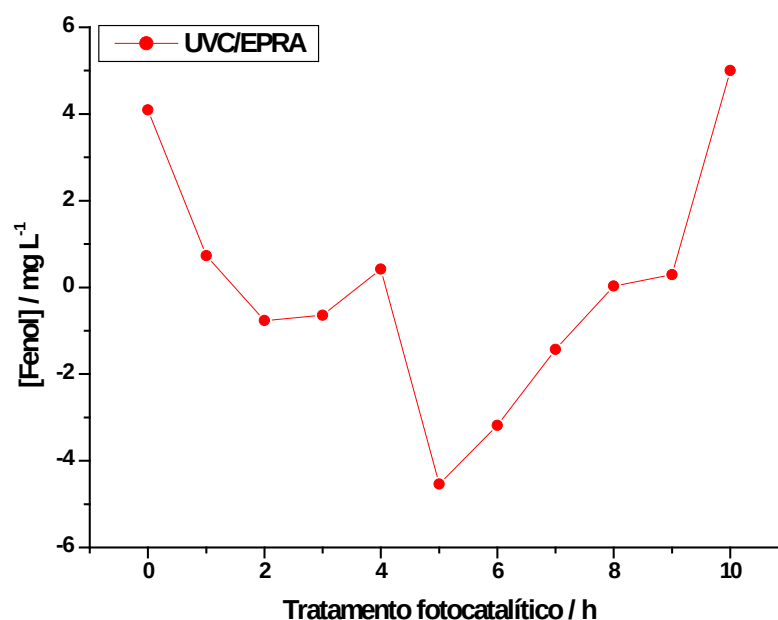


Figura 94: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio UVC/EPRA ($C \times t$).

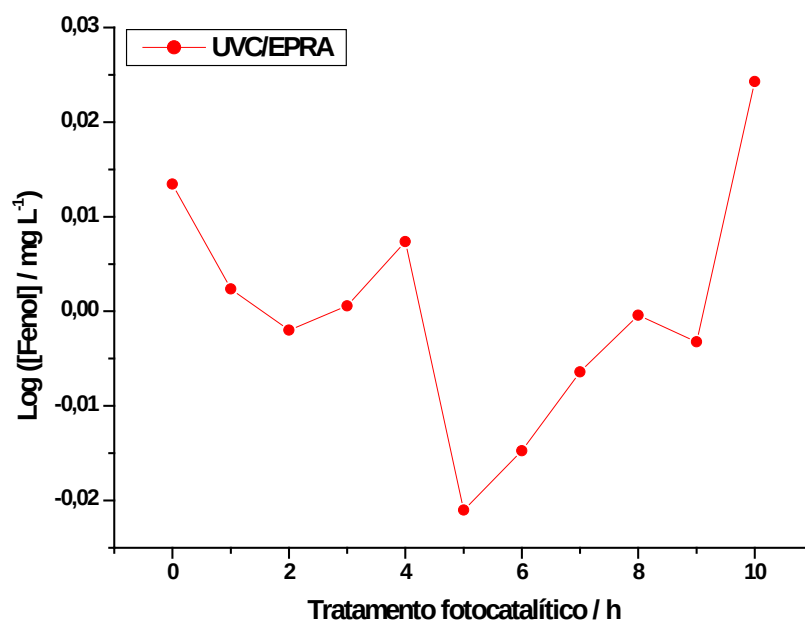


Figura 95: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio UVC/EPRA ($\text{Log C} \times t$).

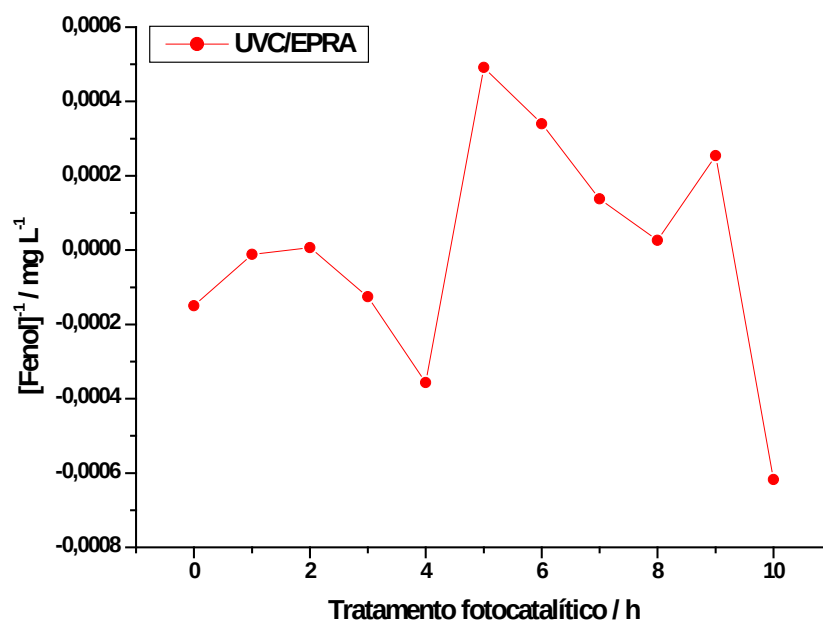


Figura 96: Diferença dos valores das concentrações observada e calculada do fenol, em mg L^{-1} , no ensaio UVC/EPRA ($\text{C}^{-1} \times t$).

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE EFLUENTE SIMULADO DE REFINARIA DE PETRÓLEO E MONITORAMENTO DE SUA TOXICIDADE COM MICRORGANISMOS

Orientador: Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia

Aluno: Paulo Renato Matos Lopes

Rio Claro
Estado de São Paulo – Brasil
Julho/2009