UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida

Autora: **Mara Terumi Fukunaga**
Orientador: **Prof. Dr Rodnei Bertazzoli**

08/2003

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida

Autora: **Mara Terumi Fukunaga**
Orientador: **Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2003
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F955e

Fukunaga, Mara Terumi
Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise foto-assistida / Mara Terumi Fukunaga. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Rodnei Bertazzoli
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Compostos orgânicos. 2. Águas residuais. 3. Eletrólise. 4. Fotocatálise. I. Bertazzoli, Rodnei. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida

Autora: **Mara Terumi Fukunaga**

Orientador: **Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

_____

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica - DEMA

_____

Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Júnior

Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química - DQA

_____

Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química - DQA

_____

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Civil - DSA

_____

Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Universidade do Estado de São Paulo – Instituto de Química de Araraquara - DQA

Campinas, 29 de agosto de 2003.

Dedico,

Aos meus pais e irmãos, por todo amor,
compreensão, incentivo, carinho, presença e
apoio constantes.

Agradecimentos

A Deus pela Sua presença e iluminação constantes.

Aos meus pais, pelo amor, carinho e dedicação com que me educaram e meus irmãos, pelo carinho, compreensão e apoio.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela paciência, apoio e constante orientação durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Imamura pela colaboração e dicas no desenvolvimento das reações de degradação dos compostos orgânicos.

Ao Fábio Gatamorta, da oficina mecânica, pela confecção de alguns aparatos utilizados no reator fotoeletroquímico.

Aos amigos atuais do LEE: Christiane, Edison, Marcos Spitzer, Peterson, Rosângela, Carla, e aos ex-LEE: Émerson, Luiz Carlos, Marcos Lanza, Maria de Fátima, Mário, Paulinho, Ronaldo, Rosana, além dos estagiários, Eduardo, Felipe, Fábio, Nelly, Oelinton e Paulo, pelo apoio, amizade e carinho, e pela convivência que tornaram o nosso dia-a-dia mais alegre e descontraído.

À Rhodia Brasil S.A. pelo fornecimento do efluente real proveniente da fábrica de fenol.

Aos funcionários, Carneiro e Fávero, da Rhodia Brasil S.A., pela atenção e dicas fornecidas quanto a metodologia utilizada em CLAE para a detecção dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente fenolado.

Aos técnicos da oficina do Instituto de Física que emprestaram a calandra para possibilitar montagem do anodo na forma cilíndrica.

Aos meus cunhados, a todos os meus parentes, pelo carinho, apoio e compreensão quanto a minha ausência em alguns eventos familiares.

A todos os meus amigos da Seicho-no-Ie do Brasil, pela força, carinho, amizade e presença constantes.

A todos os professores, funcionários e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

A todos os amigos pela presença, carinho, compreensão e apoio.

À FAPESP pela concessão da bolsa de estudo.

Vida! Faça valer a pena!
Viva o cotidiano com muito amor, paz, harmonia,
entusiasmo, respeito, paciência e sabedoria.
Profira sempre palavras alegres e de gratidão.
Tenha a mente repleta de pensamentos positivos.
Acredite, siga em frente com coragem e determinação.
Não guarde mágoas e rancores, perdoe.
Sorria sempre.
Seja feliz!

Mara T. Fukunaga

Resumo

FUKUNGA, Mara Terumi, *Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol Através de Eletrólise Foto-Assistida*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 104 p. Tese (Doutorado).

O fenol e os subprodutos derivados da sua produção são compostos altamente tóxicos. Conseqüentemente, a elevada produção de fenol leva a geração de grande quantidade de efluentes que precisam ser tratados adequadamente antes do descarte final.

Neste trabalho foram estudados quatro processos oxidativos diferentes para o tratamento de efluentes provenientes da indústria produtora de fenol. O objetivo foi desenvolver e otimizar um reator fotoeletroquímico de escala de bancada para tratar o efluente real e estudar a degradação dos principais compostos orgânicos presentes no meio. O trabalho foi efetuado em duas etapas, a primeira consistiu no estudo dos processos oxidativos utilizando-se anodo comercial de óxidos de metais nobres (DSA®), na proporção $70TiO_2/30RuO_2$. Na segunda etapa foram realizadas eletrólises a potenciais constantes com os principais compostos orgânicos estudados, com o objetivo de se comprovar as seqüências de reações de degradação propostas.

Na primeira etapa, os processos estudados foram: fotólise, fotocatálise, eletrólise e fotoeletrólise. No processo de fotólise o efluente real foi tratado com lâmpadas de alta pressão de mercúrio com radiação ultravioleta, e na fotocatálise, com a lâmpada de UV e o anodo DSA®. No processo eletroquímico, densidades de corrente entre 10 mA cm^{-2} a 100 mA cm^{-2} foram aplicadas no anodo, com o auxílio de fonte de corrente. Após a otimização do sistema com relação a

densidade de corrente e a lâmpada utilizada, o efluente foi tratado pelo processo fotoeletroquímico. Em todos os ensaios, houve o acompanhamento das variações das concentrações dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente fenolado, por meio de cromatografia liquida de alta eficiência (CLAE), também foram efetuadas análises de carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e espectrofotometria de UV-Visível. O processo fotoeletroquímico mostrou-se muito eficiente na degradação dos compostos tóxicos presentes no efluente, resultando na remoção de 60 % de COT e 75 % de DQO.

Na segunda etapa, seqüências de reações de degradação dos principais compostos orgânicos presentes no efluente foram propostas e estudos de eletrólises a potenciais constantes foram efetuados em soluções contendo estes compostos. Uma célula contendo três eletrodos foi utilizada, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, a platina como contra-eletrodo e uma placa plana de DSA® como eletrodo de trabalho**.** Todos os ensaios foram conduzidos em um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab, interfaceado a um microcomputador. Rotas de degradação de alguns compostos orgânicos estudados puderam ser comprovados.

Palavras-chave: Fenol, tratamento de efluentes, processo fotoeletroquímico, anodos DSA®, degradação de compostos orgânicos.

Abstract

FUKUNAGA, Mara Terumi, *Study of the degradation of aqueous effluents derived from phenol synthesis industry using photo-assisted electrolysis*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 104 p. Tese (Doutorado)

Phenol and the by-products generated in its production are highly toxic compounds. Moreover, its production in large scale leads to the generation of a huge amount of aqueous effluents that have to be submitted to an appropriate treatment.

In this study, four distinct oxidative processes were evaluated for the treatment of phenol industry effluent. The objective of the study was to develop and to optimize a photoelectrochemical reactor, in a bench scale, for the treatment of the phenolic effluent and for the study of the degradation rates of the main organic compounds present in this effluent. The study was developed in two main stages, the first one regarding to the study of the oxidative processes using a commercial anode of noble metal oxides (DSA®) composed by $70TiO_2/30RuO_2$ (w/w), and a second stage at which the compounds were submitted to controlled potential electrolysis in order to confirm the sequence of proposed reactions of degradation of the main organic compounds.

In the first stage, the studied processes were: photolysis, photocatalysis, electrolysis and photoelectrolysis. In the photolysis process the effluent was treated with high pressure mercury lamps with UV radiation, and in the photocatalytic process a UV lamp with the DSA®anode was employed. In the electrochemical process, current densities of 10 mA cm^{-2} to 100 mA cm^{-2} were applied in the anode with the aid of a current source. After optimizing the system with regard to

the current density and the lamp, the effluent was submitted to the photoelectrochemical process. In most of the experiments, the concentrations of the organic compounds were monitored by high performance liquid chromatography (HPLC), total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and UV-Visible spectrophotometry. The photoelectrochemical process was very efficient in the degradation of the toxic compounds achieving a removal of 60% of TOC and 75% of COD.

In the second stage, the reactions sequence of degradation of the main organic compounds present in the effluent were proposed, and constant potential electrolysis studies were carried out for solutions containing these compounds, in order to prove the proposed reactions. A cell with three electrodes was used with a saturated calomel electrode (SCE) as a reference, platinum as the counter-electrode and a DSA® plate as the work electrode**.** Experiments were conducted with the potenciostat/galvanostat PGSTAT 30 system (Autolab) interfaced with a computer. Through this systems the reactions sequence of degradation of some compounds were proved.

Key words: Phenol, effluent treatment, photoelectrochemical process, DSA® anode, organic compounds degradation.

Índice

Lista de Figuras iv

Lista de Tabelas viii

Nomenclatura ix

Capítulo 1

Introdução 1

1.4 - Objetivos do Trabalho 3

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica 5

2.1 – Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos 5

2.2 – Processo Eletroquímico 8

2.3 - Processo Fotocatalítico 12

2.3.1 – Mecanismo geral das reações envolvidas no processo fotocatalítico 13

2.4 - Processo Fotoeletroquímico 17

Capítulo 3

Procedimento Experimental 22

3.1 - Reator Fotoeletroquímico 22

3.1.1 - Material e Método 22
3.1.1.1 - Carbono Orgânico Total (COT) 27
3.1.1.2 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) 27
3.1.1.3 - Demanda Química de Oxigênio (DQO) 28
3.1.1.4 - Espectrofotometria - UV-Visível 29
3.1.1.5 - Determinação do pH 29
3.1.1.6 - Determinação da condutividade 29
3.1.2 – Caracterização das Lâmpadas 29
3.1.3 - Efluente Aquoso Utilizado 30
3.2 – Eletrólises a Potenciais Constantes 32

Capítulo 4

Resultados e Discussão: Experimentos de Eletrodegradação 34
4.1 – Aplicação do Processo de Fotólise 34
4.1.1 – Comportamento do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no processo de fotólise 40
4.2 – Aplicação do Processo de Fotocatálise 41
4.2.1 – Comportamento comparativo do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a fotólise e fotocatálise 47
4.3 – Aplicação do Processo Eletroquímico 48
4.3.1. – Comportamento do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no processo eletroquímico 54
4.4 – Aplicação do Processo Fotoeletroquímico 56
4.4.1 – Comportamento comparativo do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a eletrólise e fotoeletrólise 63
4.5 – Análise Cinética Comparativa da Redução de COT e DQO 64
4.6 – Conclusões Parciais 68

Capítulo 5

Resultados e Discussão: Seqüências de Reações Desenvolvidas no Processo de Degradação Eletroquímica 71

5.1 – Hidroperóxido de Cumeno (HPOC) 72
5.2 – Dimetil Fenil Carbinol (DMPC) 75
5.3 – Acetofenona 80
5.4 – Ácido Benzóico 85
5.5 – Fenol, Benzoquinona e Hidroquinona 90
5.6 – Esquema geral das seqüências de reações na degradação dos compostos orgânicos 92

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros 95

6.1 - Experimentos de Eletrodegradação 95
6.2 – Seqüências de Reações Desenvolvidas no Processo de Degradação Eletroquímica 97
6.3 – Sugestões para Trabalhos Futuros 97

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas 98

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fluxograma do sistema de tratamento biológico de efluentes aquosos industriais.....7

Figura 2.2: Representação esquemática dos mecanismos de oxidação sobre o DSA®, (A) formação dos radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) na superfície do eletrodo; (B) oxidação dos compostos orgânicos.....20

Figura 3.1 – Unidade experimental de bancada: 1) sistema de agitação mecânica, 2) reator fotoeletroquímico, 3) sistema de recirculação do efluente.....23

Figura 3.2 – Reator fotoeletroquímico, 1) sistema de refrigeração, 2) anodo DSA® com 170cm^2 , 3) catodo de tela de Ti, 4) tubo de quartzo.....24

Figura 3.3 – Eletrodos. 1) Catodo de tela de titânio e 2) Anodo DSA®.....25

Figura 3.4 - Representação esquemática de uma célula de um compartimento, onde foram acomodados o eletrodo de trabalho DSA®, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado.....32

Figuras 4.1 a 4.6: Perfis das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de processamento do efluente. Processo fotolítico utilizando-se as lâmpadas 01 e 02.....36

Figura 4.7: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processo de fotólise, lâmpadas 01 e 02, tempo de 5 horas.....38

Figura 4.8: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de tratamento, em vários comprimentos de onda. Processo de fotólise, lâmpada 01.....39

Figuras 4.9 e 4.10: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processo de fotólise utilizando-se as lâmpadas 01 e 02.....40

Figuras 4.11 a 4.16: Perfis das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de experimento. Processos de fotólise e fotocatálise com a lâmpada 02.....43

Figura 4.17: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processos de fotólise e fotocatálise, lâmpada 02, tempo de 5 horas.....45

Figura 4.18: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de tratamento, em vários comprimentos de onda. Processo de fotocatálise, lâmpada 02.....46

Figuras 4.19 e 4.20: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processos de fotólise e fotocatálise utilizando-se a lâmpada 02.....47

Figuras 4.21 a 4.26: Perfis das concentrações normalizadas de fenol, hidroquinona, benzoquinona, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de processamento do efluente, com aplicação das densidades de corrente de (10, 25, 50, 75 e 100) mA cm^{-2}.....50

Figura 4.27: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processo eletroquímico, i=(10, 25, 50, 75 e 100) mA cm^{-2}, tempo de 5 horas.....52

Figura 4.28: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de eletrólise, em vários comprimentos de onda. Processo eletroquímico, i = 10 mA cm^{-2}.....54

Figuras 4.29 e 4.30: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processo eletroquímico, i = (10, 25, 50, 75 e 100) mA cm^{-2}.....55

Figuras 4.31 a 4.36: Perfis das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de experimento. Processos eletroquímico e fotoeletroquímico, lâmpada 02, i = 50mA cm^{-2}.....59

Figura 4.37: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processos eletroquímico com 50 mA cm^{-2} e fotoeletroquímico com 50mA cm^{-2} e lâmpada 02, tempo de 5 horas.....61

Figura 4.38: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de experimento, em vários comprimentos de onda. Processo fotoeletroquímico, i = 50 mA cm^{-2}, lâmpada 02.....62

Figuras 4.39 e 4.40: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processos eletroquímico e fotoeletroquímico, i = 50 mA cm^{-2}, lâmpada 02.....63

Figuras 4.41 e 4.42: Perfis de linearização de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processos fotolítico, fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico.....66

Figura 5.1: Perfis das concentrações de DMPC e HPOC em função do tempo de eletrólise. E = -1,0 V *vs* ECS, pH 8,5.....73

Figura 5.2: Cromatogramas nos tempos 0, 60, 150 e 300 minutos, obtidos no ensaio de eletrólise a potencial constante com o HPOC.....75

Figura 5.3: Perfis de corrente ao utilizar solução de K_2SO_4 0,05 mol L^{-1}, com e sem o DMPC (1 m mol L^{-1}), em pH 8,5, realizados no eletrodo de trabalho DSA®, potencial de 1,5 V *vs* ECS e tempo de 600 segundos.....78

Figura 5.4: A) Perfis das concentrações de DMPC e acetofenona em função do tempo de eletrólise. E = 4,0 V *vs* ECS, pH 8,5. B) Ampliação da curva de acetofenona.....79

Figura 5.5: Perfis de corrente ao utilizar solução de K_2SO_4 0,05 M, com e sem a acetofenona (1 m mol L^{-1}), em pH 8,5, realizados no eletrodo de trabalho DSA®, potencial de 1,5 V *vs* ECS e tempo de 600 segundos.....84

Figura 5.6: Perfis das concentrações de benzoquinona, fenol, ácido benzóico e acetofenona em função do tempo de eletrólise. E = 2,5 V *vs* ECS, pH 8,5.....85

Figura 5.7: Perfis de corrente ao utilizar solução de K_2SO_4 0,05 mol L^{-1}, com e sem o ácido benzóico (1 m mol L^{-1}), em pH 8,5, realizados no eletrodo de trabalho DSA®, potencial de 1,5 V *vs* ECS e tempo de 600 segundos.....87

Figura 5.8: Perfil de decaimento da concentração de ácido benzóico em função do tempo de eletrólise. E = 2,5 V *vs* ECS, pH 8,5.....88

Figura 5.9: Cromatogramas nos tempos 0, 60, 100 e 300 minutos, obtidos no ensaio de eletrólise a potencial constante com o ácido benzóico.....90

Figura 5.10: Apresentação esquemática das seqüências de reações na degradação dos compostos orgânicos.....94

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Caracterização das lâmpadas 01 e 02 de alta pressão de mercúrio.....30

Tabela 3.2: Caracterização do efluente.....31

Tabela 4.1: Porcentagens de reduções de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, obtidas no processo eletroquímico, após cinco horas de tratamento do efluente fenolado.....56

Tabela 4.2: Porcentagens de reduções de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, obtidas nos processos eletroquímico e fotoeletroquímico, após cinco horas de tratamento do efluente fenolado.....64

Tabela 4.3 – Valores das constantes cinéticas de COT e DQO em relação aos processos oxidativos aplicados no tratamento do efluente real fenolado (equação 4.6).....67

Tabela 4.4 – Valores de K de COT e DQO em relação aos processos oxidativos aplicados no tratamento do efluente real fenolado (equação 4.4).....67

Nomenclatura

A – Área do eletrodo (m^2)

V – Volume total da solução tratada (m^3)

C(0) - Concentração no instante zero (mg L^{-1})

C(t) – Concentração no instante t (mg L^{-1})

k – Constante cinética (m s^{-1})

K – Constante aparente, de pseudoprimeira ordem (s^{-1})

t – Tempo (s)

E – Potencial (V)

i – densidade de corrente (mA cm^{-2})

C – Concentração no tempo t (mg L^{-1})

ADE - Anodo dimensionalmente estável

DSA® - Dimensionally Stable Anodes

DQO – Demanda química de oxigênio (mg L^{-1})

DQO (0) – Demanda química de oxigênio no instante zero (mg L^{-1})

DQO (t) – Demanda química de oxigênio no instante t (mg L^{-1})

COT – Carbono orgânico total (mg L^{-1})

COT (0) – Carbono orgânico total no instante zero (mg L^{-1})

COT (t) – Carbono orgânico total no instante t (mg L^{-1})

Abs (0) – Absorbância no instante zero (u.a.)

Abs (t) – Absorbância no instante t (u.a.)

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

HPLC – High performance liquid chromatography

DMPC – Dimetil fenil carbinol

HPOC – Hidroperóxido de cumeno

AMS - alfa metil estireno

MO_x – Representação dos óxidos metálicos na superfície do DSA®

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

u.a. – Unidade de absorbância

λ - Comprimento de onda (nm)

Capítulo 1

Introdução

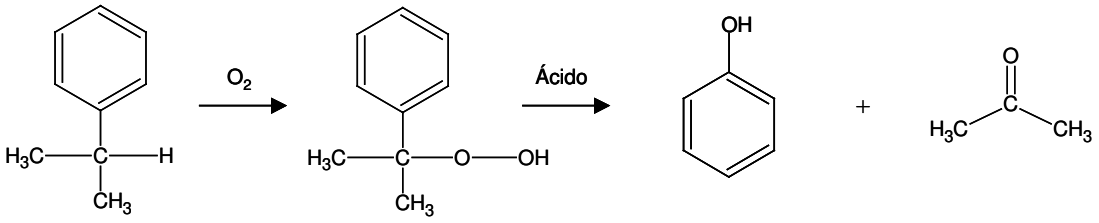
A preservação do meio ambiente é um assunto de fundamental importância e a conscientização da sociedade nesta questão vem crescendo muito, juntamente com a sua preocupação em minimizar o impacto ambiental com relação aos rejeitos advindos de processos industriais. Constantes são as buscas nas soluções para reduzir as fontes poluidoras e geradoras destes rejeitos.

As normas e regulamentações exigidas por ordens legais sobre o assunto, estão forçando as empresas a aceitarem a responsabilidade do tratamento ou armazenamento dos seus efluentes com o objetivo de minimizar a poluição do meio ambiente.

Um dos grandes problemas encontrados pelos industrialistas é a eliminação dos diversos compostos orgânicos tóxicos presentes em seus efluentes. Entre eles está o fenol que apresenta grande interesse ambiental por ser um dos principais resíduos das refinarias de petróleo, indústrias químicas, de polpa e papel, indústrias de óleos, de tintas e vernizes, entre outras [Dupeyron, *et al*, 1995; Comninellis e Pulgarin, 1991; Savall, 1995; Rosante, *et al*, 1998; Sugre e Watkinson, 1981; Gattrell e Kirk, 1990], e ainda, os subprodutos derivados da sua produção que são altamente tóxicos e de difícil degradação.

Existem vários processos industriais para a síntese de fenol, mas a maior parte do fenol produzido mundialmente é baseada a partir do cumeno. É conhecido como processo Hock e foi publicado em 1944 por H. Hock e S. Lang. Foi desenvolvido após a segunda Guerra Mundial pela Companhia Destillers, situada em Kingdom e Companhia Hercules Powder, nos Estados

Unidos. A primeira planta foi colocada em operação em 1952 pela Shawinigan no Canadá, com capacidade para 8.000 toneladas ao ano de produção de fenol. Existem plantas deste processo em funcionamento em diversos países, como Estados Unidos, Canadá, França, Itália, Japão, Espanha, Finlândia, Coréia, Índia, México, Brasil, Leste Europeu e Alemanha, com capacidade anual acima de $5x10^6$ toneladas [Jordan, *et al*, 1991]. No final da década de 80, mais de 90 % da produção mundial de fenol foi obtida através deste processo [Singirtsev, *et al*, 2000], que consiste na oxidação de cumeno com o ar, o qual se transforma em hidroperóxido de cumeno, e que, por sua vez, converte-se em fenol e acetona por tratamento com solução ácida [Pujado e Palatine, 1981; Morrison e Boyd, 1983; Allinger, *et al*, 1978; Solomons, 1986]. A reação global está representada na equação 1.1.



Cumeno Hidroperóxido de cumeno Fenol Acetona

Durante o processo industrial de oxidação de cumeno com o oxigênio em temperaturas compreendidas entre 90 e 130ºC, pode-se obter uma mistura de reações que contém principalmente hidroperóxido de cumeno, dimetil fenil carbinol, acetofenona, fenol e cumeno residual, além de pequenas quantidades de ácidos carboxílicos, dicumeno e peróxido de cumeno [Beltrán, 1989; Andrigo, *et al*, 1992].

As grandes indústrias produtoras de fenol geram também grande volume de efluentes contendo elevadas concentrações destes compostos orgânicos. Existem alguns estudos realizados por pesquisadores no tratamento deste tipo de efluente, onde é aplicado o processo biológico [Singirtsev, et al, 2000; Fedorov, et al, 1998]. No entanto, nesses tratamentos convencionais é necessário acrescentar grande quantidade de substrato auxiliar ao efluente, além do tempo de residência requerido ser muito longo. No caso do processo por lodo ativado, existe ainda o inconveniente da produção de grande volume de lodo residual que pode ser prensado e estocado

ou levado para incineração, o que representa um acréscimo no custo total do tratamento do efluente.

No caso da Rhodia Brasil Ltda., grande produtora industrial de fenol da região de Campinas, localizada em Paulínia no estado de São Paulo, o tratamento do efluente gerado não é diferente. Primeiramente passa por um tanque de estabilização, onde fica aproximadamente vinte quatro a trinta horas. Em seguida, o efluente vai para o reator de tratamento biológico permanecendo em torno de cinco a seis dias, depois passa pelo decantador e finalmente é descartado.

Portanto, com o intuito de possibilitar soluções mais viáveis para a remediação dos efluentes perigosos, os pesquisadores relacionados às ciências aplicadas têm-se deparado com grandes desafios, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias, novos processos e novos materiais utilizados na prevenção da poluição [Murphy, *et al*, 1992].

Neste sentido, as tecnologias fotocatalítica e eletroquímica podem oferecer meios eficientes e versáteis no controle da poluição aquosa, degradando ou mineralizando compostos orgânicos por meio de processos em que os únicos reagentes envolvidos são o fóton e o elétron.

1.1 - Objetivos do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento do processo eletroquímico foto-assistido para o tratamento de efluentes provenientes da indústria produtora de fenol, utilizando-se um reator cilíndrico constituído de anodo comercial de óxidos de metais nobres, conhecidos como DSA®, catodo de tela de titânio e tubo de quartzo, onde é inserida a lâmpada de alta pressão de mercúrio sem a cobertura de vidro, que irradia luz ultravioleta. Serão aplicados e estudados os processos fotolítico, fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico para o tratamento deste efluente. Em todos os experimentos serão realizadas análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para o acompanhamento das variações das concentrações dos principais compostos orgânicos presentes no meio aquoso, além do monitoramento da quantidade

de matéria orgânica existente através de análises de carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO). A técnica analítica de espectrofotometria de UV-Visível também será utilizada para o acompanhamento da intensidade da coloração do efluente durante os ensaios.

Estudos de eletrólises a potenciais constantes serão efetuados em soluções preparadas contendo os principais compostos orgânicos encontrados no efluente fenolado, com o objetivo de possibilitar a verificação das seqüências de reações de degradação destes compostos que foram estudadas e propostas também neste trabalho. Todos estes ensaios serão realizados em um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da marca Autolab, interfaceado a um microcomputador PC.

O desenvolvimento deste trabalho será executado em duas etapas: 1) experimentos de degradação com a aplicação dos quatro processos: fotolítico, fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico, e 2) Seqüências de reações desenvolvidas no processo de degradação eletroquímica.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas algumas informações obtidas na literatura, sobre a digestão biológica para o tratamento de efluentes aquosos contendo compostos orgânicos, e as seqüências de reações envolvidas nos processos eletroquímico, fotocatalítico e fotoeletroquímico.

2.1 – Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos

O processo biológico é o método convencional mais utilizado para o tratamento de efluentes aquosos industriais contendo compostos orgânicos, devido às características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes de efluente [Chiang, *et al*, 1997]. Ele pode ser classificado como aeróbicos, anaeróbicos ou combinado (aeróbio/anaeróbio). O processo aeróbio tem lugar em lagoas aeradas e a digestão pode levar até quatro semanas, dependendo da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) inicial e a desejada. As lagoas têm profundidade típica de 1,5 a 5 metros, em grandes extensões de área. Ao contrário, no processo anaeróbio a relação superfície/volume precisa ser mínima, para retenção de calor. Neste caso, observa-se a formação do gás metano, junto com os ácidos orgânicos [Tebbutt, 1992]. O processo combinado ocorre nas lagoas chamadas facultativas, com superfície aeróbia e fundo anaeróbio.

Entre os tratamentos biológicos, o sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de despejos domésticos e industriais [Sperling, 1997]. O processo consiste na degradação da matéria orgânica através de microorganismos (bactérias, algas, protozoários e fungos) na presença de nutrientes como fósforo (P), enxofre (S) e nitrogênio (N). Nestas

condições, ocorre a quebra e oxidação dos compostos orgânicos, gerando assim, compostos mais simples como água, dióxido de carbono, novos microorganismos e a biomassa, que constitui o lodo resultante do tratamento [Metcalf & Eddy, 1991; Sperling, 1996].

Este lodo resultante deve ser continuamente removido, podendo ser extraído diretamente do reator ou da linha de recirculação. O lodo excedente deve sofrer tratamento adicional, geralmente compreendendo etapas como estabilização, que consiste na remoção da matéria orgânica e desidratação, que consiste na secagem do lodo em leitos ou através de processos mecânicos. O lodo seco pode ser utilizado na fabricação de produtos para adubo, depositados em aterros sanitários, estocados na própria empresa geradora ou pode também ser incinerado em fornos locais [Almeida, *et al*, 1975]. Porém, o processo de incineração pode causar sérios problemas ambientais, como a emissão de poluentes se o processo não for bem controlado [Savall, 1995].

A técnica de tratamento biológico de lodo ativado é utilizada para tratar muitos efluentes aquosos industriais contendo compostos orgânicos, entre eles o fenol e compostos derivados da sua produção.

Fedorov e colaboradores [1998] utilizaram o processo biológico para tratar o efluente de uma indústria produtora de fenol, o qual continha altas concentrações de hidroperóxido de cumeno (HPOC). No efluente também foram encontradas pequenas quantidades de acetofenona, dimetil fenil carbinol (DMPC) e ácido benzóico, e em maior quantidade, o fenol. Após o tratamento, foram detectadas concentrações de fenol e acetofenona ligeiramente maiores que as iniciais, já o DMPC apresentou um acréscimo muito grande. Os únicos compostos que tiveram suas concentrações reduzidas foram o ácido benzóico e o HPOC que foi totalmente eliminado. Os pesquisadores têm uma hipótese de que, o metabolismo biológico do hidroperóxido de cumeno inicia-se com sua conversão para DMPC e, depois, provavelmente para acetofenona e fenol.

Na Figura 2.1 é apresentado um fluxograma típico de um sistema de tratamento biológico de efluentes aquosos industriais fenolados, que é dividido basicamente em quatro etapas, tanque de equalização, tanque de alimentação, reator biológico (tanque de aeração) e o decantador.

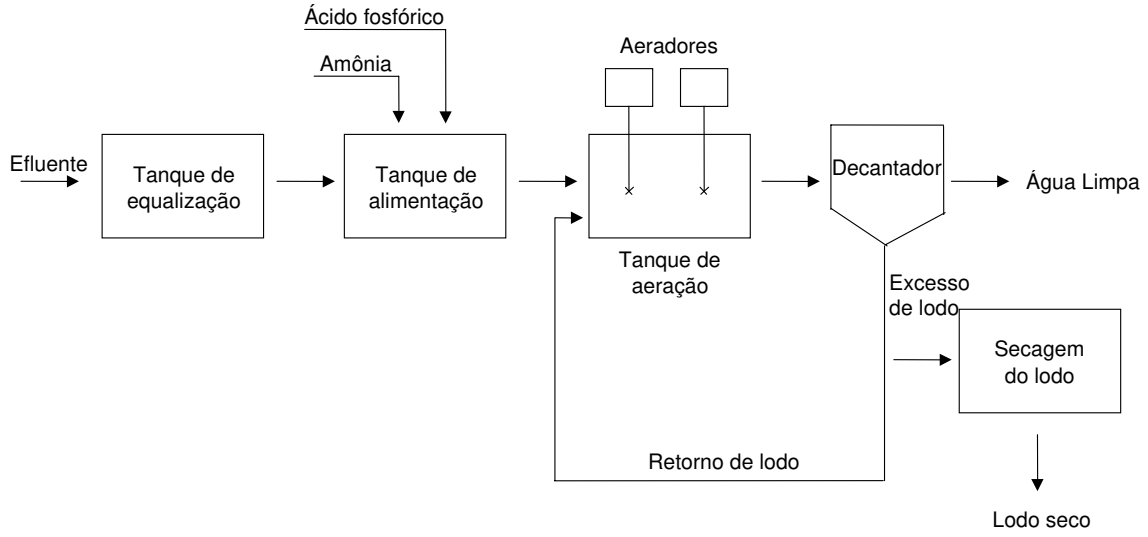


Figura 2.1: Fluxograma do sistema de tratamento biológico de efluentes aquosos industriais.

O sistema inicia-se com a passagem do efluente no tanque de equalização com o objetivo de absorver as variações do mesmo, tornando-o mais homogêneo, com características constantes de pH, concentração e vazão, o que vai representar maior aceitação pelos microorganismos no decorrer do processo.

Em seguida, o efluente passa pelo tanque de alimentação, onde são feitas adições de ácido fosfórico e amônia que são os nutrientes dos microorganismos.

O efluente, saindo do tanque de alimentação, entra no reator biológico contendo um sistema de aeração mecânico que tem como objetivos fornecer oxigênio necessário à vida dos microorganismos e provocar agitação e homogeneização suficiente para que se tenha o contato entre o meio vivente, os elementos contaminantes e o oxigênio que é introduzido. Neste reator os microorganismos estabilizam aerobicamente a matéria orgânica e todo o conjunto passa para o decantador.

A decantação consiste em se dar tempo para que o material sólido em suspensão no líquido se deposite no fundo do recipiente, formando o lodo. Parte do lodo depositado retorna ao tanque de aeração (por isso a designação de “lodo ativado”) e a outra parte passa por um processo

de secagem através de um leito de secagem ou filtro prensa. O lodo seco é acumulado em um reservatório e em seguida levado para ser incinerado. A água limpa sai do decantador diretamente para o rio.

Apesar de ser muito utilizado, o processo de tratamento biológico apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de se adicionar nutrientes ao meio aquoso, de se ter uma grande área física para atender a demanda de tratamento, da exigência de cuidados constantes com relação a vazão e concentração do efluente, pois variações bruscas podem levar a um acidente muito comum que é a morte do substrato bacteriológico, além do tempo de retenção necessário para promover a decomposição da matéria orgânica ser muito longo [Nogueira e Jardim, 1998].

Neste sentido, as tecnologias de tratamentos eletroquímico e fotocatalítico podem oferecer meios eficientes e versáteis no controle da poluição aquosa, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos em que os únicos reagentes envolvidos são o elétron e o fóton, não havendo a exigência da adição de quaisquer reagentes químicos ou digestão por microorganismos e nem da geração de lodos.

2.2 – Processo Eletroquímico

A eletroquímica é uma técnica que oferece opções viáveis para eliminar compostos tóxicos contidos em efluentes aquosos. É utilizada, mostrando-se bastante eficiente, na recuperação de metais pesados por meio de reações de redução catódica, além da oxidação de diversos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais [Savall, 1995].

Esta técnica apresenta-se como um "processo limpo", ou seja, sem geração de lodos, onde o principal reagente é o elétron. É um método aplicado para o tratamento de efluentes por ser versátil, seguro e ter um custo efetivo, facilidade de automação, compatibilidade ambiental, [Jüttner, *et a*l, 2000; De Angelis, *et al*, 1998].

A oxidação eletroquímica consiste na eletrólise do efluente, onde ocorre a transferência de elétrons entre o composto poluente e o eletrodo, e através desta transferência ocorrem reações do tipo redox que transformam o poluente em produtos menos letais à saúde e pouco agressivos ao meio ambiente [Ferreira, 1996]. A oxidação pode ocorrer através da eletrogeração de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio; ou através da oxidação sobre uma superfície catalítica [Alverez-Gallegos, 1999].

Nos últimos 30 anos, o processo eletroquímico tem sofrido um grande avanço e tem mostrado uma boa alternativa para a eliminação de compostos orgânicos tóxicos contidos em vários tipos de efluentes aquosos. Poluentes orgânicos recalcitrantes, como EDTA e lignina, presentes em efluentes industriais, foram tratados por oxidação eletroquímica mostrando-se bastante eficiente na remoção da cor e da demanda química de oxigênio [Chiang, *et al*, 1997]. Vários outros estudos foram desenvolvidos na oxidação de compostos orgânicos como o formaldeído, nitrobenzeno, ciclohexanol, entre outros [Motheo, *et* al, 2000; Ten Kortennar, *et al*, 2001; Naumczyk, *et al*; 1996; Sistiaga, *et al*, 1998; Kötz, *et al*, 1991]. Estudos da degradação de fenol também se destacam por esse composto ser bastante tóxico e estar presente em uma variedade de efluentes industriais, além de servir como modelo para estudos na degradação de compostos afins, pois apresenta uma estrutura semelhante a uma série de outros compostos orgânicos [Trillas, *et al*, 1992].

Muitos pesquisadores realizaram estudos com a aplicação do processo eletroquímico para a degradação de fenol, com a utilização de diferentes tipos de materiais de eletrodo, como a platina, grafite, dióxido de chumbo [Chettiar e Watkinson, 1983; Comninellis e Pulgarin, 1991; Comninellis, 1992; Boudenne, *et al*, 1998; Iniesta, *et al*, 2002]. Em alguns destes estudos, foram apresentados mecanismos de oxidação eletroquímica deste composto orgânico, que se transforma em benzoquinona e hidroquinona, os quais são os principais intermediários aromáticos e podem oxidar-se a ácidos alifáticos, como o ácido oxálico, maleico, entre outros, e possivelmente até sua completa mineralização [Gattrell e Kirk, 1990; Comninellis e Pulgarin, 1991].

Outros materiais de eletrodos foram estudados por pesquisadores para a degradação eletroquímica de compostos orgânicos, principalmente tendo como base o titânio revestido com

misturas de óxidos metálicos, como os dióxidos de rutênio, estanho, chumbo [Stuck, *et al*, 1991; Lipp e Pletcher, 1997; Comninellis e Pulgarin, 1993; Comninellis e Nerini, 1995].

Portanto, o material do eletrodo é de fundamental importância no desenvolvimento e na aplicação dos processos eletroquímicos para o tratamento dos poluentes presentes em meios aquosos [Simond, *et a*l, 1997].

Atualmente têm sido utilizados, para a oxidação de compostos orgânicos, os eletrodos de titânio metálico, revestidos com óxidos de metais nobres. Eles são conhecidos mundialmente como Anodos Dimesionalmente Estáveis – ADE (DSA®-Dimensionally Stable Anodes), e foram inventados por Henry Beer em 1964 e patenteados em 1965. Esses eletrodos são preparados a partir da decomposição térmica de precursores contendo íons de metais nobres desejáveis na composição final do revestimento. As patentes dos eletrodos DSA® foram adquiridas pelos irmãos Vittorio e Oronzio De Nora, que reconheceram a importância do invento e investiram na sua industrialização. Em 1968, foram desenvolvidas células eletrolíticas industriais em escala piloto voltadas para a indústria de produção de cloro e soda, utilizando esses eletrodos. Ainda hoje, essa é a principal aplicação dos eletrodos DSA® e onde alcançou sucesso extraordinário, principalmente pela sua versatilidade [Trasatti, 2000].

A característica dos eletrodos do tipo DSA® é a presença de metais nobres, principalmente rutênio e irídio, suportado na superfície de titânio (Ti). Além desses metais, podem ser encontradas combinações de TiO_2, IrO_2, RuO_2 e Ta_2O_5 [Trasatti, 2000].

Antigamente, o principal eletrodo utilizado na indústria de álcalis era de grafite maciço, mas estes eletrodos sofriam desgastes intensos ao serem usados como anodo, além de necessitarem de grandes distâncias entre o anodo/catodo, aumentando assim, a queda ôhmica. Essa distância era necessária para permitir a saída dos gases e não haver o bloqueio na superfície de reação [Trasatti, 2000].

Com o surgimento dos eletrodos do tipo DSA®, novas formas de eletrodos puderam ser confeccionadas, como telas e grades, permitindo assim, a redução nas distâncias entre o

anodo/catodo e como conseqüência, houve uma diminuição na queda ôhmica do sistema implicando em um menor consumo de energia elétrica. Neste tipo de indústria, essa diminuição na diferença de potencial entre os eletrodos representa uma grande economia. Além disso, a vida útil desses eletrodos aumentou devido a estabilidade dos óxidos metálicos. No caso da produção de cloro, a vida útil desses eletrodos pode ser superior a dez anos. Todos estes fatos descritos tornaram os eletrodos do tipo DSA® um sucesso do ponto de vista industrial. Na parte acadêmica, os eletrodos DSA® representam um atrativo, no que se refere ao desenvolvimento e na aplicação de processos anódicos como o tratamento eletroquímico de efluentes [Trasatti, 2000].

A oxidação anódica de compostos orgânicos, utilizando-se o DSA®, está vinculada à formação do radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) a partir da descarga da água [Correa-Lozano, *et al*, 1997].

Fóti e colaboradores [1997], Comninellis e De Batisti [1996], Savall, [1995], Simond e colaboradores [1997], apresentaram uma proposta de mecanismo de oxidação de compostos orgânicos sobre o anodo de óxido metálico com evolução simultânea de oxigênio. Durante a descarga da água ocorre a formação de radicais hidroxilas que ficam adsorvidos na superfície do anodo (representado por MO_x), tanto em meio ácido (equação 2.2.1) como em meio alcalino (equação 2.2.2).

Meio ácido $$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(^{\bullet}OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (2.2.1)$$

Meio alcalino $$MO_x + (OH)^-_{aq} \rightarrow MO_x(^{\bullet}OH)_{ads} + e^- \quad (2.2.2)$$

Na seqüência, o processo de descarga anódica da água continua, com a evolução de oxigênio, como mostra a equação 2.2.3.

$$MO_x(^{\bullet}OH)_{ads} \rightarrow MO_x + H^+ + e^- + \tfrac{1}{2} O_2 \quad (2.2.3)$$

Porém, na presença do composto orgânico, o radical hidroxila adsorvido fisicamente pode promover a mineralização do composto orgânico (R), conforme a equação 2.2.4, onde *m* e *n* dependem da composição do orgânico a ser oxidado.

$$MO_x(^{\bullet}OH)_{ads} + R \rightarrow MO_x + m\,CO_2 + n\,H_2O + H^+ + e^- \quad (2.2.4)$$

Ou então, o radical hidroxila dá origem ao chamado superóxido ou óxido superior, representado por MO_{x+1}, como mostra a equação 2.2.5.

$$MO_x(^{\bullet}OH)_{ads} \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad (2.2.5)$$

Na ausência do composto orgânico, este superóxido também se decompõe liberando oxigênio, conforme a equação 2.2.6.

$$MO_{x+1} \rightarrow MO_x + \tfrac{1}{2}\,O_2 \quad (2.2.6)$$

Mas, na presença do composto orgânico R, o MO_{x+1} promove a reação de oxidação deste composto, conforme a equação 2.2.7.

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \quad (2.2.7)$$

Existe uma competição entre a reação de oxidação de orgânicos (2.2.7) e a de evolução de oxigênio (2.2.6) [Simond, *et al*, 1997].

2.3 - Processo Fotocatalítico

A fotocatálise heterogênea é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada "ban gap". Com o elétron (e^-) promovido para a banda de condução e com a lacuna gerada na banda de valência (h^+), criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes presentes em efluentes industriais. O processo fotocatalítico tem início com a absorção de fótons por uma espécie semicondutora, gerando os

pares elétron / lacuna (e^-/h^+). A energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do "band gap" do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação).

O semicondutor mais utilizado na degradação dos compostos orgânicos é o dióxido de titânio em pó na forma anatase, devido a várias propriedades interessantes como: possibilidade de ativação por luz solar, ser estável fotocataliticamente, apresentar insolubilidade em água, ser estável quimicamente numa ampla faixa de pH, possibilitar ser imobilizado em sólidos, apresentar baixo custo e ausência de toxicidade. Devido a estas características, o dióxido de titânio tornou-se o semicondutor mais utilizado na degradação de compostos orgânicos [Linsebigler, *et al.*, 1995; Hoffmann, *et al.*, 1995; Mills e Hunte, 1997; Ziolli & Jardim, 1998; Herrmann, 1999].

2.3.1 – Mecanismo geral das reações envolvidas no processo fotocatalítico

Embora diversos estudos têm sido feitos sobre o mecanismo de reação envolvidos neste processo, para a fotodegradação de compostos orgânicos, ele ainda é obscuro. Existe uma controvérsia com relação a identificação da espécie iniciadora do processo de oxidação, ou seja, se a etapa inicial ocorre através da lacuna fotogerada (h^+) ou se é via radical hidroxila ($^\bullet OH$).

Ziolli e Jardim [1998] apresentam o mecanismo geral para a fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 como semicondutor. O mecanismo é dividido em etapas e será descrito nas equações 2.3.1 a 2.3.7.

A) Excitação do semicondutor

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV} \qquad (2.3.1)$$

B) Adsorção na partícula do catalisador (TiO_2)

$$Ti^{IV} + H_2O \rightarrow Ti^{IV}\text{-}H_2O \qquad (2.3.2)$$

$$Ti^{IV} + R \rightarrow Ti^{IV}R_{(ads)} \quad (2.3.3)$$

Onde: R = Substrato

C) Manutenção das cargas

As lacunas (h^+) fotogeradas podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxilas adsorvidos na superfície do óxido para produzirem radicais hidroxilas. E os elétrons fotogerados podem interagir com Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III}.

$$Ti^{IV}\text{-}H_2O + h^+_{BV} \rightarrow Ti^{IV}(^{\bullet}OH) + H^+ \quad (2.3.4)$$

$$Ti^{IV}\text{-}^{\bullet}OH + e^-_{BC} \rightarrow Ti^{III}\text{-}OH \quad (2.3.5)$$

$$Ti^{IV} + e^-_{BC} \rightarrow Ti^{III} \quad (2.3.6)$$

D) Recombinação das cargas

A recombinação dos pares elétron / lacuna fotogerada é um fator limitante do processo. Esta reação compete com a oxidação dos substratos, tornando inativa a fotocatálise.

$$e^-_{BC} + h^+_{BV} \rightarrow E_{(térmica)} \quad (2.3.7)$$

O processo de oxidação de um composto poluente pode-se dar de maneira direta ou indireta. Por via direta dá-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico, conforme equação 2.3.8.

Oxidação direta

$$R + h^+_{BV} \rightarrow R_1 \quad (2.3.8)$$

Onde R é um substrato orgânico e R_1, a sua forma oxidada.

O processo de oxidação, via indireta, inicia-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semicondutor, produzindo o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) que vai oxidar a matéria orgânica [Choi e Hoffmann, 1997; Hoffmann *et al.*, 1995; Linsebigler *et al.*, 1995; Ziolli e Jardim 1998], de acordo com as equações 2.3.9 e 2.3.10.

Oxidação Indireta por meio do radical $^{\bullet}OH$

$$Ti^{IV}(^{\bullet}OH) + R \rightarrow R_1 \qquad (2.3.9)$$

$$Ti^{IV}(^{\bullet}OH) + R_{ads} \rightarrow Ti^{IV} + R_{1ads} \qquad (2.3.10)$$

Onde R é um substrato e R_1 é o substrato oxidado

Apesar do mecanismo indireto ser a mais aceita entre os pesquisadores, ainda há controvérsias com relação a origem dos radicais hidroxilas. Pellizzetti e Minero [1999] e Anpo *et al*, citado por Ziolli e Jardim [1998], sugeriram que a espécie $^{\bullet}OH$ é formada também via elétrons e oxigênio, como pode ser observado na equação 2.3.11 a 2.3.15. É proposto que moléculas de oxigênio dissolvido atuam como seqüestrados de elétrons para formar íons superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), que podem gerar o peróxido de hidrogênio, que por sua vez, pode dissociar-se em radicais hidroxilas.

Produção de radicais $^{\bullet}OH$ via O_2

$$Ti^{IV} + e^-_{BC} + O_2 \rightarrow Ti^{IV}\text{-}O_2^{\bullet-} \qquad (2.3.11)$$

$$Ti^{IV}\text{-}O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Ti^{IV}\text{-}HO_2^{\bullet} \qquad (2.3.12)$$

$$Ti^{IV}\text{-}HO_2^{\bullet} + Ti^{IV}\text{-}HO_2^{\bullet} \rightarrow Ti^{IV}\text{-}H_2O_2 + O_2 \text{ ou} \qquad (2.3.13)$$

$$Ti^{IV}\text{-}O_2^{\bullet -} + Ti^{IV}\text{-}HO_2^{\bullet} \rightarrow Ti^{IV}\text{-}HO_2^{-} + O_2 \quad (2.3.14)$$

$$Ti^{IV}\text{-}HO_2^{-} + H^{+} \rightarrow Ti^{IV}\text{-}H_2O_2 \quad (2.3.15)$$

O peróxido de hidrogênio pode reduzir-se diretamente pelos elétrons da banda de condução ou indiretamente via íon radical superóxido, conforme as equações 2.3.16 e 2.3.17, respectivamente.

$$H_2O_2 + e^{-}_{BC} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} \quad (2.3.16)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} + O_2 \quad (2.3.17)$$

O peróxido de hidrogênio pode apresentar efeito desfavorável no meio, pois pode reagir com a lacuna fotogerada (h^{+}), competindo assim, com a oxidação da água para a formação do radical hidroxila (${}^{\bullet}OH$) ou com o substrato orgânico [Ziolli e Jardim, 1998].

As possibilidades dos mecanismos de reações envolvidas no processo fotocatalítico, utilizando-se o dióxido de titânio como semicondutor, são diversas, mas existem alguns que são aceitáveis e de comum acordo por parte dos pesquisadores. Entre as reações estão a de excitação da espécie semicondutora e a formação dos pares e^{-}_{BC} / h^{+}_{BV}, o processo de recombinação entre elas e a adsorção de oxigênio, água e espécies orgânicas na superfície do semicondutor.

O processo fotocatalítico tem sido considerado como uma tecnologia bastante promissora, tendo aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água, e remediação de efluentes [Serpone, 1994; Hoffmann, *et al*, 1995]. No entanto, a aplicação desta tecnologia ainda esbarra em alguns fatores limitantes como: a reação de recombinação do par elétron/lacuna tornando inativa a fotocatálise, e na dificuldade em separar o semicondutor após o tratamento [Nasr, *et al*, 1997].

Considerando estes aspectos, vários estudos foram realizados com o objetivo de se imobilizar o semicondutor em uma superfície metálica, de forma que fosse eliminado o problema

da separação das fases sólida e líquida após o tratamento da solução aquosa contendo os compostos orgânicos. A este material imobilizado dá-se o nome de Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) (Dimensionally Stable Anodes – DSA®), que possuem revestimentos como RuO_2, TiO_2, IrO_2, Ta_2O_5, ou composições destes [Simond, *et al*., 1997; Comninellis e Pulgarin 1994; Comninellis e De Battisti 1996; Simond e Comninellis 1997].

2.4 – Processo Fotoeletroquímico

O processo fotoeletroquímico consiste na combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, ou seja, a aplicação de uma densidade de corrente ou potencial juntamente com a iluminação de uma superfície semicondutora. Esta tecnologia tem sido estudada por alguns pesquisadores na degradação de poluentes orgânicos, utilizando-se os eletrodos do tipo ADE [Pelegrini, *et al*, 1999, 2000 e 2001; Bertazzoli e Pelegrini, 2002]. Na fotoeletrólise, os únicos reagentes envolvidos são o fóton e o elétron e tem-se revelado bastante eficiente na geração de radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$), os quais oxidam compostos orgânicos presentes nos efluentes aquosos [Pelegrini, *et al*, 1999]. Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos tratamentos convencionais, pois não requer a adição de produtos químicos, não há geração de lodo e nem subprodutos tóxicos, além de promover a despoluição em curto espaço de tempo.

Em 1999, Pelegrini e colaboradores realizaram um estudo para investigar a eficiência do processo fotoeletroquímico na degradação do corante reativo Blue 19, utilizando o eletrodo de trabalho de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, uma tela de titânio como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. O ensaio foi conduzido com o auxílio de um potenciostato E.G.&PAR, modelo 273-A. Foi utilizado um reator de vidro, onde a solução contendo o corante foi tratada. Dentro deste reator foi inserida uma lâmpada de média pressão de mercúrio de 250 W, juntamente com um tubo de quartzo. Os autores observaram que o processo foi bastante eficiente, atingindo valores maiores que 95 % na remoção da cor e aproximadamente 52 % na redução de carbono orgânico total, após duas horas de tratamento.

Soluções contendo lignina também foram estudadas com a aplicação do processo eletroquímico assistido fotocataliticamente. Pelegrini e colaboradores [2000], utilizaram três diferentes tipos de eletrodos do tipo DSA®, um deles de composição binária, $Ti/Ru_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ e dois com composições ternárias, $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,2}Ti_{0,7}O_2$ e $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,6}Ti_{0,3}O_2$. O sistema continha um anodo, um catodo de tela de titânio e uma lâmpada de alta pressão de mercúrio de 250 W que iluminava pela parte externa, o reator de quartzo. Uma solução de lignina de 200 mg L^{-1} foi preparada e tratada durante o período de seis horas com aplicação constante de potencial e iluminação da superfície do anodo. O processo fotoeletroquímico mostrou-se mais eficiente ao utilizar o eletrodo $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,6}Ti_{0,3}O_2$, chegando a 70 % na remoção da cor e 51 % na redução de carbono orgânico total. Os autores observaram que a introdução de um segundo semicondutor (SnO_2), faz com que haja diminuição no processo de combinação de cargas (e^-/h^+), favorecendo assim, a formação de radicais hidroxilas, os quais irão reagir com as moléculas do composto orgânico, podendo resultar na sua completa mineralização.

Outros estudos foram realizados com a utilização do processo fotoeletroquímico. Bertazzoli e Pelegrini [2002], mostraram a eficiência desta tecnologia ao tratar efluentes que apresentam colorações intensas, como a de uma indústria papeleira e têxtil, e a de chorume de lixo doméstico. Os efluentes foram tratados em um reator composto de dois compartimentos, com capacidade total para 20 litros. Em um dos compartimentos está presente o conjunto anodo/catodo e dentro deste, foi colocado um tubo de quartzo com a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W. O material do catodo foi uma tela de titânio e do anodo foi o titânio revestido com óxidos de metais nobres, na proporção $70TiO_2/30RuO_2$, fornecido pela De Nora do Brasil. Todos experimentos foram realizados aplicando-se uma corrente constante de 26,5 mA cm^{-2}.

No tratamento do efluente da indústria de papel e celulose, após quatro horas de ensaio, atingiu-se uma redução de 70 % da cor inicial, além da redução de carbono orgânico total e de fenóis totais de aproximadamente, 35 % e 80 %, respectivamente. Quanto ao efluente da indústria têxtil, após 50 minutos de tratamento, os pesquisadores observaram que a coloração do corante atingiu valores de absorbância abaixo dos padrões exigidos para descarte, e a redução do valor inicial do carbono orgânico total foi de 25 %. Portanto, neste caso, eles sugerem que este processo seja usado como etapa posterior ao tratamento biológico, para a remoção de cor. Já com

o chorume de lixo doméstico, foi observada uma redução de 75 % da cor inicial e 20 % da matéria orgânica, após cinco horas de processamento. Foi detectado também o desaparecimento do odor característico do chorume, a partir da terceira hora de tratamento.

No estudo realizado por Pelegrini e colaboradores [2001], uma solução de fenol na concentração de 50 mg L^{-1} foi tratada por fotoeletrólise, utilizando o eletrodo de titânio revestido com óxidos ($70TiO_2/30RuO_2$), lâmpada de alta pressão de mercúrio de 125 W de potência e densidade de corrente de 20 mA cm^{-2}. Após noventa minutos de processamento, foi observado um decaimento na sua concentração, atingindo um valor de 85 % de redução, resultando em 70 % de redução na demanda química de oxigênio.

Com os resultados obtidos nos experimentos acima mencionados, os pesquisadores concluem que o processo fotoeletroquímico apresentou boa performance para tratar soluções com forte coloração e apresenta-se como uma técnica com real possibilidade de aplicação em grande escala.

Os mecanismos das reações envolvidas no processo de oxidação fotoeletroquímico de compostos orgânicos utilizando os DSA® são diversos. Na Figura 2.2 tem-se um esquema geral das possíveis reações apresentadas em duas etapas, (A) e (B) como descrito na literatura [Simond, *et al*, 1997; Comninellis e De Batisti, 1996; Simond e Comninellis, 1997; Foti, *et al*, 1997; Ziolli e Jardim, 1998; Nogueira e Jardim, 1998; Hermann, 1999]. Em (A) formam-se os radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) na superfície do eletrodo (MO_x) e em (B) ocorre a oxidação dos compostos orgânicos (R).

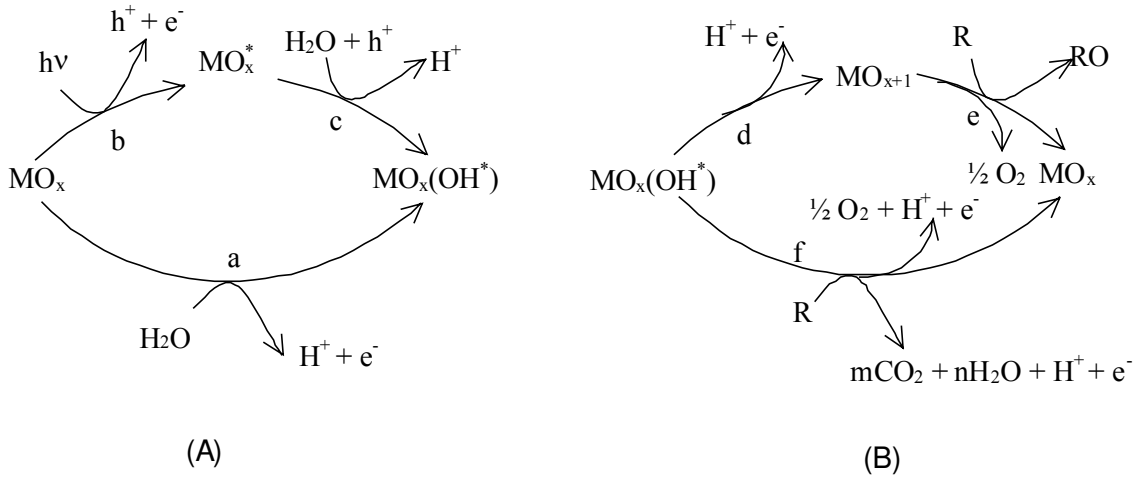


Figura 2.2: Representação esquemática dos mecanismos de oxidação sobre o DSA®, (A) formação dos radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) na superfície do eletrodo; (B) oxidação dos compostos orgânicos.

Eletroquimicamente (a) ocorre a descarga da água, de acordo com a equação 2.2.1.

Paralelamente, pelo processo fotocatalítico, a incidência de radiação UV sobre o anodo (MO_x) com energia hν, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, propiciando a separação de cargas conforme reação (b) e dando origem a uma superfície ativada ($MO_x^{\bullet}$).

$$MO_x \rightarrow MO_x^{\bullet} + h^+ + e^- \qquad (b)$$

Onde h^+ representa a lacuna fotogerada que reage com água formando íons H^+ e radicais $^{\bullet}OH$ que também permanecem adsorvidas na superfície do eletrodo (c).

$$MO_x^{\bullet} + H_2O + h^+ \rightarrow MO_x(^{\bullet}OH) + H^+ \qquad (c)$$

Na etapa (B) ocorre a oxidação dos compostos orgânicos (R). As reações envolvidas estão apresentadas no item 2.2, das equações 2.2.3 a 2.2.7.

A combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico possibilita a geração de mais radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo, como pode ser observado no mecanismo apresentado anteriormente. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinergético, onde as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais [Pelegrini, *et al*, 2001].

De acordo com Bertazzolli e Pelegrini [2002], o emprego da combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, conjugado ao biológico, pode contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes presentes nos efluentes aquosos, além da remoção da cor em efluentes provenientes da indústria têxtil.

Portanto, o processo fotoeletroquímico para o tratamento de poluentes químicos representa uma nova concepção em tratamento de rejeitos aquosos. Em estudos efetuados por pesquisadores citados, esta tecnologia mostra-se também suficiente para tratar soluções que contenham compostos orgânicos recalcitrantes.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

O estudo e o desenvolvimento dos processos de fotólise, fotocatálise, eletrólise e fotoeletrólise para o tratamento de efluentes derivados da indústria produtora de fenol foi realizado em duas etapas. Na primeira foi construído um reator fotoeletroquímico em escala de bancada, utilizando-se o anodo dimensionalmente estável, conhecido como DSA® (Dimensionally Stable Anode). Nesta fase, foram avaliadas as densidades de correntes e as potências das lâmpadas de alta pressão de mercúrio aplicadas. Houve o acompanhamento das variações das concentrações dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente, e o monitoramento das concentrações da demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e intensidade da coloração do efluente. Na segunda etapa foram realizados ensaios de eletrólises a potenciais constantes com os compostos orgânicos, com o objetivo de confirmar as possíveis rotas de degradação propostas. Nestes ensaios foi utilizado o mesmo tipo de material de eletrodo, o DSA® comercial.

3.1 – Reator Fotoeletroquímico

3.1.1 - Material e método

Foi construído um reator fotoeletroquímico de vidro na forma cilíndrica, com capacidade para 1.200 mL. Como anodo utilizou-se o DSA® comercial de titânio revestido com a composição de óxidos 70 TiO_2 / 30 RuO_2, fornecido pela De Nora do Brasil Ltda, na forma

cilíndrica com área de 170 cm^2. Como catodo foi utilizada uma tela cilíndrica de titânio metálica, a qual foi fixada dentro do anodo a uma distância de 3,0 mm, por meio de anel de PVC de 2,0 mm de espessura. Dentro do catodo foi colocado um tubo de quartzo, e dentro deste, a lâmpada com radiação UV.

Na Figura 3.1 é apresentada a unidade experimental de bancada para o tratamento do efluente real fenolado. A unidade é composta por três sistemas, a de agitação mecânica (1) que tem o objetivo de refinar a emulsão, fazendo com que a mesma retorne ao sistema, o reator fotoeletroquímico (2) e o sistema de recirculação do efluente (3).

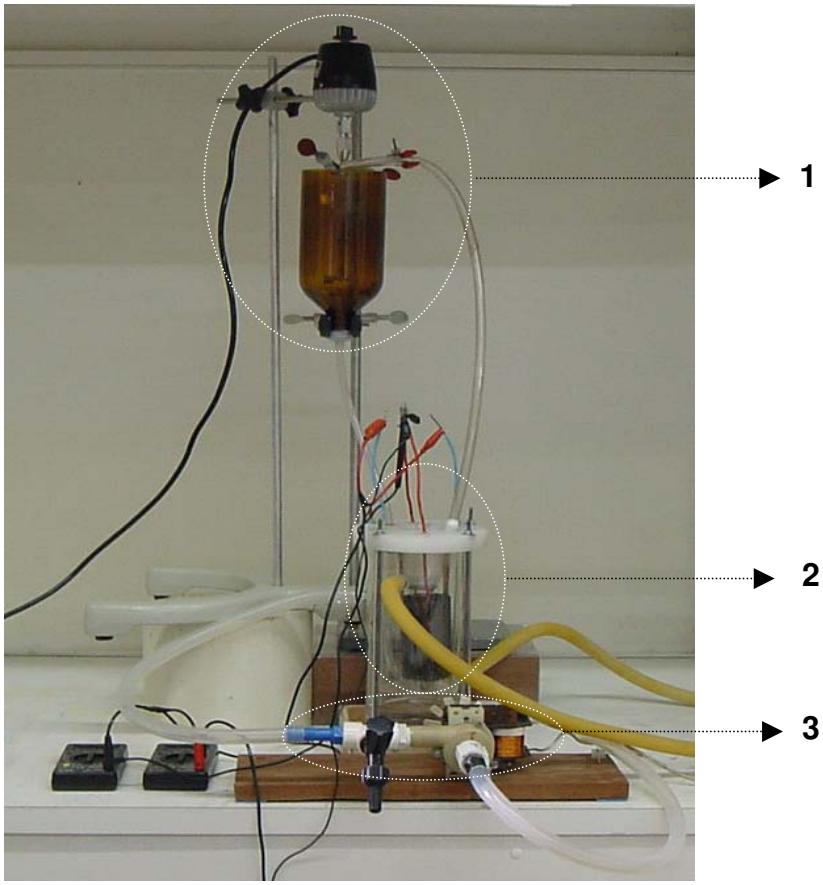


Figura 3.1 – Unidade experimental de bancada: 1) sistema de agitação mecânica, 2) reator fotoeletroquímico, 3) sistema de recirculação do efluente.

Na Figura 3.2 pode-se verificar detalhes do reator com sua representação esquemática. O sistema é composto de reservatório de água para o sistema de refrigeração (1), com entrada inferior e saída superior de água corrente, do anodo DSA® (2), catodo de tela de titânio (3) e o tubo de quartzo (4), onde é inserida a lâmpada UV.

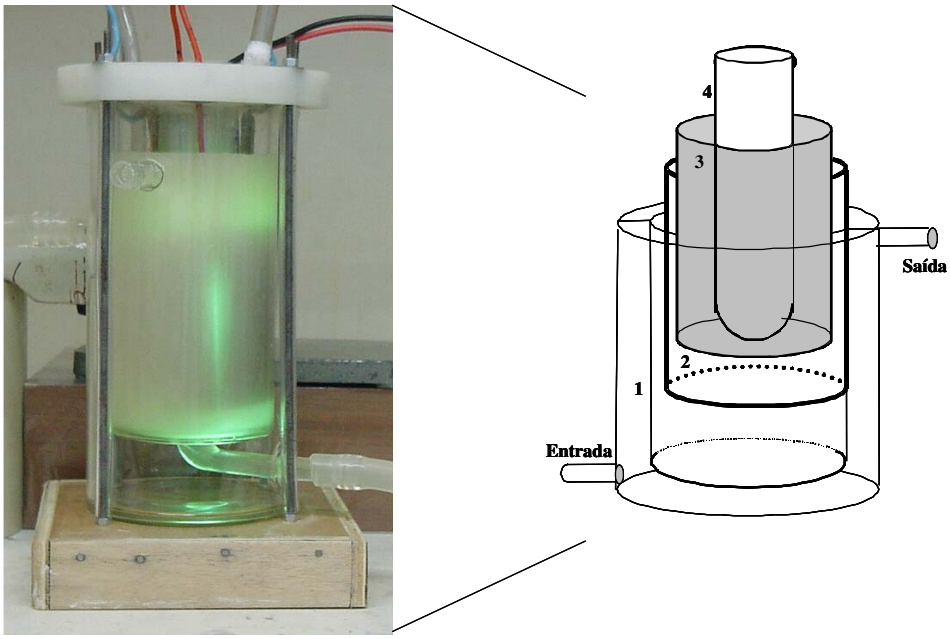


Figura 3.2 – Reator fotoeletroquímico, 1) sistema de refrigeração, 2) anodo DSA® com 170 cm^2 , 3) catodo de tela de Ti, 4) tubo de quartzo.

Os eletrodos podem ser vistos detalhadamente na Figura 3.3. Nesta Figura, tem-se o catodo de tela de titânio (1) e o anodo DSA® (2).

1 **2**

Figura 3.3 – Eletrodos. 1) Catodo de tela de titânio e 2) Anodo DSA®.

No reator foram utilizados quatro processos diferentes para tratar soluções do efluente real fenolado. Todos os experimentos foram realizados por um período de cinco horas, com um volume de 1 litro de solução para cada ensaio. A descrição de cada um dos processos e suas condições de trabalho são explicadas a seguir:

1. Eletrólise:

Neste processo foram aplicadas cinco diferentes densidades de corrente no sistema, no intervalo de 10 a 100 mA cm^{-2}. Estes ensaios foram realizados utilizando-se fontes de tensão / corrente estabilizada modelo TCA 15-10XR1A da marca Tectrol para densidades de corrente até 50 mA cm^{-2} e modelo FDR / TS100 / 18 da marca Faraday para densidades de corrente maiores que 50 mA cm^{-2}.

2. Fotólise:

Consiste no tratamento da solução aquosa apenas com o uso da lâmpada de alta pressão de mercúrio sem a cobertura de vidro, com radiação ultravioleta. Neste estudo foram utilizadas duas lâmpadas da marca Philips, denominadas 01 e 02, que serão descritas no item 3.1.2 deste capítulo.

3. Fotocatálise:

Neste processo a superfície do eletrodo recebe irradiação de luz ultravioleta por meio da lâmpada de alta pressão de mercúrio. Juntamente, é provocado um curto circuito no sistema de eletrodos para possibilitar o escoamento dos elétrons, pois o material do anodo (DSA®) sozinho é pouco foto-ativo. A lâmpada utilizada neste experimento foi a de número 02.

4. Fotoeletrólise:

Consiste no tratamento do efluente com a combinação de duas técnicas, a eletrólise com a fotocatálise. Após a otimização do reator em relação às variáveis: lâmpada de alta pressão de mercúrio e densidade de corrente aplicada, o efluente real foi tratado por este processo fotoeletroquímico. Utilizou-se a lâmpada 02 e foi aplicada densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}.

Todos os ensaios efetuados no reator foram caracterizados por meio de técnicas analíticas como carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), demanda química de oxigênio (DQO) e espectrofotometria de UV-Visível, para possibilitar a análise da eficiência de cada processo aplicado no tratamento do efluente fenolado. Durante os experimentos houve também o monitoramento dos valores de pH e condutividade do meio. Amostras com volume de 5 mL foram retiradas em tempos pré-determinados durante os ensaios e analisadas pelas técnicas citadas.

3.1.1.1 - Carbono Orgânico Total (COT)

Nesta análise mede-se o carbono organicamente ligado. O teste consiste em injetar uma quantidade conhecida de amostra num forno de alta temperatura com atmosfera altamente oxidante. O carbono orgânico é oxidado para CO_2, cuja quantidade é medida através de um analisador infravermelho. A redução deste valor está relacionada à fração dos compostos orgânicos que foram mineralizados. O equipamento utilizado foi o TOC-5000 APC da marca Shimadzu, a uma temperatura de combustão de 680^{o}C. O resultado é expresso em mg L^{-1}.

Nesta técnica analítica, as amostras coletadas do efluente foram diluídas na proporção 1:25, possibilitando que as medidas das concentrações entrassem no intervalo de valores mínimo e máximo, da curva de calibração construída no equipamento.

3.1.1.2 – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência permite a separação e a quantificação de grande variedade de compostos presentes em vários tipos de amostra, em poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade [Collins e Braga, 1988]. Utilizou-se esta técnica para identificar e quantificar os produtos de transformação dos principais compostos orgânicos presentes no efluente real fenolado durante os processos de tratamentos fotolítico, fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico. O aparelho utilizado foi o HPLC da Shimadzu, modelo Class-vp, com detector de UV/Visível.

A eluição, ou seja, a maneira como ocorre o desenvolvimento da amostra no sistema cromatográfico pode ser de dois tipos, o isocrático, onde a força cromatográfica permanece constante durante toda a separação, e o gradiente, onde esta força altera-se durante a separação. Em 2000, Carneiro e Favero auxiliaram no desenvolvimento do método isocrático para monitorar a variação da concentração dos compostos [fenol, hidroquinona, benzoquinona, hidroperóxido de cumeno (HPOC), dimetil fenil carbinol (DMPC) e acetofenona] encontrados no efluente, durante os experimentos. As fases móveis utilizadas foram misturas de acetonitrila / água / ácido acético, na proporção de 70% A / 30% B, sendo o eluente A uma mistura de acetonitrila / água / ácido

acético (15/85/4) e o eluente B (90/10/4). Bombas de alta pressão foram utilizadas com a finalidade de manter fluxo constante e reprodutível de fase móvel para a coluna com uma vazão de 1 mL min^{-1}. A coluna usada foi uma CLC-ODM (M) da Shimadzu com diâmetro interno de 4,6 mm, 25 cm de comprimento e tamanho de partícula de 5 μm. O comprimento de onda para se fazer a detecção no UV foi de 270 nm. Ao injetar a amostra do efluente no cromatógrafo, utilizou-se um filtro 0,45 μm que foi acoplado a seringa.

Todos os reagentes utilizados nesta técnica analítica foram de grau analítico. No eluente, a acetonitirila é de grau cromatográfico, da marca Tedia Brazil e o ácido acético da marca Merck. Já os padrões usados para a construção da curva de calibração dos compostos orgânicos no cromatógrafo são da marca Sigma-Aldrich, todos com alto grau de pureza, próprios para cromatografia.

3.1.1.3 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Esta técnica fornece uma estimativa do teor de matéria orgânica na solução. A matéria orgânica é oxidada por Cr(VI) em meio ácido (H_2SO_4), que por sua vez reduz-se para Cr(III). O oxidante usado é o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) na presença de um catalisador de sulfato de prata (Ag_2SO_4) para favorecer a oxidação de alguns compostos orgânicos como os ácidos alifáticos. O resultado é expresso mediante concentração em massa de oxigênio consumida na oxidação da matéria orgânica. Para efetuar as análises, foi utilizado um sistema compacto de micro análise da HACH, composto de um reator compacto com capacidade de digestão para 25 amostras simultaneamente em um período de 2 horas a uma temperatura de 150ºC, e um espectrômetro modelo DR/2010 com o uso do programa 435 para se fazer a leitura da DQO em mg L^{-1}.

Todas as determinações desta técnica foram efetuadas com as amostras do efluente coletadas nos tempos pré-determinados, durante o seu tratamento em todos os processos utilizados. Estas amostras foram diluídas quatro vezes para que fosse possível fazer a leitura da sua concentração no equipamento, já que o mesmo apresenta limite máximo de 1.500 mg L^{-1}.

3.1.1.4 - Espectrofotometria - UV-Visível

Esta análise tem a finalidade de acompanhar o perfil da curva de absorbância na região do visível para verificar o comportamento da coloração do efluente durante os ensaios. Para as análises na região do visível o efluente não foi diluído, pois o objetivo foi verificar o comportamento da intensidade de sua coloração com o tempo de experimento. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de UV-Visível da marca Shimadzu, modelo UV-1601PC.

3.1.1.5 - Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas no aparelho ANALION - Medidor digital - PM 600. Foi utilizado um eletrodo de vidro combinado marca Orion.

3.1.1.6 - Determinação da condutividade

As medidas de condutividade do efluente durante os experimento foram efetuadas em um condutivímetro portátil da Orion, modelo 115.

3.1.2 – Caracterização das Lâmpadas

As potências das radiações UV das lâmpadas de alta pressão de mercúrio utilizadas neste trabalho, foram medidas pelo radiômetro modelo VLX 3W da Cole-Parmer, nos comprimentos de onda de 254 nm, 312 nm e 365 nm. Foram realizadas medidas das intensidades das lâmpadas com o tubo de quartzo e o catodo de tela de titânio.

Na tabela 3.1 são apresentados os resultados obtidos com a caracterização das lâmpadas 01 e 02. A unidade da energia é J cm^{-2} e da intensidade é mW cm^{-2}.

Tabela 3.1: Caracterização das lâmpadas 01 e 02 de alta pressão de mercúrio.

Comprimento de Onda	Lâmpada 01 com tubo de quartzo e tela Ti	Lâmpada 02 com tubo de quartzo e tela Ti
254 nm	t = 25 s	t = 25 s
	Energia: 0,0452	Energia: 0,0591
	Intensi//e: 1,878 Min: 1,769 Max: 2,892	Intensi//e: 3,403 Min: 1,651 Max: 4,89
312 nm	C/ tubo e tela Ti	C/ tubo e tela Ti
	t = 25 s	t = 25 s
	Energia: 0,144	Energia: 0,1648
	Intensi//e: 9,23 Min: 4,81 Max: 12,48	Intensi//e: 8,76 Min: 4,46 Max: 12,56
365 nm	C/ tubo e tela Ti	C/ tubo e tela Ti
	t = 25 s	t = 25 s
	Energia: 0,0651	Energia: 0,0615
	Intensi//e: 4,05 Min: 1,221 Max: 6,08	Intensi//e: 4,21 Min: 1,391 Max: 6,7

3.1.3 - Efluente Aquoso Utilizado

Foi coletado um lote do efluente aquoso utilizado, junto à entrada da estação de tratamento de efluentes, proveniente da unidade produtora de fenol da Rhodia. O mesmo foi caracterizado inicialmente e os parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 3.2. Neste efluente real fenolado são encontrados mais de uma dezena de compostos orgânicos provenientes da oxidação de cumeno, os quais são de difícil degradação e altamente tóxicos. Neste trabalho foram monitorados os principais, normalmente analisados pela empresa Rhodia, que são a

hidroquinona, benzoquinona, fenol, dimetil fenil carbinol (DMPC), acetofenona e hidroperóxido de cumeno (HPOC). As concentrações destes principais compostos orgânicos foram monitoradas através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, além de se efetuar as análises de carbono orgânico total, demanda química de oxigênio e as medidas de pH e condutividade do meio. Antes de dar início ao tratamento do efluente, foi adicionado sulfato de potássio na concentração 0,05 mol L^{-1}, com o objetivo de aumentar a condutividade do meio para 22,0 mS, valor este geralmente encontrado nos outros lotes do efluente fenolado coletados na empresa Rhodia.

Tabela 3.2: Caracterização do efluente.

Parâmetros	**Concentração (mg L^{-1})**
Fenol (mg L^{-1})	110
Hidroquinona (mg L^{-1})	20
Benzoquinona (mg L^{-1})	Não detectado
HPOC (mg L^{-1})	90
DMPC (mg L^{-1})	30
Acetofenona (mg L^{-1})	160
COT (mg L^{-1})	1100
DQO (mg L^{-1})	3500
pH	8,5
Condutividade (mS)	19,0

Além destes compostos, encontram-se também traços ou concentrações minoritárias de acetol, tolueno, acetona, etil benzeno, óxido de mesitila, cumeno, sec-butil-benzeno, 2-metil benzofurano, alfa metil estireno (AMS), dímero saturado do AMS, dímero insaturado do AMS, cumil fenol e peróxido de cumeno.

3.2 – Eletrólises a Potenciais Constantes

Com o objetivo de verificar e comprovar as possíveis seqüências das reações propostas na degradação dos principais compostos orgânicos presentes no efluente, foram efetuados estudos de eletrólises a potenciais constantes em um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da marca Autolab, interfaceado a um microcomputador.

Utilizou-se uma célula de um compartimento onde foram acomodados três eletrodos, como é mostrado na Figura 3.4. Tem-se o eletrodo de trabalho DSA® comercial ($70TiO_2/30RuO_2$), uma placa plana com área de 18 cm^2, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência.

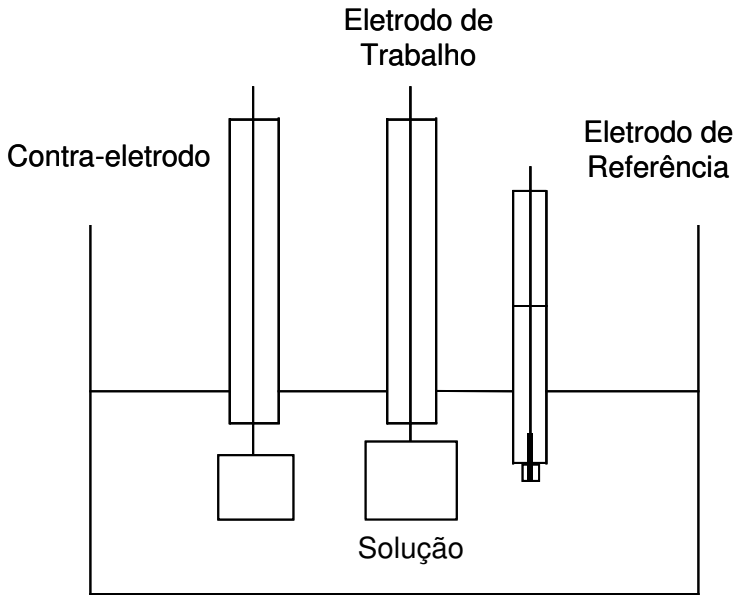


Figura 3.4 - Representação esquemática de uma célula de um compartimento, onde foram acomodados o eletrodo de trabalho DSA®, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado.

Neste tipo de eletrólise é aplicado um potencial constante sobre o eletrodo de trabalho e são registrados os valores de densidades de corrente estacionárias em função do tempo.

Potenciais correspondentes à região de evolução de oxigênio do eletrodo DSA® foram usados para promover a transformação de um composto em seus subprodutos para posterior análise.

Nos ensaios, solução de sulfato de potássio (K_2SO_4) na concentração de 0,05 mol L^{-1} foi preparada com água destilada e deionizada, e usada como eletrólito suporte. As soluções de acetofenona, hidroperóxido de cumeno e dimetil fenil carbinol foram preparadas individualmente, na concentração de 1 m mol L^{-1}, com a solução de sulfato de potássio e com o uso dos reagentes de grau analítico para CLAE. A solução de ácido benzóico foi preparada no mesmo eletrólito suporte e na mesma concentração, utilizando-se o reagente da marca Ecibra. O pH de todas as soluções foram ajustadas para 8,5, que é o meio em que o efluente real se encontra. O volume utilizado para cada ensaio foi de 150 mL.

O fenol e seus produtos de oxidação não foram estudados pelo fato dos seus mecanismos e comportamento frente aos eletrodos de titânio revestido com óxidos metálicos serem bastante conhecidos [Comninellis, 1992; Pelegrino, 2000; Di Iglia, 2002].

Primeiramente, foi realizada uma eletrólise a potencial constante com alguns compostos orgânicos, aplicando-se potencial de 1,5 V (região de evolução de oxigênio), por um período de 600 segundos. Posteriormente, foram efetuadas eletrólises de cinco horas no máximo, com as soluções contendo os compostos orgânicos na concentração de 1 m mol L^{-1}, aplicando-se potenciais constantes no eletrodo de trabalho de 2,5 V para as soluções de ácido benzóico e DMPC, 4,0 V para a acetofenona e –1,0 V para a solução de HPOC. Foram coletadas amostras para o acompanhamento dos perfis de decaimento das suas concentrações e formações de compostos provenientes das suas degradações no cromatógrafo (CLAE).

Capítulo 4

Resultados e Discussão: Experimentos de Eletrodegradação

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo e desenvolvimento dos processos de fotólise, fotocatálise, eletrólise e fotoeletrólise para o tratamento do efluente real proveniente da indústria produtora de fenol.

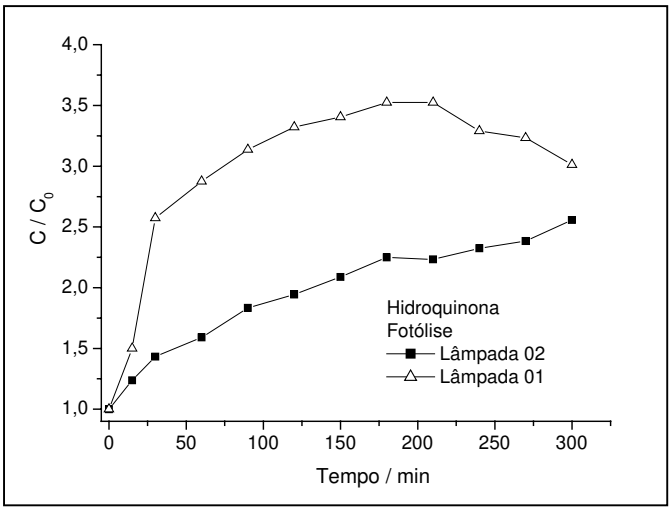
Um reator de escala de bancada foi construído utilizando-se o anodo DSA® para tratar o efluente. Neste estudo foram avaliadas a eficiência das lâmpadas de alta pressão de mercúrio com radiação ultravioleta e as densidades de corrente aplicadas. Houve o monitoramento das concentrações iniciais dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente e as suas variações durante os experimentos, além do acompanhamento de decaimento das concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). A cor também foi monitorada durante os ensaios.

4.1 – Aplicação do Processo de Fotólise

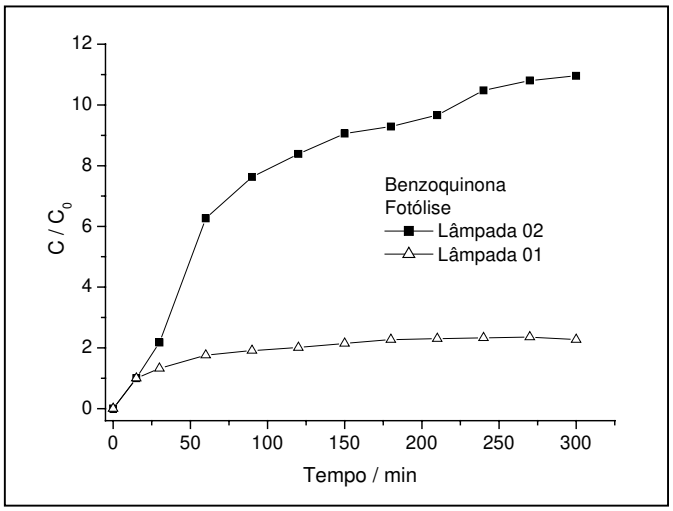
No processo fotolítico para o tratamento do efluente foram utilizadas duas lâmpadas de alta pressão de mercúrio sem a cobertura de vidro, com radiação ultravioleta. Foram realizados dois experimentos, um com a lâmpada 01 e outro com a 02, onde a solução foi iluminada diretamente sem o uso dos eletrodos. Os resultados obtidos, nas técnicas analíticas usadas para avaliar este processo no tratamento do efluente, serão apresentados em seguida.

As amostras do efluente coletadas durante as cinco horas de tratamento foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência, para monitorar as variações das concentrações dos principais compostos orgânicos encontrados nesta solução aquosa e verificar se os mesmos estão apresentando diminuição na sua quantidade com a aplicação deste processo.

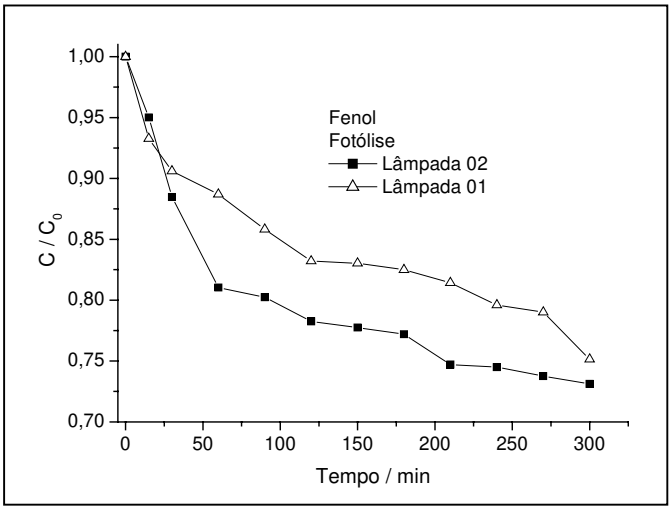
Nas Figuras 4.1 a 4.6 são mostrados os resultados obtidos com a apresentação de gráficos da concentração normalizada de cada composto orgânico em função do tempo de processamento, nas duas lâmpadas utilizadas.



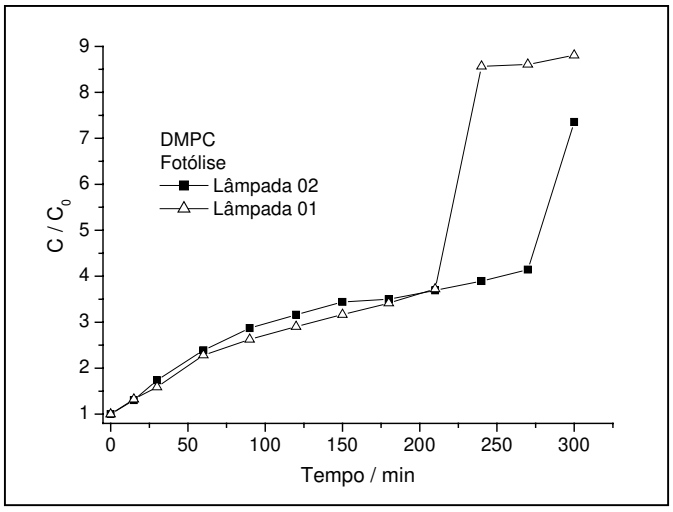
(4.1)



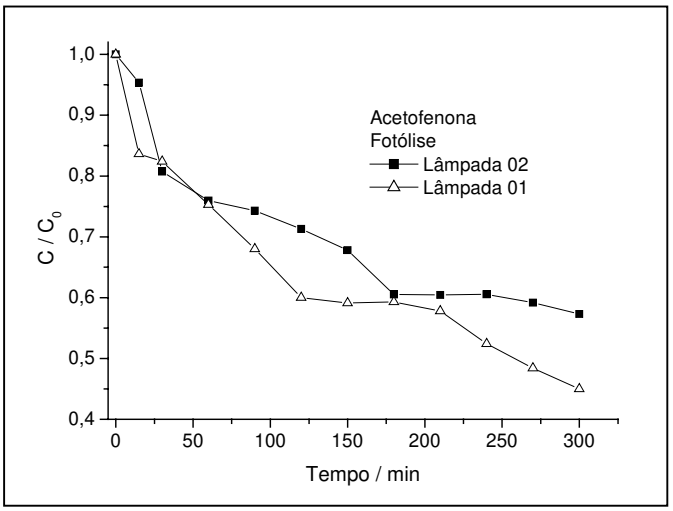
(4.2)



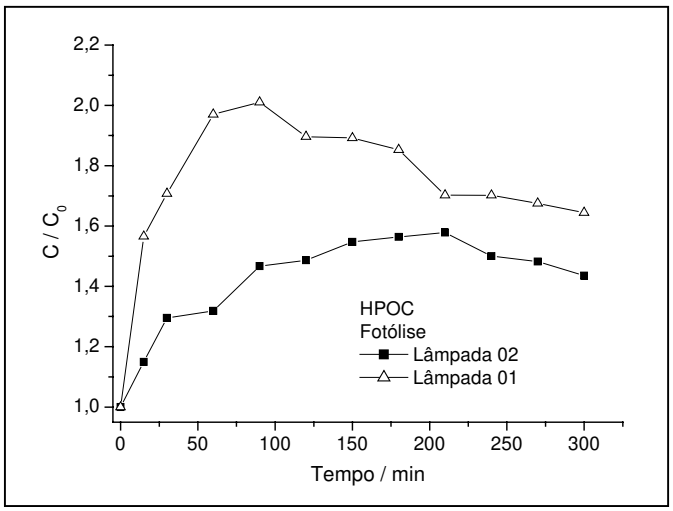
(4.3.)



(4.4)



(4.15)



(4.16)

Figuras 4.1 a 4.6: Perfis das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de processamento do efluente. Processo fotolítico utilizando-se as lâmpadas 01 e 02.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são verificados aumentos nas concentrações de hidroquinona e benzoquinona, respectivamente. Ao utilizar a lâmpada 02 tem-se um acréscimo mais acentuado de benzoquinona e menos pronunciado de hidroquinona, como podem ser vistos nos gráficos. Já com a lâmpada 01 ocorre o contrário, havendo até um pequeno decréscimo de hidroquinona após 210 minutos de tratamento do efluente, mas nota-se que após as cinco horas de processamento a concentração ainda é bem maior que a inicial. Como foi observado, conforme a lâmpada utilizada na fotólise, ora ocorre o favorecimento na formação de um determinado composto e ora outro. Este fato pode ser devido a degradabilidade das quinonas serem muito semelhantes a da correspondente hidroquinona. A fácil interconversão de umas nas outras constitui a base de um sistema de oxi-redução que tem sido intensamente estudado [Morrison & Boyd, 1983].

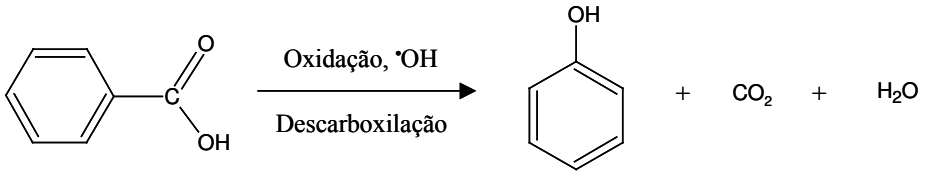
De acordo com os estudos realizados por Comninellis, 1992, Gattrel e Kirk, 1990, estes dois compostos são provenientes da oxidação do fenol. Realmente este fenômeno deve estar ocorrendo, uma vez que a concentração de fenol está diminuindo com o tempo de processamento, como pode ser visto no gráfico da Figura 4.3. Pode-se notar que a lâmpada 02 é mais eficiente na

oxidação de fenol, apresentando um decréscimo da sua concentração de forma mais rápida e acentuada.

A Figura 4.4 apresenta o gráfico com os perfis das concentrações normalizadas do dimetil fenil carbinol em função do tempo de fotólise. Observa-se que existe sempre um aumento na quantidade de DMPC no meio aquoso com o tratamento do efluente, apresentando menor valor na concentração final ao usar a lâmpada 02.

Já o HPOC, apresenta aumento na sua concentração com o tempo de experimento, chegando a decrescer no final, mas a sua quantidade após cinco horas de tratamento é maior que no tempo zero, conforme pode ser visto na Figura 4.6. Este comportamento é observado nas duas lâmpadas utilizadas, de forma um pouco mais acentuada na de número 01. O aumento inicial deste composto pode ser devido a oxidação de cumeno remanescente no efluente, o qual irá se oxidar formando o hidroperóxido de cumeno.

Outro composto presente no efluente é a acetofenona que apresenta decaimento na sua concentração durante todo o processamento fotolítico, como pode ser visto na Figura 4.5. Possivelmente este composto orgânico está se transformando em fenol, em reações sucessivas de oxidação e descarboxilação, de acordo com a reação global 4.1.1. Embora este fenômeno possa estar ocorrendo, na Figura 4.3 também não se observa aumento na concentração de fenol durante as cinco horas de tratamento, pelo contrário, está sempre decrescendo. Possivelmente a velocidade de reação, ao aplicar o processo de fotólise para o tratamento do efluente fenolado, é suficiente para oxidar o fenol e não detectar o seu aumento proveniente da oxidação de acetofenona.



(4.1.1)

Acetofenona Fenol

Análises de espectrofotometria de UV-Visível também foram realizadas nas amostras coletadas durante os ensaios fotolíticos. Esta técnica foi utilizada para verificar o comportamento do efluente fenolado quanto a sua coloração ao ser processado com incidência de luz ultravioleta.

Na Figura 4.7 é apresentado o gráfico com o perfil da unidade de absorbância do efluente real em diversos comprimentos de onda na região do visível. São mostrados os resultados obtidos após cinco horas de processamento fotolítico ao utilizar as duas lâmpadas de alta pressão de mercúrio. Neste mesmo gráfico têm-se os valores de absorbância no tempo zero, ou seja, antes de iniciar o processo de tratamento, para efeito de comparação da coloração inicial e final do efluente.

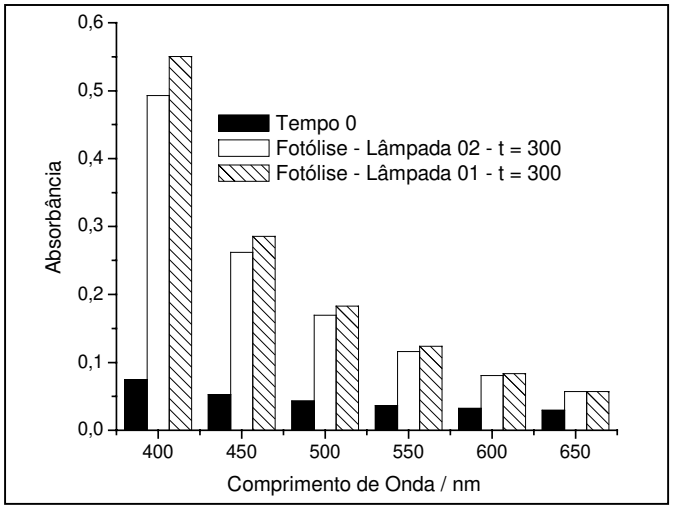


Figura 4.7: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processo de fotólise, lâmpadas 01 e 02, tempo de 5 horas.

Pode-se notar que os valores das unidades de absorbância após o tratamento são bem maiores que os iniciais, independente da lâmpada utilizada. Este resultado mostra que o efluente está escurecendo com o tempo. Realmente foi verificada uma coloração marrom no tempo de trezentos minutos. Na lâmpada número 01 o efluente mostrou-se mais escuro na maioria dos comprimentos de onda.

Embora o composto orgânico conhecido que está presente no efluente e que caracteriza forte coloração no efluente seja a benzoquinona, pode-se observar na Figura 4.2, que os resultados adquiridos em CLAE para este composto, mostra um aumento na sua concentração de forma mais intensa ao trabalhar com a lâmpada 02, o que contradiz com o resultado mostrado no gráfico da Figura 4.7, onde se observa cor mais escura do efluente ao processá-lo com a lâmpada 01. Com isso, chega-se a conclusão de que existe algum outro composto orgânico ou a mistura de dois ou mais compostos presentes no efluente, que estejam influenciando na intensidade da sua coloração ao ser processado por fotólise, como por exemplo, os dímeros e/ou polímeros que podem estar sendo formados provenientes da oxidação do fenol.

Com o objetivo de visualizar o comportamento do efluente quanto a sua coloração durante os trezentos minutos do experimento fotolítico, foi construído um gráfico de absorbância normalizada em função do tempo de processamento nos diversos comprimentos de onda. Como o efluente apresentou maior valor de absorbância, ou seja, uma cor mais intensa e escura ao ser tratado com a lâmpada 01, conforme verificado na Figura anterior, foi escolhida para a construção do gráfico apresentado na Figura 4.8.

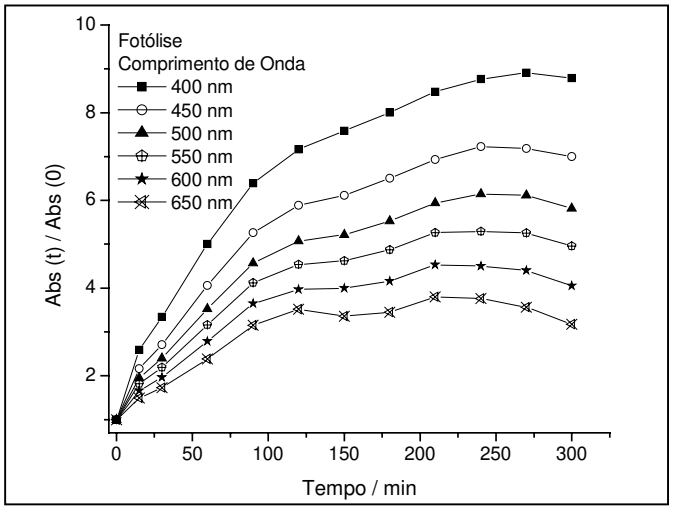
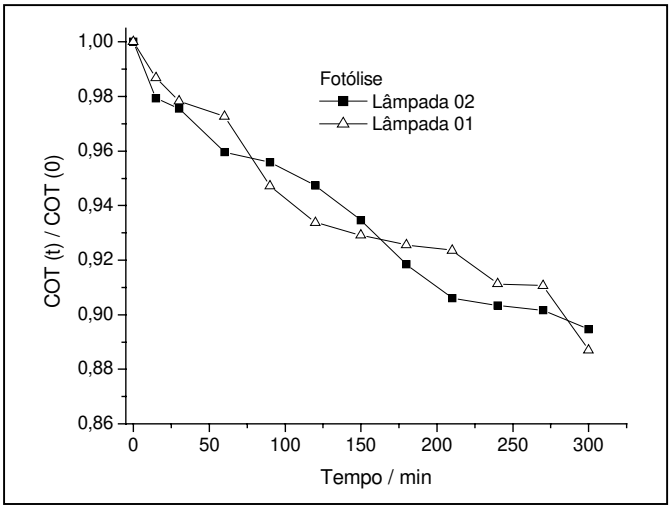


Figura 4.8: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de tratamento, em vários comprimentos de onda. Processo de fotólise, lâmpada 01.

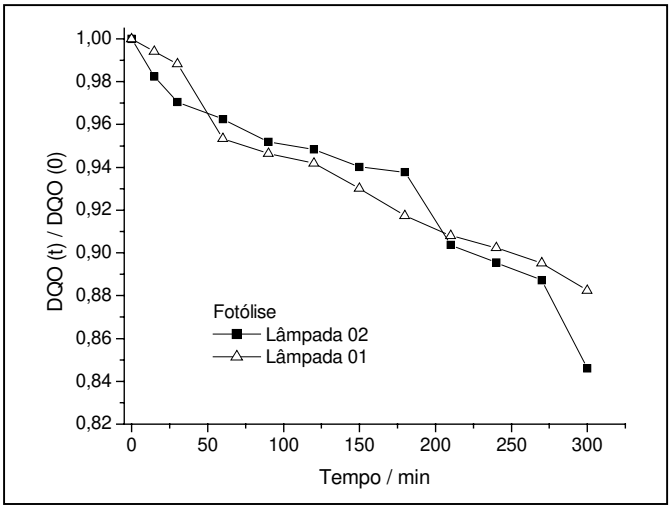
No gráfico da Figura 4.8, nota-se o aumento no valor de absorbância normalizada durante o experimento, havendo um pequeno decaimento após um certo tempo, ou seja, clareamento do efluente real em todos os comprimentos de onda analisados ao ser tratado com a lâmpada 01. Os perfis das curvas obtidos na lâmpada 02 são muito semelhantes ao apresentado na Figura 4.8.

4.1.1 – Comportamento do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no processo de fotólise

O monitoramento das concentrações de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio também foi efetuado durante os ensaios de fotólise. Nas Figuras 4.9 e 4.10 são apresentados os resultados destas análises, em gráficos de concentração normalizada em função do tempo de tratamento do efluente.



(4.9)



(4.10)

Figuras 4.9 e 4.10: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processo de fotólise utilizando-se as lâmpadas 01 e 02.

Pode-se verificar que existe diminuição nos valores das concentrações de COT e DQO durante todo o processamento do efluente nas duas lâmpadas utilizadas, apresentando diferenças mínimas nas concentrações finais, mas em ambos essas reduções são muito baixas. Após cinco

horas de tratamento, a porcentagem máxima de remoção de COT atingida foi de 11,3 % com a lâmpada 01 e 15,4 % de DQO ao utilizar a lâmpada 02.

Os resultados obtidos com as análises efetuadas e apresentados neste item 4.1.1 mostraram que a fotólise não é um processo eficiente para ser aplicado isoladamente. Mas entre as duas lâmpadas utilizadas, a de número 02 ainda foi a que apresentou melhor desempenho. No caso das análises de cromatografia líquida de alta eficiência, verificou-se que o fenol degradou em maior quantidade e maior velocidade, já as formações de hidroquinona, DMPC e HPOC foram em quantidades menores. Embora o aumento da concentração de benzoquinona, durante o tratamento, tenha sido maior com o uso da lâmpada 02, a coloração final do efluente apresentou-se mais clara que ao utilizar a lâmpada 01. Também a porcentagem de redução de DQO foi maior ao processar o efluente com a 02 e a de COT foi muito próxima. Considerando todos os resultados experimentais, optou-se em trabalhar com a lâmpada 02 nos outros dois processos que foram estudados e que serão apresentados nos próximos itens, 4.2 e 4.4.

4.2 – Aplicação do Processo de Fotocatálise

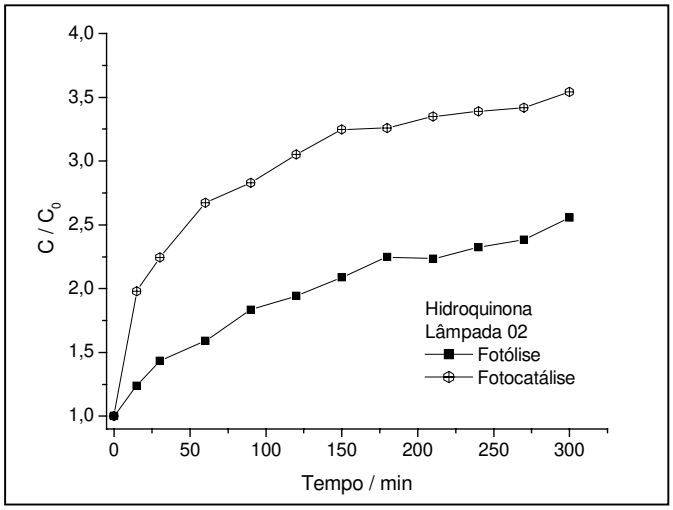
A incidência de luz ultravioleta num sistema para o tratamento de efluentes pode ser mais eficiente quando combinado com outros processos, como por exemplo, a fotocatálise. Neste processo incide-se luz sobre um catalisador (em geral TiO_2 ou ZnO), o qual pode estar disperso no meio aquoso a ser tratado ou estar imobilizado sobre um substrato, como é o caso do anodo DSA® que está sendo utilizado neste trabalho com a composição de 70TiO2/30RuO_2. Com o catalisador imobilizado, tem-se a vantagem de não necessitar de um tratamento posterior para separação das partículas em suspensão no meio aquoso.

Com o objetivo de verificar a eficiência da fotocatálise no tratamento do efluente real fenolado, foi realizado o experimento com a incidência de luz UV sobre o anodo DSA® utilizando-se a lâmpada 02 de alta pressão de mercúrio.

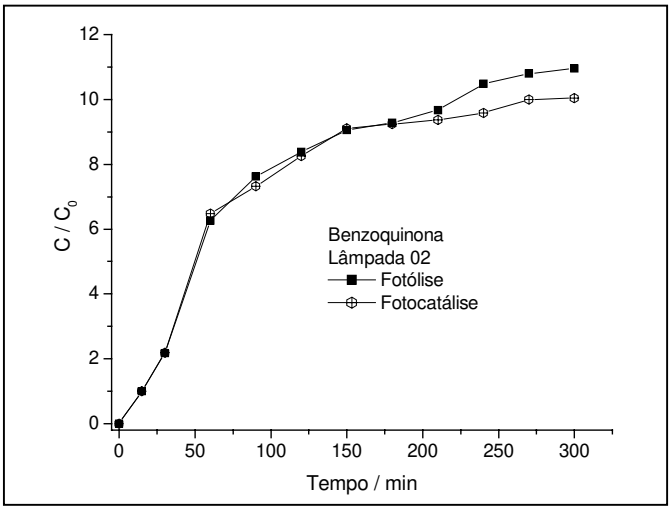
Para melhor visualização dos resultados obtidos neste processo e com o objetivo de mostrar o seu desempenho, os gráficos de todas as análises efetuadas no efluente serão apresentados juntamente com os dados coletados no experimento de fotólise, ao utilizar a lâmpada 02.

As amostras do efluente fenolado coletadas nos tempos pré-determinados durante o experimento fotocatalítico, foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se o mesmo eluente, método, coluna, ou seja, sempre as mesmas condições do equipamento e das soluções, conforme está descrito no capítulo de procedimento experimental.

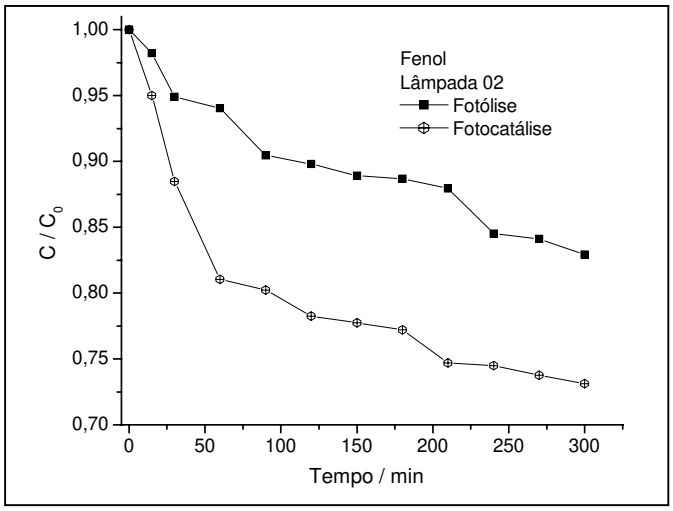
Os resultados obtidos com o monitoramento das concentrações dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente podem ser vistos nas Figuras 4.11 a 4.16. São apresentados gráficos com as variações das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC, respectivamente, em função do tempo de processamento.



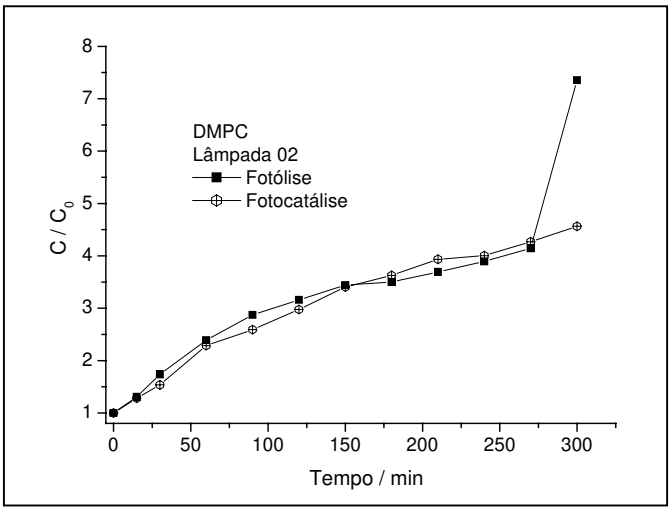
(4.11)



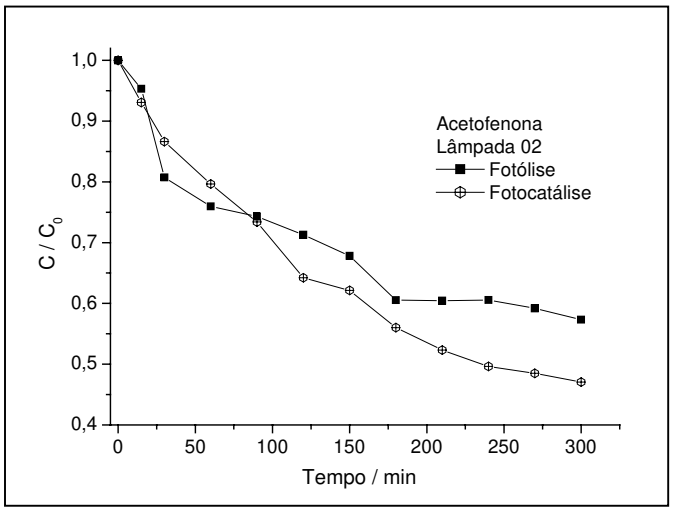
(4.12)



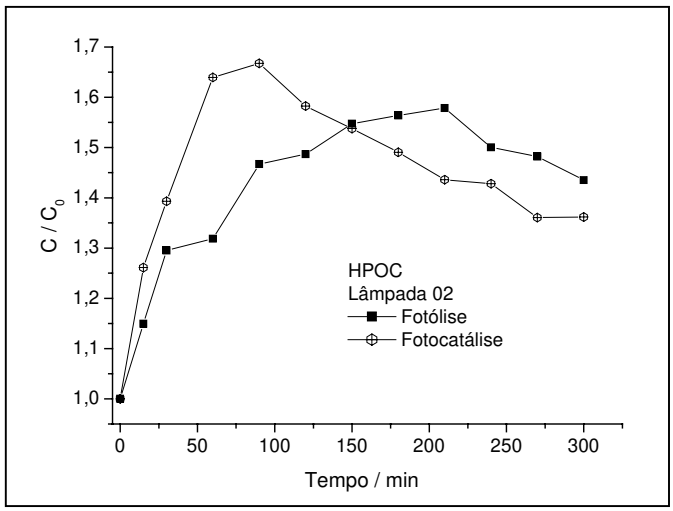
(4.13)



(4.14)



(4.15)



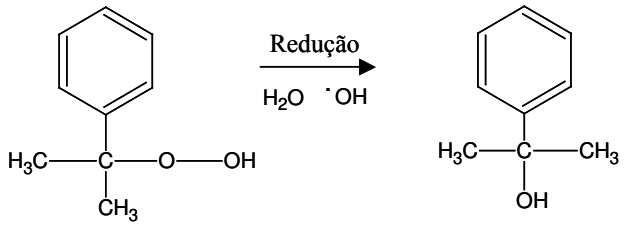
(4.16)

Figuras 4.11 a 4.16: Perfis das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de experimento. Processos de fotólise e fotocatálise com a lâmpada 02.

A concentração de hidroquinona aumenta com o tempo de tratamento fotocatalítico, não apresentando posterior diminuição, conforme pode ser visto na Figura 4.11. Ao mesmo tempo,

nota-se que a quantidade de benzoquinona (Figura 4.12) também apresenta o mesmo comportamento. A única diferença encontrada entre os dois compostos, é que se tem um acréscimo de hidroquinona bem maior na fotocatálise que na fotólise. Este fato não é observado com a benzoquinona, que apresenta um perfil de aumento na sua concentração de forma muito semelhante nos dois processos. O fenol, por sua vez, degrada-se durante o experimento, como pode ser visto na Figura 4.13. O comportamento frente a variação das concentrações destes três compostos eram previamente esperados, pois estudos realizados por Comninellis, 1992, Gattrel e Kirk, 1990, mostraram que o fenol oxida-se formando intermediários como a hidroquinona e/ou benzoquinona, e estes por sua vez, oxidam-se a ácidos alifáticos, os quais podem ser oxidados completamente a dióxido de carbono e água.

Na Figura 4.14 é apresentado o perfil da concentração normalizada de dimetil fenil carbinol, outro composto orgânico existente no meio aquoso. Nota-se também a existência de aumento na sua quantidade em todo o processo, não diminuindo com o tempo, pelo contrário, ocorre somente a sua elevação. Ao mesmo tempo, o hidroperóxido de cumeno apresenta um acréscimo inicial na sua concentração, de acordo com a Figura 4.16, com posterior diminuição, mas ressalta-se pelo fato de finalizarem sempre com o valor maior que no tempo zero, ou seja, antes de começar o tratamento. O fenômeno que pode estar ocorrendo é a oxidação do cumeno residual presente no efluente fenolado para HPOC, e este por sua vez, estar se transformando em DMPC por reação de redução, de acordo com a reação global abaixo:



(4.2.1)

HPOC DMPC

Na Figura 4.15 tem-se o gráfico da concentração normalizada da acetofenona, que apresenta decaimento durante todo o tratamento. Possivelmente este composto esteja se transformando em ácido benzóico e fenol, em reações sucessivas de oxidação e descarboxilação,

embora não se observe aumento na concentração de fenol em nenhum tempo. Mas isso se deve, provavelmente ao fato da velocidade de reação para a oxidação de fenol, ao utilizar o processo fotocatalítico, ser mais rápida do que a de sua formação proveniente da acetofenona, não permitindo assim, que seja detectado seu aumento durante todo o ensaio.

Os resultados apresentados e analisados por CLAE, ao utilizar o processo fotocatalítico, não mostraram muito eficientes na degradação dos compostos orgânicos analisados, ou seja, não houve diminuição nas concentrações de alguns compostos orgânicos com o tempo.

As amostras do efluente também foram analisadas por espectrofotometria UV-Visível, com o objetivo de verificar o comportamento quanto a sua intensidade na coloração durante o ensaio fotocatalítico.

Na Figura 4.17 é apresentado o gráfico com a unidade de absorbância do efluente em função de vários comprimentos de onda na região do visível. São mostradas as intensidades das colorações do efluente antes de iniciar o processo e após cinco horas de tratamento. Para efeito comparativo, serão apresentados os resultados da fotocatálise juntamente com a fotólise, ambos ao utilizar a lâmpada 02.

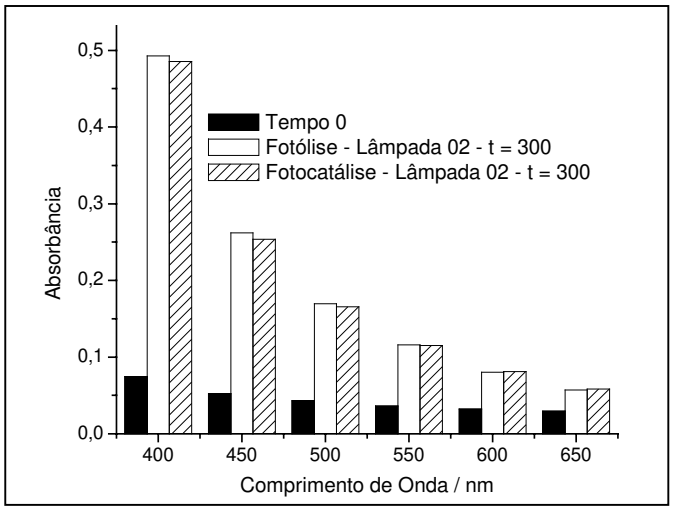


Figura 4.17: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processos de fotólise e fotocatálise, lâmpada 02, tempo de 5 horas.

Pode-se verificar que após cinco horas de tratamento do efluente, os valores das unidades de absorbância são bem maiores que no tempo zero, em todos os comprimentos de onda apresentados nos dois processos utilizados. Este comportamento mostra que a coloração do efluente está alterando com o tempo, finalizando de forma mais escura.

Com o objetivo de verificar o comportamento do efluente fenolado durante as cinco horas de experimento fotocatalítico, foi construído um gráfico com os perfis das curvas de unidade de absorbância normalizada em função do tempo de tratamento, nos diversos comprimentos de onda, apresentado na Figura 4.18.

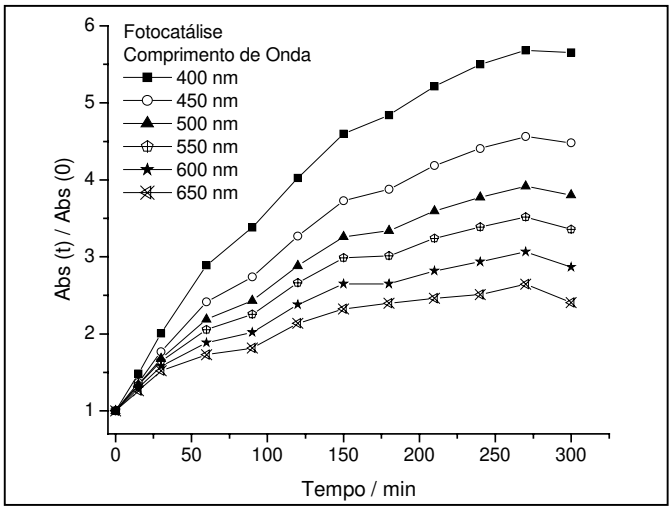


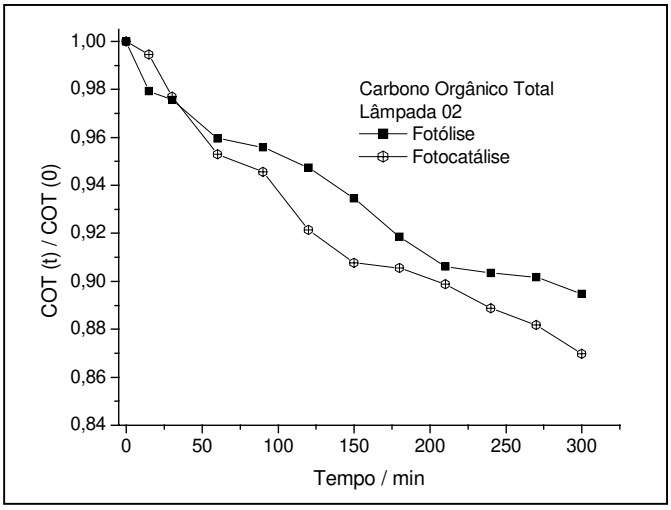
Figura 4.18: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de tratamento, em vários comprimentos de onda. Processo de fotocatálise, lâmpada 02.

No gráfico acima, pode-se verificar que existe um aumento nos valores de unidade de absorbância em todos os comprimentos de onda mostrados, durante todo o experimento, apresentando apenas um pequeno decaimento após 270 minutos de tratamento, o que pode representar o início do seu clareamento.

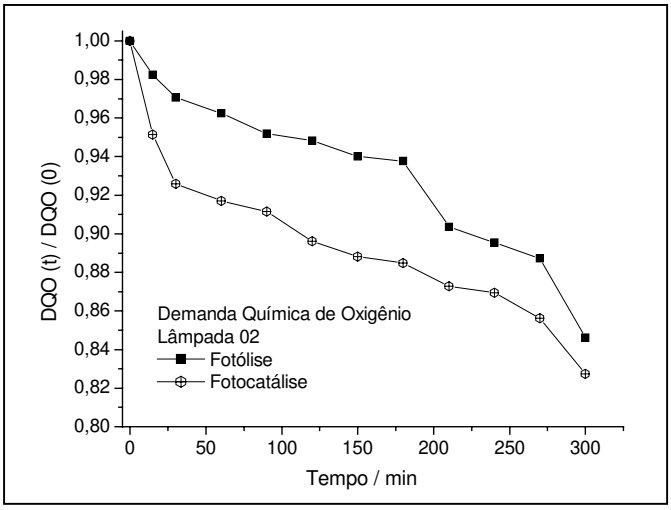
4.2.1 – Comportamento comparativo do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a fotólise e fotocatálise

Além de análises cromatográficas e de espectrofotometria de UV-Visível, foram efetuadas análises de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio nas amostras do efluente tratado por fotocatálise, com o objetivo de verificar a quantidade de matéria orgânica degradada.

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos nas análises de COT e DQO. São apresentados gráficos de concentração normalizada em função do tempo de experimento.



(4.19)



(4.20)

Figuras 4.19 e 4.20: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processos de fotólise e fotocatálise utilizando-se a lâmpada 02.

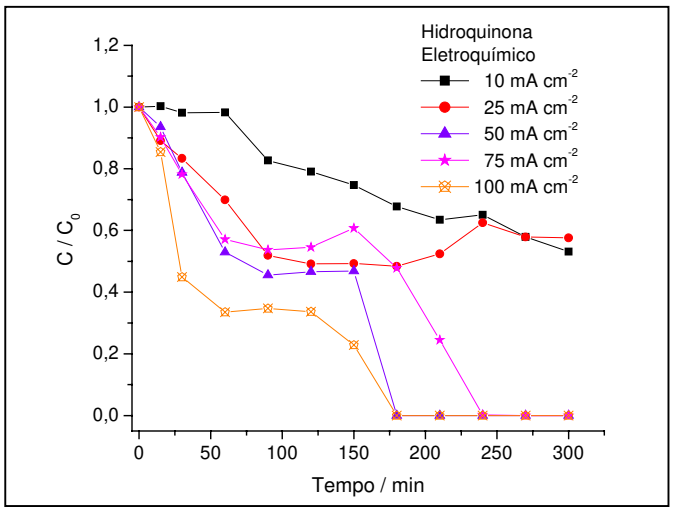
Pode-se notar nas duas Figuras que os perfis das curvas de decaimento não são acentuados. Existe uma diminuição na concentração, mas é muito pequena. Entre os resultados dos dois processos apresentados graficamente, a fotocatálise ainda se mostra um pouco mais eficiente, atingindo máxima porcentagem de redução de 13 % de COT e 17,3 % de DQO.

Observando os resultados obtidos em todas as análises efetuadas no processo fotocatalítico, pode-se concluir que, embora tenha mostrado ser um pouco mais eficiente que a fotólise, ainda não é um processo adequado para tratar o efluente fenolado de forma isolada. Portanto, outro processo oxidativo foi utilizado para o tratamento deste efluente, com o objetivo de verificar o comportamento do mesmo frente as densidades de corrente aplicadas no sistema.

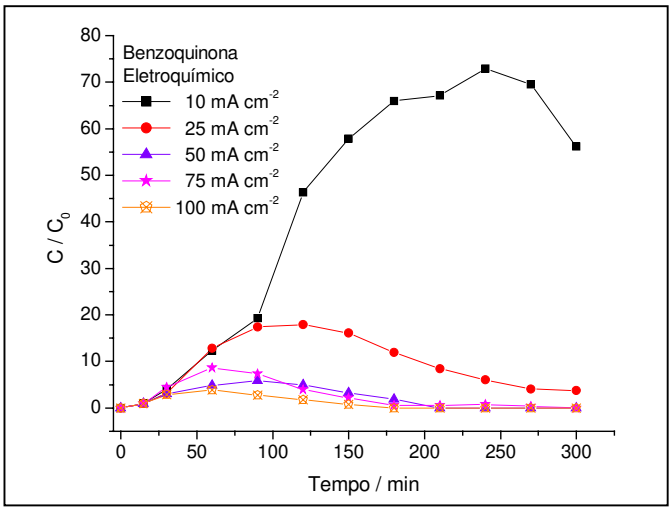
4.3 – Aplicação do Processo Eletroquímico

No processo eletroquímico para o tratamento do efluente fenolado, foram aplicadas cinco diferentes densidades de corrente, entre 10 e 100 mA cm^{-2}. O objetivo foi verificar a influência dessas correntes no sistema para a degradação dos compostos orgânicos presentes no meio, e para a redução de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, no período de cinco horas de eletrólise.

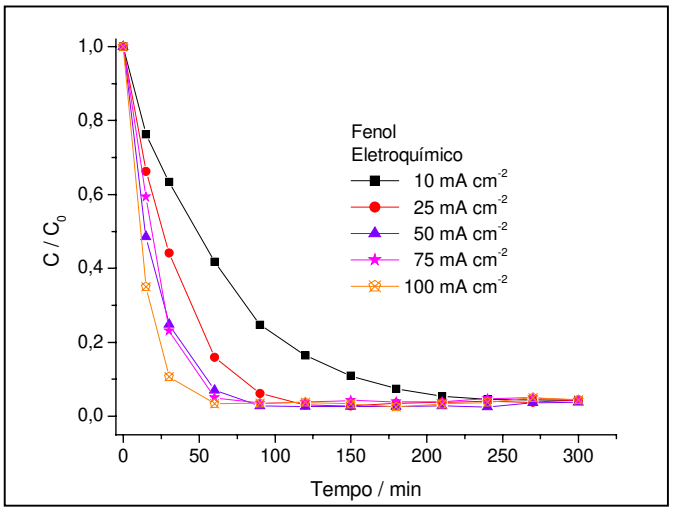
Durante os ensaios eletroquímicos realizados no reator, foram coletadas amostras do efluente em tempos pré-determinados e realizadas análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para monitorar as concentrações de hidroquinona, benzoquinona, fenol, dimetil fenil carbinol (DMPC), acetofenona e hidroperóxido de cumeno (HPOC). Nas Figuras 4.21 a 4.26 são apresentados os resultados obtidos em gráficos de concentração normalizada de cada composto orgânico, em função do tempo de eletrólise para as várias densidades de corrente.



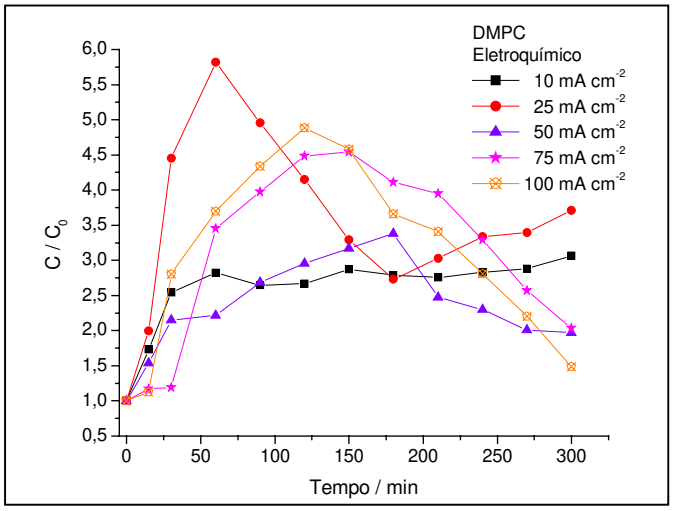
(4.21)



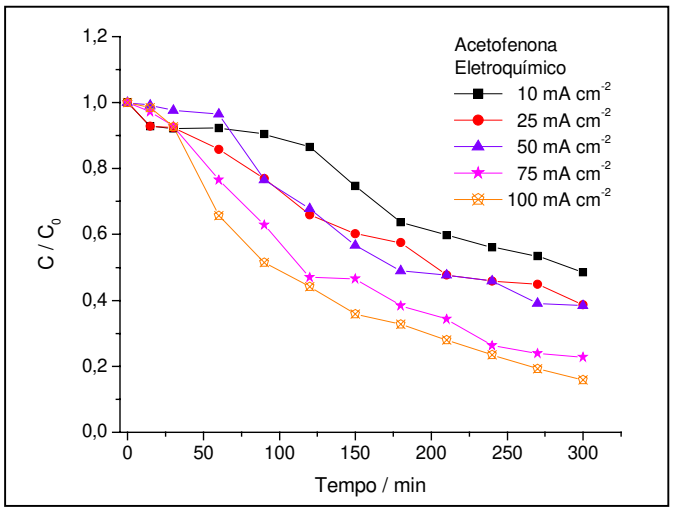
(4.22)



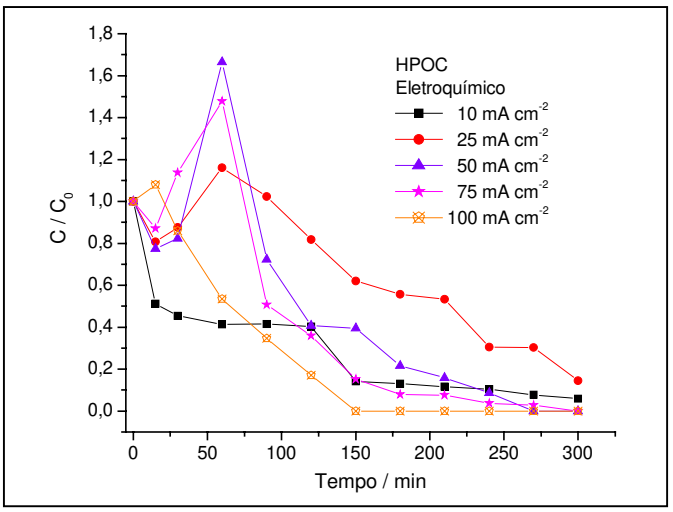
(4.23)



(4.24)



(4.25)

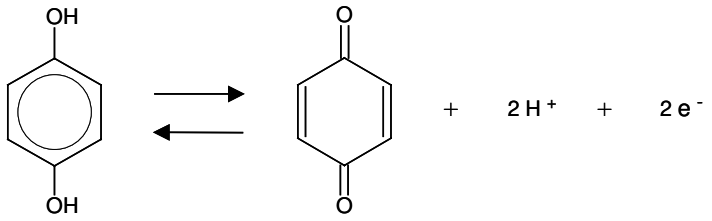


(4.26)

Figuras 4.21 a 4.26: Perfis das concentrações normalizadas de fenol, hidroquinona, benzoquinona, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de processamento do efluente, com aplicação das densidades de corrente de (10, 25, 50, 75 e 100) mA cm^{-2}.

Na figura 4.21 pode-se verificar que houve um decaimento na concentração de hidroquinona, apresentando-se de forma mais acentuada a partir de densidades de corrente de 50 mA cm^{-2}. Ao mesmo tempo, nota-se na Figura 4.22 um aumento na concentração de benzoquinona no início do tratamento eletroquímico para todas as densidades de corrente aplicadas, sendo de forma mais acentuada em 10 mA cm^{-2}, em seguida tem-se um decréscimo na sua quantidade, ou seja, este composto está oxidando-se com o tempo. Já a concentração de fenol diminui rapidamente durante a eletrólise, como pode ser visto na Figura 4.23. Este composto possivelmente está se transformando em benzoquinona, pois é verificado o aumento da sua concentração (Figura 4.22). O fenol também pode estar se oxidando a hidroquinona, fato este que pode explicar a redução na velocidade de oxidação desse composto, representada pelos patamares da Figura 4.21. Como dito anteriormente, o comportamento com as variações das concentrações destes três compostos orgânicos eram esperados, devido aos mecanismos de degradação já estudados por pesquisadores citados nos itens anteriores.

Os compostos orgânicos hidroquinona e benzoquinona constituem pares redox, de acordo com a reação 4.3.1.



(4.3.1)

Hidroquinona Benzoquinona

A velocidade da reação de oxidação de hidroquinona é, provavelmente, maior que a velocidade de degradação da benzoquinona, o que também explica o aumento inicial de sua concentração, conforme a Figura 4.22.

Embora o DMPC seja um dos compostos do efluente aquoso, não se observa diminuição da sua concentração no início do processo. Ao contrário, ela aumenta em todas as densidades de corrente aplicadas, como pode ser visto na Figura 4.24. Pode-se verificar também que, após cinco horas de eletrólise, a concentração final é sempre maior que a inicial. Portanto, pode-se dizer que este composto orgânico é de difícil degradação, até mesmo nas maiores densidades de corrente aplicadas, onde é observado o mesmo tipo de comportamento. O fato de sua concentração elevar-se inicialmente, é que provavelmente está ocorrendo a transformação de HPOC para DMPC, pelo processo de redução. A reação global pode ser vista no item 4.2, onde são apresentados os resultados das análises efetuadas no processo de fotocatálise.

Na Figura 4.26 pode-se notar que a concentração de HPOC decresce inicialmente no processo eletroquímico. No entanto, após pouco tempo de eletrólise, a concentração volta a aumentar para então apresentar tendência de queda. Aparentemente, o processo de transformação de HPOC em DMPC ocorre paralelamente à oxidação do cumeno, que se transforma em HPOC. O cumeno é um componente residual presente no efluente real, não caracterizado neste trabalho.

A acetofenona, outro constituinte do efluente, apresenta decaimento na sua concentração durante todo o processo eletroquímico e em todas as densidades de correntes utilizadas, sendo de forma mais acentuada nas correntes maiores. Este fato pode ser observado na Figura 4.25 que mostra o gráfico da concentração normalizada da acetofenona em função do tempo de tratamento do efluente no reator fotoeletroquímico. Este comportamento deve-se provavelmente ao fato deste composto estar oxidando-se para ácido benzóico, o qual poderá se transformar em fenol, em etapas sucessivas de oxidação e descarboxilação, conforme a reação 4.1.1 apresentada no item 4.1.

As amostras do efluente, retiradas nos tempos pré-determinados durante os ensaios eletroquímicos, também foram analisadas no espectrofotômetro de UV-Visível para possibilitar o acompanhamento da intensidade de sua coloração em todo o experimento.

Na Figura 4.27 tem-se o gráfico com o resultado obtido nesta análise. É apresentado o gráfico com os perfis das unidades de absorbância do efluente no tempo zero e trezentos minutos, em função dos diversos comprimentos de onda (λ) na região do visível, nas cinco densidades de corrente aplicadas.

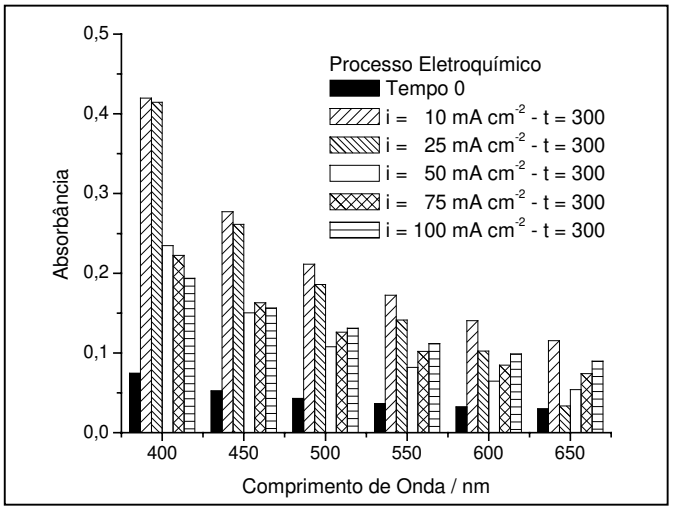


Figura 4.27: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processo eletroquímico, i=(10, 25, 50, 75 e 100) mA cm^{-2}, tempo de 5 horas.

Pode-se verificar que após cinco horas de eletrólise, os valores das intensidades de absorbância são bem maiores que no tempo zero, ou seja, antes de iniciar o tratamento. Este comportamento demonstra que a coloração do efluente altera-se durante o processo eletroquímico, finalizando com cor mais escura, independente da densidade de corrente utilizada.

Nota-se também que os valores de absorbância são maiores em 10 mA cm^{-2}. Este resultado era esperado, pois a benzoquinona é um dos compostos orgânicos que foi detectado no efluente durante os ensaios e tem a característica de escurecer o meio aquoso com o tempo de eletrólise [Di Iglia, 2002]. As análises efetuadas em CLAE comprovam este fato que pode ser observado na Figura 4.22, onde se tem o gráfico com os perfis das concentrações normalizadas de benzoquinona em função do tempo de experimento. É notável o aumento bastante acentuado deste composto em 10 mA cm^{-2}, apresentando um destaque e um comportamento diferencial quando comparado com as outras densidades de correntes utilizadas no processo.

Na Figura 4.27 verifica-se também que em 50 mA cm^{-2} tem-se o menor valor de absorbância em quase todas os comprimentos de onda apresentados no gráfico. Com isso, conclui-se que o efluente está escurecendo menos e, portanto, esta densidade de corrente é a mais apropriada e eficiente para evitar a intensificação da coloração do efluente real fenolado.

Com a finalidade de visualizar o que estava ocorrendo durante os ensaios eletroquímicos quanto à absorbância do efluente nos diversos comprimentos de onda, foi construído um gráfico de absorbância normalizada em função do tempo de tratamento nos vários comprimentos de onda. Como a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} foi a que apresentou maior valor de absorbância, conforme verificado na Figura anterior, foi escolhida para a construção deste gráfico apresentado na Figura 4.28.

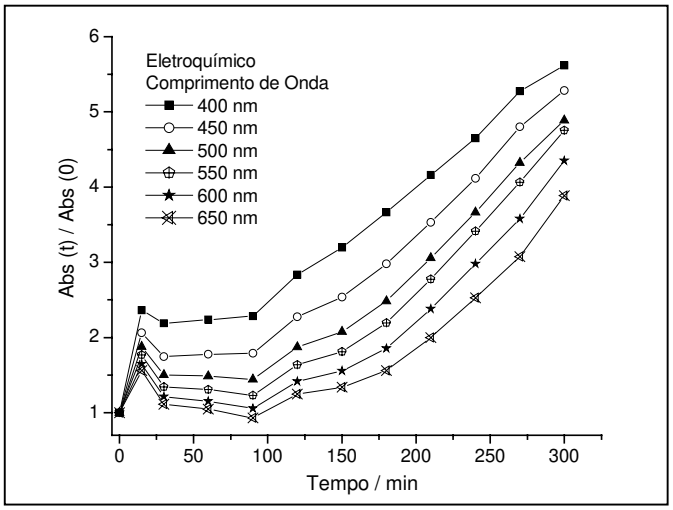


Figura 4.28: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de eletrólise, em vários comprimentos de onda. Processo eletroquímico, i = 10 mA cm^{-2}.

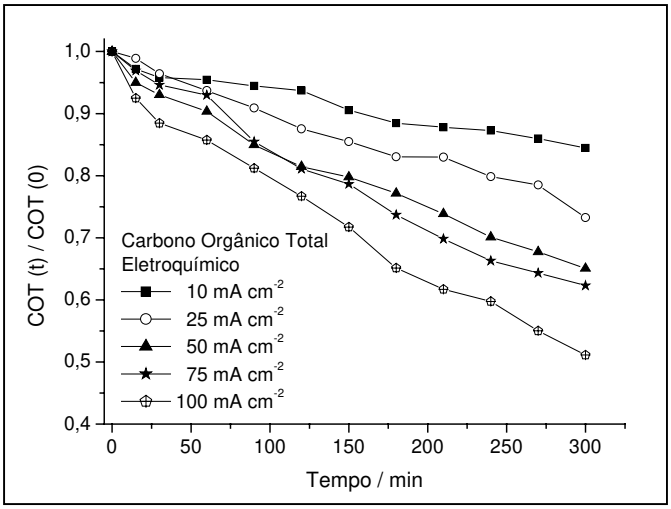
Ao analisar o gráfico acima, pode-se notar que existe um aumento inicial no valor de absorbância do efluente nos primeiros quinze minutos de tratamento em todos os comprimentos de onda, com posterior diminuição e novo aumento até finalizar o processo. Embora exista esta pequena diminuição no valor de absorbância entre quinze e noventa minutos para alguns comprimentos de onda, não se observa queda na concentração de benzoquinona (Figura 4.22) neste mesmo intervalo de tempo, em 10 mA cm^{-2}. Possivelmente, este composto seja o principal responsável pelo escurecimento no meio aquoso, mas pode ser que exista algum outro constituinte presente no efluente que pode estar influenciando no seu escurecimento ou clareamento, juntamente com a benzoquinona, como por exemplo, os dímeros e/ou polímeros que podem estar sendo formados provenientes da oxidação do fenol.

4.3.1. – Comportamento do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no processo eletroquímico

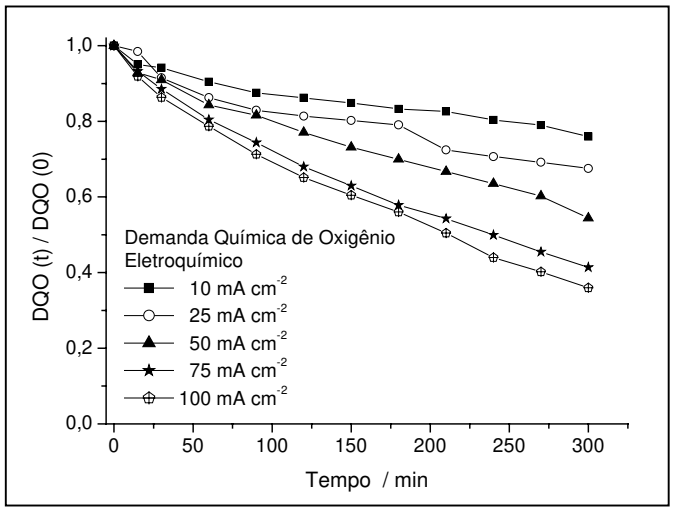
Além da cromatografia líquida de alta eficiência e do UV-Visível, análises do carbono orgânico total e demanda química de oxigênio foram efetuados no efluente fenolado. As mesmas

amostras retiradas nos tempos pré-determinados, durante os tratamentos eletroquímicos, foram utilizadas.

Nas Figuras 4.29 e 4.30 são mostrados os resultados obtidos em gráficos de concentração normalizada de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de eletrólise nas diversas densidades de corrente aplicadas no processo.



(4.29)



(4.30)

Figuras 4.29 e 4.30: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processo eletroquímico, i = (10, 25, 50, 75 e 100) mA cm^{-2}.

Pode se verificar que as concentrações de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio decrescem com o tempo, apresentando decaimento mais acentuado quanto maior o valor da densidade de corrente (i) utilizada. Nota-se na Figura 4.30 que a redução final de DQO é maior que o COT (Figura 4.29) em todas as correntes, chegando a ultrapassar cinqüenta por cento de remoção em 75 e 100 mA cm^{-2} após cinco horas de tratamento.

Os valores das porcentagens de reduções destas análises são apresentados na Tabela 4.1 após cinco horas de tratamento do efluente. Chegou-se a aproximadamente 50 % e 64,0 % de redução COT e DQO, respectivamente, ao tratar o efluente com 100 mA cm^{-2}. Este resultado é bastante significativo, pois no tratamento convencional biológico aplicado no efluente fenolado

pela empresa Rhodia, chega-se a valores próximos de 98% de remoção de DQO após cinco a sete dias de tratamento.

Tabela 4.1: Porcentagens de reduções de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, obtidas no processo eletroquímico, após cinco horas de tratamento do efluente fenolado.

i / mA.cm^{-2}	**COT / %**	**DQO / %**
10	15,5	24,0
25	26,7	32,4
50	34,9	45,6
75	37,7	58,6
100	48,9	64,0

Até o momento, o processo eletroquímico é o que apresentou melhor desempenho entre os processos aplicados. Muitos estudos como a de Pelegrini *et al*, 1999 e 2000; Bertazzoli e Pelegrini, 2002, mostraram que as combinações dos processos de fotocatálise e eletrólise são altamente eficientes para a degradação de compostos orgânicos. Este comportamento deve-se ao fato de se gerar mais radicais hidroxilas na superfície do eletrodo utilizado e estes, por sua vez, degradarem os compostos via reação de oxidação.

Portanto, com o objetivo de verificar o comportamento do efluente fenolado frente a esta conjugação de processos, o mesmo foi submetido ao tratamento fotoeletroquímico.

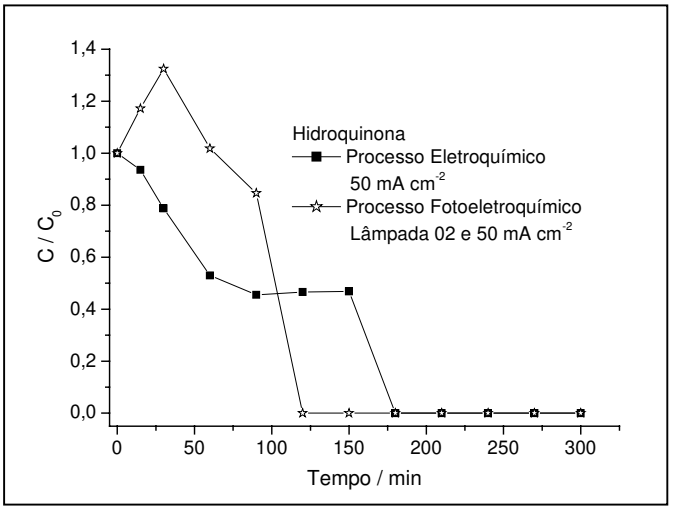
4.4 – Aplicação do Processo Fotoeletroquímico

Neste item serão apresentados os resultados obtidos na utilização das técnicas analíticas durante o tratamento do efluente pelo processo fotocatalítico assistido eletroquimicamente, como a cromatografia líquida de alta eficiência, espectrofotometria de UV-Visível para o acompanhamento da coloração do efluente, carbono orgânico total e demanda química de

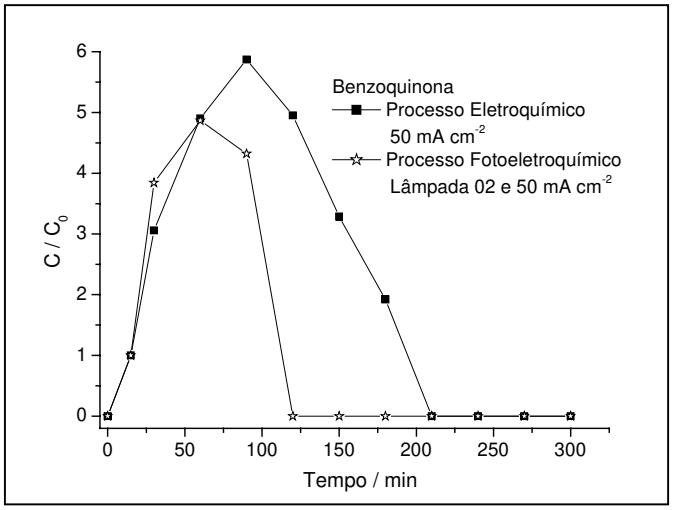
oxigênio. Neste processo o efluente fenolado da Rhodia foi submetido ao tratamento com a utilização da lâmpada 02 de alta pressão de mercúrio e densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}. Estes dois parâmetros foram escolhidos pelo fato de terem apresentado melhores resultados quando utilizados nos processos isolados. No processo eletroquímico, a análise por espectrofotometria UV-Visível mostrou que em 50 mA cm^{-2}, a amostra final do efluente apresentou menor valor de unidade de absorbância na maioria dos comprimentos de onda, ou seja, ele escureceu de forma menos intensa que nas outras densidades de corrente utilizadas no processo, após cinco horas de experimento. Quanto a lâmpada, no processo de fotólise pode-se verificar que houve também um escurecimento do efluente de forma menos intensa ao utilizar a lâmpada 02, além de apresentar, após cinco horas de tratamento, uma porcentagem de redução de DQO um pouco maior e também de não existir grande diferença na porcentagem de remoção de COT, quando comparados com a lâmpada 01.

Portanto, com o objetivo de verificar o desempenho do processo fotoeletroquímico e para melhor visualização dos resultados obtidos, todos os gráficos serão apresentados juntamente com os dados coletados no experimento eletroquímico com densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}.

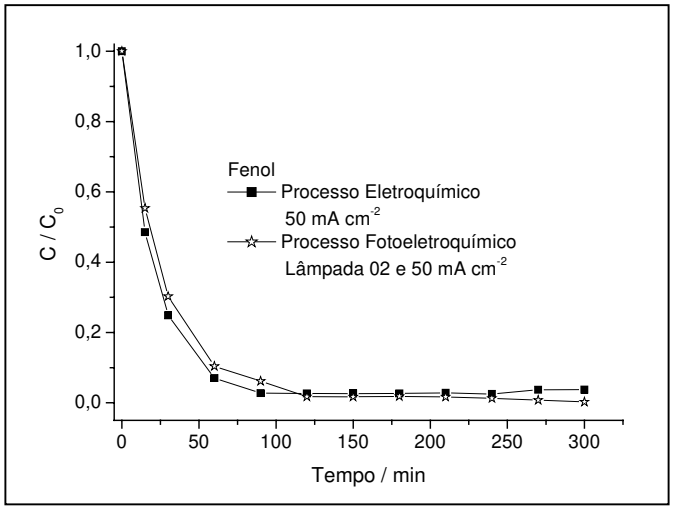
Durante o ensaio fotoeletroquímico realizado no reator, foram coletadas amostras do efluente nos mesmos tempos pré-determinados e realizadas análises em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para monitorar as concentrações de hidroquinona, benzoquinona, fenol, dimetil fenil carbinol (DMPC), acetofenona e hidroperóxido de cumeno (HPOC). Nas Figuras 4.31 a 4.36 são apresentados os resultados obtidos em gráficos da concentração normalizada de cada composto orgânico em função do tempo de experimento.



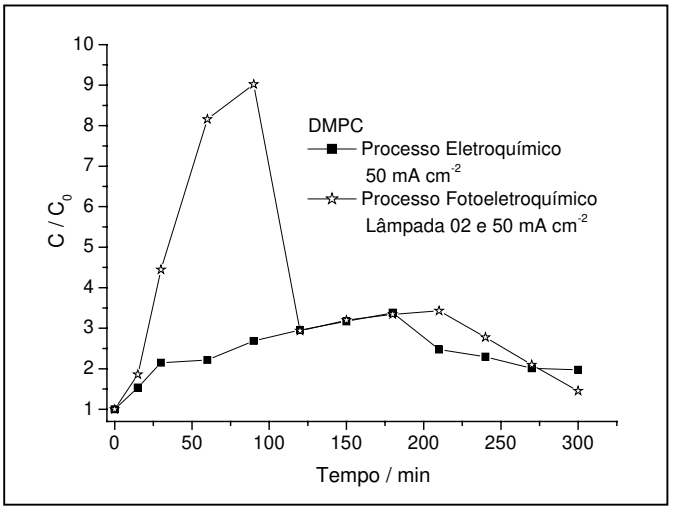
(4.31)



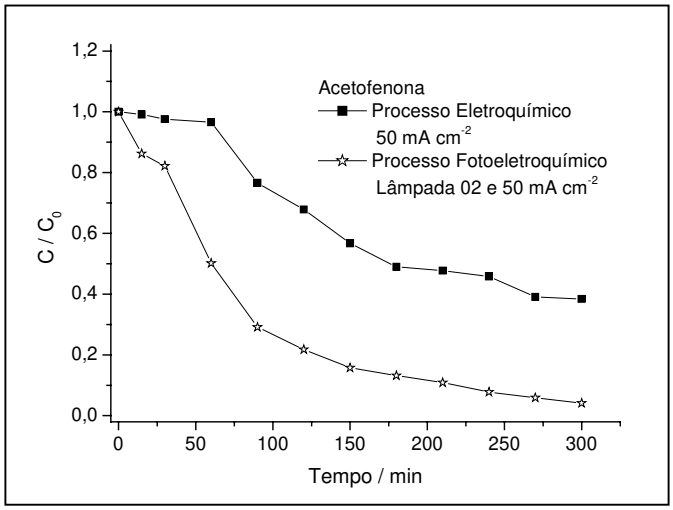
(4.32)



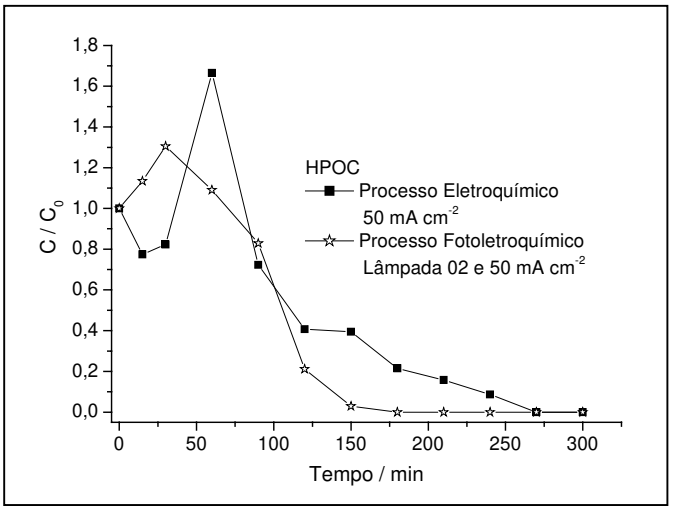
(4.33)



(4.34)



(4.35)



(4.36)

Figuras 4.31 a 4.36: Perfis das concentrações normalizadas de hidroquinona, benzoquinona, fenol, DMPC, acetofenona e HPOC em função do tempo de experimento. Processos eletroquímico e fotoeletroquímico, lâmpada 02, i = 50mA cm^{-2}.

Na Figura 4.31 pode-se verificar o aumento de hidroquinona nos primeiros trinta minutos, com posterior diminuição, chegando a níveis não detectáveis pelo cromatógrafo com duas horas de experimento ao tratar o efluente pelo processo fotoeletroquímico. Este comportamento é diferenciado quando o efluente é tratado por eletrólise e deve-se provavelmente, ao fato das velocidades de reações serem bem diferentes nos dois processos, sendo muito mais rápida no processo combinado. Já a benzoquinona apresenta um acréscimo inicial na sua quantidade, com decréscimo a partir de uma hora de tratamento fotoeletroquímico, como pode ser observado na Figura 4.32, atingindo também valores não detectáveis por CLAE. Ao mesmo tempo, nota-se na Figura 4.33 acentuada degradação de fenol, apresentando uma concentração final de 0,3 mg L^{-1}. Estes resultados eram esperados, como comentado anteriormente, pois o fenol se oxida transformando-se em hidroquinona e/ou benzoquinona, e estes podem se oxidar a ácidos orgânicos, como os ácidos maleico, oxálico e fumárico, e finalmente a dióxido de carbono e água [Comninellis, 1992; Gattrel e Kirk, 1990].

O DMPC, embora seja um composto existente no efluente fenolado, não se observa diminuição na sua concentração no início do processo fotoeletroquímico (Figura 4.34), pelo contrário, ele aumenta até noventa minutos de tratamento, seguido de um decréscimo. Porém, não atinge valores menores que a concentração no tempo zero. Possivelmente o HPOC esteja se transformando em DMPC por redução, conforme reação apresentada no item 4.2.

Nota-se na Figura 4.36, que a quantidade de hidroperóxido de cumeno no meio aquoso aumenta no início do processo, chegando a diminuir com o tempo até valores não detectáveis pelo cromatógrafo. O que pode estar ocorrendo é a oxidação do cumeno residual presente no efluente para HPOC. Provavelmente a velocidade de reação de oxidação neste processo é muito maior para a oxidação do cumeno que para a transformação de HPOC a DMPC, por isso não foi detectado o decréscimo inicial de HPOC.

Na Figura 4.35 tem-se o gráfico com a concentração normalizada de acetofenona em função do tempo de experimento. Nota-se que existe sempre uma diminuição na sua quantidade com o tempo de tratamento, sendo mais eficiente na fotoeletrólise, atingindo-se o valor de 6 mg L^{-1} após cinco horas de processamento. Possivelmente este composto esteja se transformando em fenol em etapas sucessivas de oxidação e descarboxilação, embora não se observe o aumento da sua concentração em todo o ensaio. Provavelmente, no processo fotoeletroquímico, a velocidade de reação para a oxidação de fenol seja maior e mais eficiente, do que a sua formação proveniente da oxidação de acetofenona.

As amostras do efluente retiradas nos tempos pré-determinados durante este ensaio também foram analisadas no espectrofotômetro de UV-Visível, para possibilitar o acompanhamento da intensidade da sua coloração em todo o experimento.

Na Figura 4.37 é apresentado o resultado obtido nesta análise. É apresentado o gráfico com os perfis de absorbância do efluente no tempo zero e trezentos minutos, em função dos diversos comprimentos de onda (λ) na região do visível.

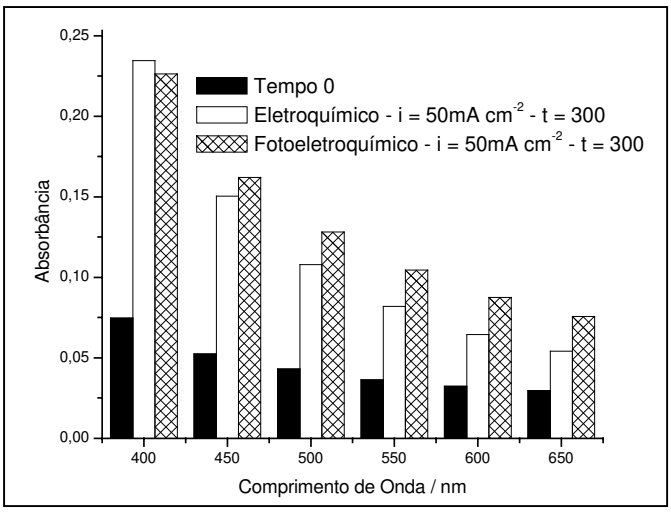


Figura 4.37: Análises espectrofotométricas do efluente em vários comprimentos de onda. Processos eletroquímico com 50 mA cm^{-2} e fotoeletroquímico com 50 mA cm^{-2} e lâmpada 02, tempo de 5 horas.

Pode-se verificar que após cinco horas de eletrólise e fotoeletrólise, os valores de absorbância são maiores que no tempo zero, atingindo o máximo de aproximadamente 0,24 (u.a.). Mas quando estes valores finais são comparados com os obtidos nas análises dos processos fotolítico (Figura 4.7) e fotocatalítico (Figura 4.17), nota-se que são bem menores, ou seja, o efluente está escurecendo com o tempo, mas de forma menos intensa ao utilizar os processos eletroquímico e fotoeletroquímico.

Nota-se também que os valores de absorbância são um pouco maiores no processo fotoeletroquímico na maioria dos comprimentos de onda, ou seja, o efluente escureceu de forma mais intensa que na eletrólise. Como foi dito anteriormente, o composto orgânico presente no efluente que tem a característica de intensificar a coloração no meio aquoso é a benzoquinona. E as análises efetuadas por CLAE mostraram que a concentração deste composto aumenta no início do tratamento, como pode ser visto na Figura 4.32. Embora tenha sido detectada maior quantidade de benzoquinona ao processar o efluente pela eletrólise, este não apresentou coloração mais escura. Portanto, conforme citado nos itens anteriores, possivelmente existe um ou mais compostos orgânicos que estejam influenciando no escurecimento do efluente, quando tratado,

que pode ser a formação, por exemplo, de dímeros e/ou polímeros provenientes da oxidação do fenol.

Com a finalidade de visualizar o comportamento do efluente quanto a sua coloração durante os trezentos minutos do ensaio fotoeletroquímico, foi construído um gráfico de absorbância normalizada em função do tempo de processamento nos diversos comprimentos de onda, apresentado na Figura 4.38.

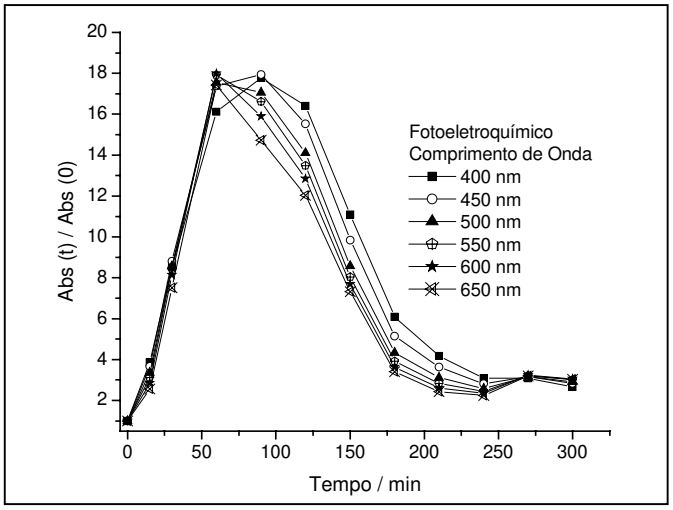


Figura 4.38: Perfis das unidades de absorbância normalizadas em função do tempo de experimento, em vários comprimentos de onda. Processo fotoeletroquímico, i = 50 mA cm^{-2}, lâmpada 02.

A análise efetuada mostra que existe um aumento inicial no valor de absorbância do efluente nos primeiros sessenta minutos de tratamento para alguns comprimentos de onda e até noventa minutos para outros, com posterior diminuição e novo aumento até finalizar o processo.

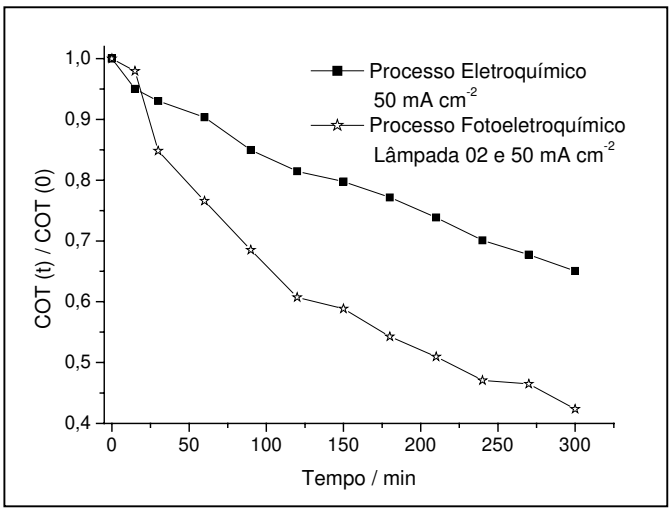
Pode-se verificar na Figura 4.37 que após cinco horas de tratamento fotoeletroquímico, o efluente apresentou maior valor de absorbância que no processo eletroquímico, mas a diferença é pequena. Embora o efluente fenolado tenha escurecido de forma mais intensa na fotoeletrólise, verificando as análises realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência, este processo foi o mais eficiente.

4.4.1 – Comportamento comparativo do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a eletrólise e fotoeletrólise

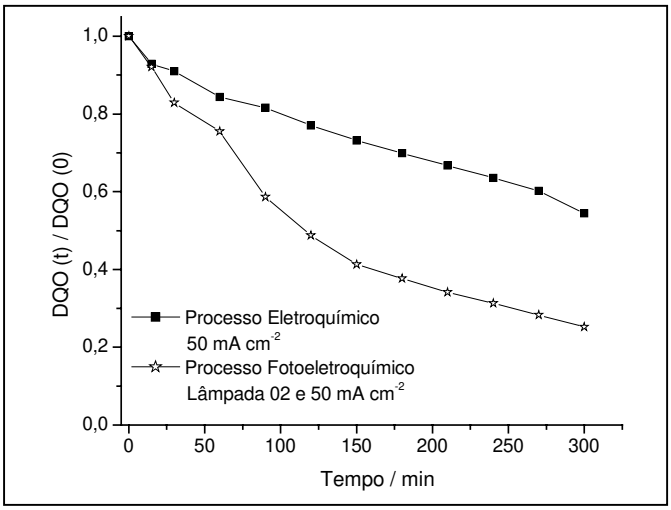
Além da cromatografia líquida de alta eficiência e da espectrofotometria UV-Visível, análises de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio também foram efetuadas no efluente fenolado. As mesmas amostras retiradas nos tempos pré-determinados, durante o tratamento fotoeletroquímico, foram utilizadas.

Nas Figuras 4.39 e 4.40 são mostrados os resultados obtidos em gráficos de concentração normalizada de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. São apresentados os resultados da eletrólise com aplicação de 50 mA cm^{-2} e da fotoeletrólise com lâmpada 02 e densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}.

São observadas de forma muito clara as diferenças entre os dois processos, seja na análise do carbono orgânico total, como na de demanda química de oxigênio. Pode-se verificar diminuições nas suas concentrações e de forma muito mais acentuada na fotoeletrólise.



(4.39)



(4.40)

Figuras 4.39 e 4.40: Perfis de decaimento das concentrações normalizadas de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processos eletroquímico e fotoeletroquímico, i = 50 mA cm^{-2}, lâmpada 02.

A tabela 4.2 mostra as porcentagens de reduções destas análises após cinco horas de tratamento do efluente real.

Tabela 4.2: Porcentagens de reduções de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, obtidas nos processos eletroquímico e fotoeletroquímico, após cinco horas de tratamento do efluente fenolado.

Processos	**COT %**	**DQO %**
Eletroquímico	35	46
Fotoeletroquímico	60	75

Com estes resultados, nota-se que o processo fotoeletroquímico é mais eficiente que o eletroquímico ao aplicar a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}. Ao observar a Tabela 4.1, verifica-se que a fotoeletrólise também é mais eficiente que a eletrólise ao utilizar 100 mA cm^{-2}. Estes valores são bastante significativos, pois em apenas cinco horas de tratamento foram atingidos valores de porcentagens de reduções de DQO de 46 % e 75 % na eletrólise e fotoeletrólise, respectivamente, sendo que no tratamento biológico do efluente fenolado, utilizado na empresa fabricante de fenol, chega-se a aproximadamente 98 % de redução de demanda química de oxigênio após cinco a sete dias de tratamento.

4.5 – Análise Cinética Comparativa da Redução de COT e DQO

Com o objetivo de verificar qual dentre os quatro processos aplicados no tratamento do efluente real fenolado apresentou melhor desempenho, foi efetuada uma análise cinética com os dados obtidos em carbono orgânico total e demanda química de oxigênio em todos os experimentos realizados.

Nestes ensaios, observou-se que a concentração de COT e DQO apresentou um decaimento exponencial em função do tempo de eletrólise. O perfil de redução exponencial aponta para uma cinética de pseudoprimeira ordem.

A cinética de primeira ordem em um processo eletroquímico pode ser expressa por uma equação que descreve o comportamento da concentração da espécie reagente em função do tempo de eletrólise e ela é proveniente de uma equação diferencial. O seu desenvolvimento pode ser visto em seguida:

$$\frac{dC}{dt} = -KC \tag{4.1}$$

$$\frac{dC}{C} = -Kdt \tag{4.2}$$

Integrando entre limites apropriados tem-se que:

$$\ln\frac{C(t)}{C(0)} = -Kt \tag{4.3}$$

$$C(t) = C(0)\exp - Kt \quad , \quad [\mathrm{K}] = \mathrm{s}^{-1} \tag{4.4}$$

Para efeitos práticos de ampliação da escala de projeto de reatores maiores, define-se K como sendo:

$$K = k\frac{A}{V} \quad , \quad [\mathrm{k}] = \mathrm{m/s} \tag{4.5}$$

Portanto,

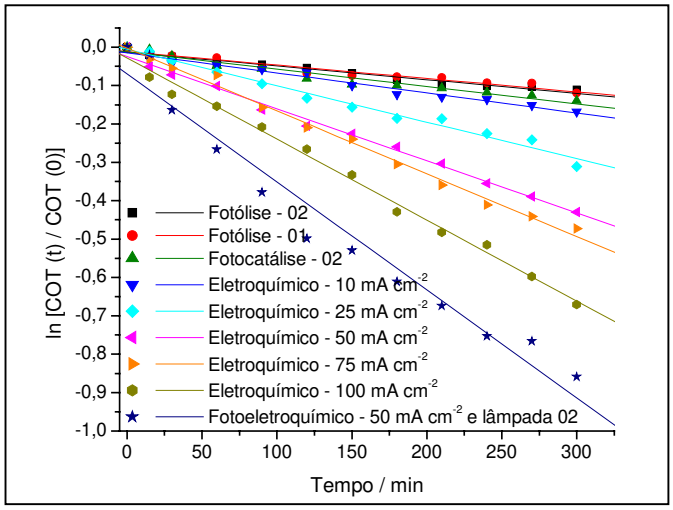
$$C(t) = C(0)\exp[(-k\frac{A}{V}).t] \tag{4.6}$$

Nesta equação, C_t e C_0 são as concentrações nos tempos t e t=0 (zero) respectivamente, A é a área do eletrodo e V é o volume total da solução tratada, valores esses conhecidos. Esta constante cinética k pode ser calculada para cada curva de decaimento de concentração em

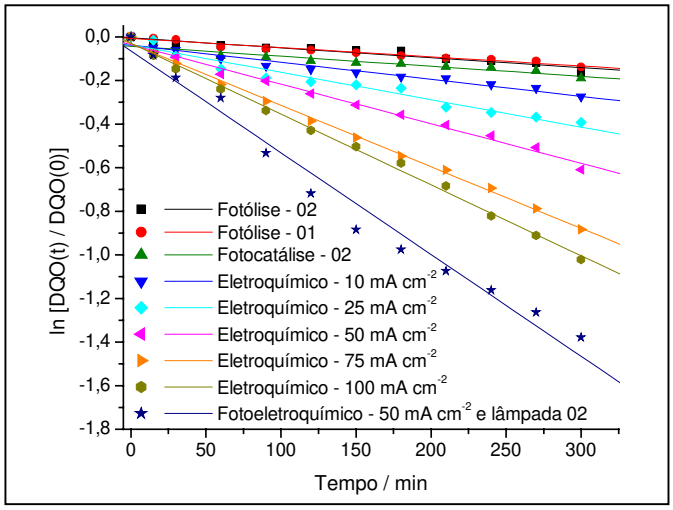
função do tempo, a partir dos coeficientes angulares (s) do gráfico de [$\ln(C_t/C_0)$] *vs* tempo (t)], apresentada nas Figuras 4.41 para COT e 4.42 para DQO, considerando-se que:

$$s = -k\,A/V \qquad (4.7)$$

Os valores de k foram calculados a partir da equação 4.7 para as diferentes densidades de corrente utilizadas no processo eletroquímico e para os processos fotocatalítico e fotoeletroquímico. Na Tabela 4.3 são mostrados os valores da constante cinética k em relação ao processo utilizado.



(4.41)



(4.42)

Figuras 4.41 e 4.42: Perfis de linearização de COT e DQO, respectivamente, em função do tempo de experimento. Processos fotolítico, fotocatalítico, eletroquímico e fotoeletroquímico.

Tabela 4.3 – Valores das constantes cinéticas de COT e DQO em relação aos processos oxidativos aplicados no tratamento do efluente real fenolado (equação 4.6).

Processos	**$-k_{COT}$ / 10^{-6} m.s^{-1}**	**$-k_{DQO}$ / 10^{-6} m.s^{-1}**
Fotocatálise: lâmpada 02	0,44	0,45
Eletroquímico: 10 mA cm^{-2}	0,51	0,77
25 mA cm^{-2}	0,93	1,24
50 mA cm^{-2}	1,33	1,78
75 mA cm^{-2}	1,61	2,76
100 mA cm^{-2}	2,07	3,19
Fotoeletroquímico: lâmpada 02 e 50 mA cm^{-2}	2,75	4,58

Devido à inviabilidade de verificar o comportamento do processo fotolítico diante da análise cinética de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, com o cálculo de k apresentado na tabela acima, foram realizados cálculos de K a partir da equação 4.4 para todos os processos estudados. Nesta equação não são considerados a área do eletrodo e o volume do reator. Os valores obtidos nos cálculos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de K de COT e DQO em relação aos processos oxidativos aplicados no tratamento do efluente real fenolado (equação 4.4).

Processos	**$-K_{COT}$ / 10^{-6} s^{-1}**	**$-K_{DQO}$ / 10^{-6} s^{-1}**
Fotólise: lâmpada 01	5,83	7,03
lâmpada 02	5,95	7,57
Fotocatálise: lâmpada 02	7,55	7,67
Eletroquímico: 10 mA cm^{-2}	8,70	13,0
25 mA cm^{-2}	15,8	21,0
50 mA cm^{-2}	22,7	30,3
75 mA cm^{-2}	27,3	47,0
100 mA cm^{-2}	35,2	54,2
Fotoeletroquímico: lâmpada 02 e 50 mA cm^{-2}	46,8	77,8

Pode-se observar a partir dos valores da constante cinética k apresentados na Tabela 4.3, que o processo eletroquímico foi muito mais eficiente que o fotocatalítico, e conforme aumentam-se as densidades de correntes aplicadas, tem-se maiores valores de k. No processo fotoeletroquímico, as constantes cinéticas calculadas, tanto de COT como o de DQO são bem maiores que nos outros processos. Estas análises mostram que a combinação dos processos eletroquímico com o fotocatalítico apresentou melhor desempenho e foi o mais eficiente para a redução de carbono orgânico total e de demanda química de oxigênio.

Na Tabela 4.4 nota-se que no processo fotolítico, a lâmpada 02 foi um pouco mais eficiente que a 01. Quanto ao comportamento dos outros processos, igualam ao apresentado ao calcular a constante cinética (k), ou seja, quanto maior o valor da densidade de corrente aplicada na eletrólise, maior o valor de K. Também é verificado que a fotoeletrólise é o processo mais eficiente na remoção de COT e DQO. É importante observar que a fotoeletrólise a 50 mA cm^{-2} é mais eficiente que a eletrólise a 100 mA cm^{-2}.

4.6 – Conclusões Parciais

No processo de fotólise, ao utilizar as duas lâmpadas, foram verificados aumentos nas concentrações de benzoquinona e DMPC sem decréscimo com o tempo, diminuição na quantidade de fenol e acetofenona durante todo o experimento e aumento inicial com posterior redução de hidroquinona e HPOC. Na análise por UV-Visível, foi notado na amostra final, o escurecimento do efluente de forma um pouco menos intensa ao utilizar a lâmpada 02 (Figura 4.7), na maioria dos comprimentos de onda, além de apresentar uma porcentagem de redução de DQO um pouco maior e também de não existir grande diferença na porcentagem de remoção de TOC quando comparado com a lâmpada 01.

Pelos resultados obtidos nas análises feitas com o efluente ao ser tratado por fotólise, foi observado que este processo não é eficiente para ser aplicado isoladamente. Mas entre as duas lâmpadas utilizadas, a de número 02 foi a que apresentou melhor desempenho, conforme

comentado no parágrafo acima. Por este motivo optou-se em trabalhar com a lâmpada 02 no processo fotocatalítico e fotoeletroquímico.

Os resultados obtidos em CLAE, ao processar o efluente real pela fotocatálise, mostraram que este processo não é muito eficiente na degradação dos compostos orgânicos analisados, ou seja, não houve diminuição nas concentrações de alguns compostos com o tempo. Já nas análises de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, quando comparado com o processo fotolítico, pode-se dizer que a fotocatálise ainda se mostra um pouco mais eficiente (Figuras 4.19 e 4.20), atingindo máxima porcentagem de redução de 13 % de COT e 17,3 % de DQO, mas também ainda não é um processo adequado para tratar o efluente de forma isolada.

No processo eletroquímico, pelos resultados obtidos nas análises efetuadas por cromatografia líquida de alta eficiência, foram notadas algumas tendências no comportamento dos compostos orgânicos independente das densidades de corrente aplicadas, conforme podem ser vistos no item 4.3. Houve a oxidação acentuada de fenol, o aumento inicial de benzoquinona com posterior diminuição, os perfis de decaimento das concentrações de hidroquinona e acetofenona. Já a análise por espectrofotometria de UV-Visível mostrou que em 50 mA cm^{-2} (Figura 4.27), após cinco horas de tratamento, o efluente apresentou menor valor de unidade de absorbância na maioria dos comprimentos de onda, ou seja, ele escureceu de forma menos intensa que nas outras correntes utilizadas no processo, por isso a escolha desta densidade de corrente para o processo fotoeletroquímico.

No processo fotoeletroquímico foi observado o escurecimento do efluente após cinco horas de tratamento, de forma um pouco mais intensa que no processo eletroquímico em 50 mA cm^{-2}, mas a diferença é bem pequena. Apesar deste resultado, ao verificar as análises realizadas por cromatografia, a fotoeletrólise mostrou-se bastante eficiente na remoção dos compostos orgânicos, exceto para o DMPC.

Nas análises efetuadas em CLAE para o monitoramento das concentrações dos compostos orgânicos, existe um tipo de comportamento que está presente em todos os processos utilizados para o tratamento do efluente real fenolado, que é a não degradação de dimetil fenil carbinol

(DMPC) para valores menores que a concentração inicial. Nota-se a existência de um aumento na sua quantidade no início do processamento, com posterior diminuição, mas sempre finalizando com concentração maior ou igual ao iniciar o tratamento.

Verifica-se também nas análises cromatográficas algumas variações nas concentrações dos principais compostos orgânicos analisados, conforme o processo utilizado no tratamento do efluente, mas isso se deve possivelmente ao fato das velocidades de reações serem diferentes em cada processo, favorecendo assim, a degradação de determinados compostos. A existência de outros componentes no meio aquoso, conforme foi citado no capítulo de procedimento experimental, pode também estar influenciando na degradação dos orgânicos analisados. É possível que estes outros componentes, apesar de estarem presentes em concentrações minoritárias, estejam reagindo com os principais compostos e / ou entre si, de forma mais ou menos acentuada de acordo com o processamento aplicado.

Capítulo 5

Resultados e Discussão: Seqüências de Reações Desenvolvidas no Processo de Degradação Eletroquímica

Neste capítulo serão apresentados os estudos realizados sobre as possíveis rotas de reações de degradação eletroquímica dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente, fenol, hidroquinona, benzoquinona, dimetil fenil carbinol (DMPC), hidroperóxido de cumeno (HPOC) e acetofenona.

Os estudos envolveram eletrólises a potenciais constantes destes compostos, realizados em uma célula de um compartimento, onde foram acomodados três eletrodos, o eletrodo de trabalho de DSA®, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado. Todos os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab, interfaceado a um microcomputador.

As soluções foram preparadas com o eletrólito suporte de sulfato de potássio na concentração 0,05 mol L^{-1} e os compostos orgânicos usados foram os mesmos dos padrões para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os valores de pH destas soluções também foram ajustadas para 8,5, que é o meio em que o efluente real se encontra.

Em cada ensaio foi utilizado um volume de 50 mL de solução. Para alguns compostos, primeiramente foi realizada uma eletrólise no potencial de 1,5 V por um período de dez minutos (600 segundos) e em seguida, efetuadas as eletrólises por um período máximo de cinco horas, de onde foram retiradas amostras em tempos pré-determinados para verificar os perfis de

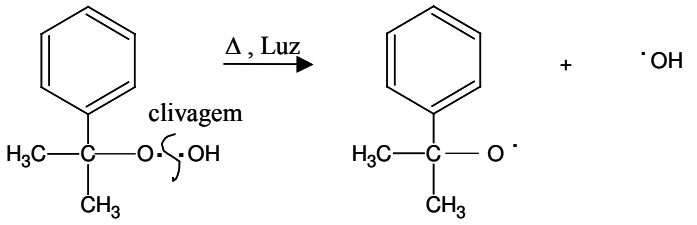
decaimento das suas concentrações e formações de compostos provenientes de suas degradações, por meio de análises cromatográficas.

5.1 – Hidroperóxido de Cumeno (HPOC)

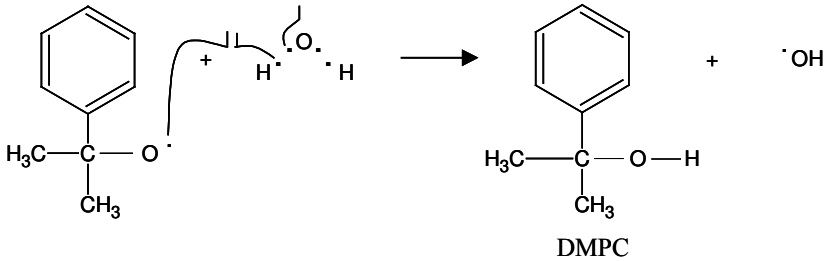
O hidroperóxido de cumeno está presente no efluente real fenolado e é proveniente da oxidação do cumeno, composto este utilizado como matéria-prima no processo de fabricação de fenol. Segundo Santos, 2001, este composto transforma-se facilmente a dimetil fenil carbinol (DMPC), por redução. Portanto, foram realizados estudos quanto a possível seqüência de reações de degradação do hidroperóxido de cumeno e as reações envolvidas são apresentadas em seguida.

Os compostos hidroperóxidos em geral são muito instáveis e podem facilmente sofrer uma clivagem na sua ligação -OH. A presença de luz e / ou aquecimento no meio aquoso já são suficientes para que ocorra este fenômeno de quebra de ligação. Feng-He e colaboradores [2000] estudaram o mecanismo de oxidação de cumeno e detectaram a redução do HPOC para DMPC.

A equação 5.1.1 mostra a reação, onde se tem a formação do radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) mais o radical cumil. Este, por sua vez, pode reagir com o hidrogênio da água formando o dimetil fenil carbinol mais o radical $^{\bullet}OH$, como pode ser visto na equação 5.1.2.

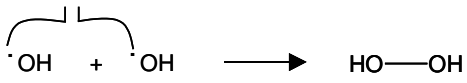


(5.1.1)



(5.1.2)

Os radicais hidroxilas podem reagir entre si, formando assim, o H_2O_2 no meio aquoso (equação 5.1.3), ou esses radicais $^{\bullet}OH$ formados podem reagir com qualquer outro composto orgânico existente no meio aquoso.



(5.1.3)

Esta hipótese de redução de HPOC para DMPC foi verificada pela eletrólise a potencial constante, utilizando-se a placa plana de DSA® como eletrodo de trabalho. Foi realizado um ensaio com aplicação de potencial de –1,0 V por um período de cinco horas, em uma solução de sulfato de potássio 0,05 mol L^{-1} e hidroperóxido de cumeno 1 m mol L^{-1}. As amostras retiradas nos tempos pré-determinados foram analisadas por CLAE. O resultado obtido neste ensaio é apresentado na Figura 5.1, em um gráfico de concentração em mg L^{-1}, em função do tempo de experimento, em minutos.

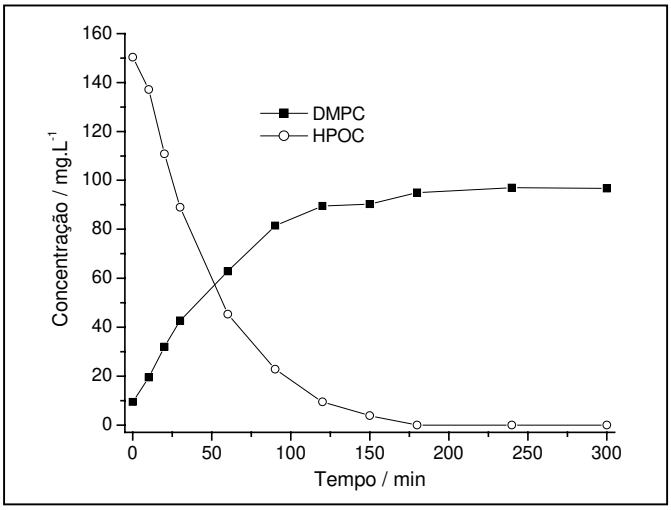
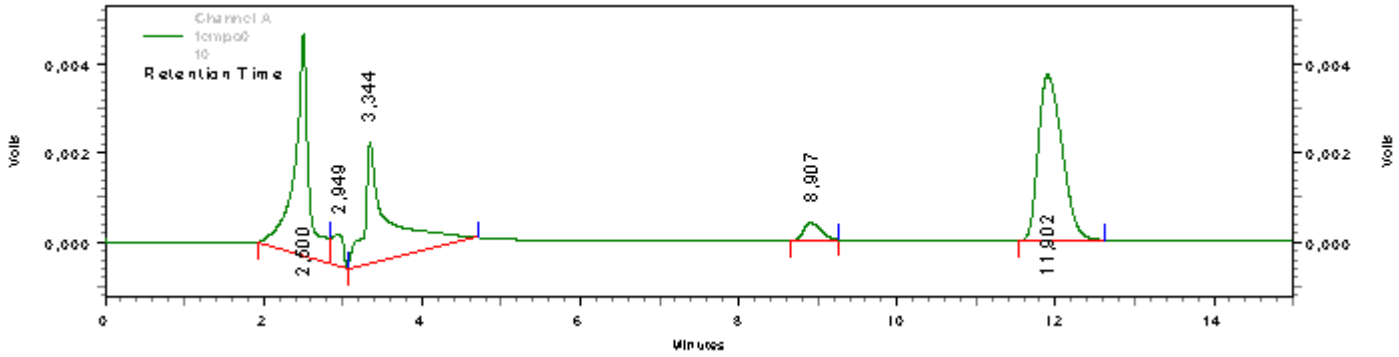


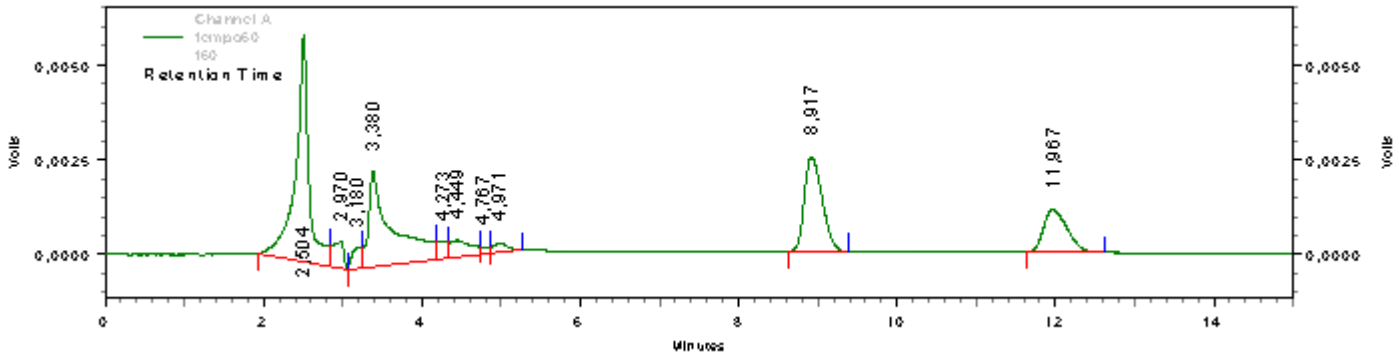
Figura 5.1: Perfis das concentrações de DMPC e HPOC em função do tempo de eletrólise. E = -1,0 V *vs* ECS, pH 8,5.

Na Figura 5.1, pode-se notar que a concentração de HPOC diminui com o tempo de ensaio enquanto a de DMPC aumenta. Este comportamento mostra que realmente existe a transformação de hidroperóxido de cumeno em dimetil fenil carbinol.

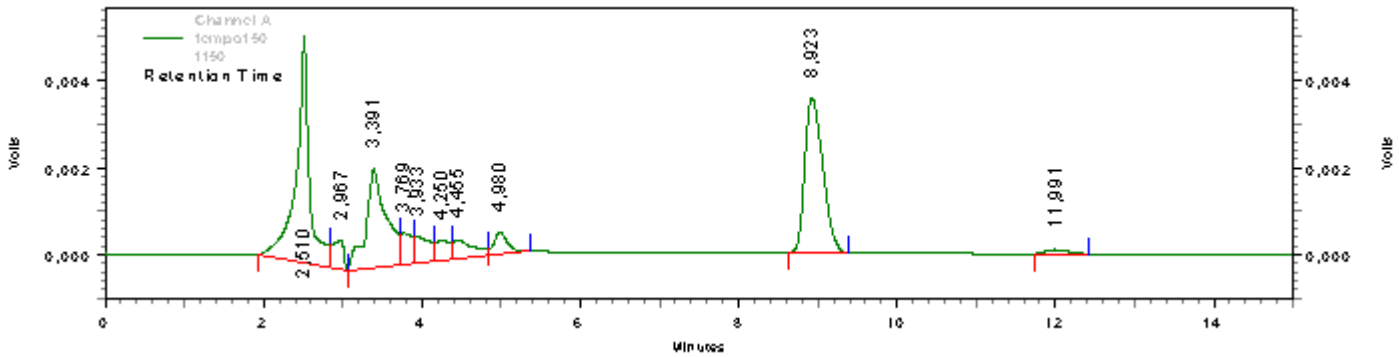
Os cromatogramas nos tempos 0, 60, 150 e 300 minutos, obtidos nas análises efetuadas em CLAE, são apresentados na Figura 5.2.



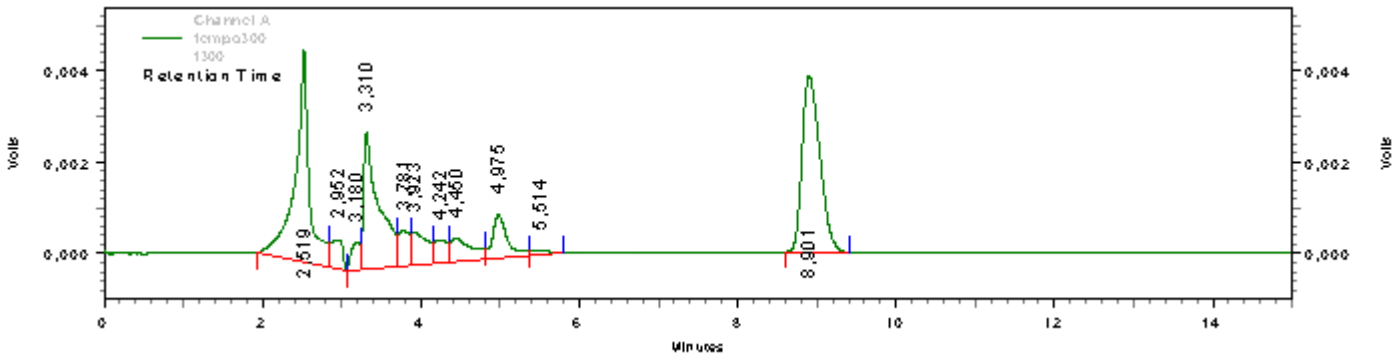
(Tempo zero)



(Tempo 60 minutos)



(Tempo 150 minutos)



(Tempo 300 minutos)

Figura 5.2: Cromatogramas nos tempos 0, 60, 150 e 300 minutos, obtidos no ensaio de eletrólise a potencial constante com o HPOC.

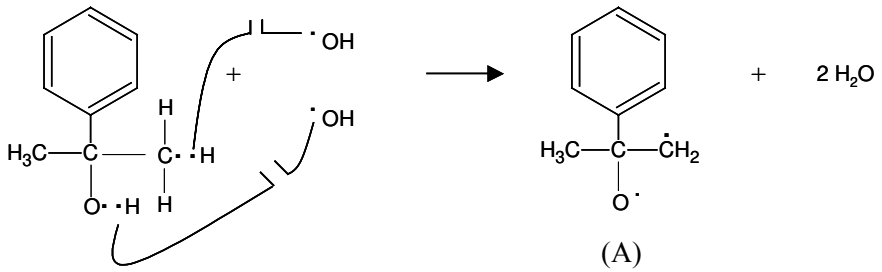
Na Figura 5.2, pode-se observar picos nos tempos de retenção em aproximadamente nove e doze minutos, referentes aos compostos DMPC e HPOC, respectivamente. Nota-se que o pico em nove minutos aumenta com o tempo de eletrólise e o de doze minutos diminui, de forma a não ser mais detectado no cromatógrafo após cinco horas de experimento. Estes cromatogramas mostram realmente o fenômeno apresentado no gráfico da Figura 5.1, ou seja, a degradação do HPOC e o aumento da concentração de DMPC. Portanto, a rota de reações para a degradação do hidroperóxido de cumeno, proposta e apresentada nas equações 5.1.1 a 5.1.3, está sendo comprovada.

O aumento da quantidade de dimetil fenil carbinol também é evidenciado nos experimentos realizados no reator fotoeletroquímico, ao tratar o efluente real fenolado. Na Figura 4.24, apresentada no capítulo 4, nota-se o acréscimo nos valores das concentrações normalizadas deste composto com o tempo de eletrólise.

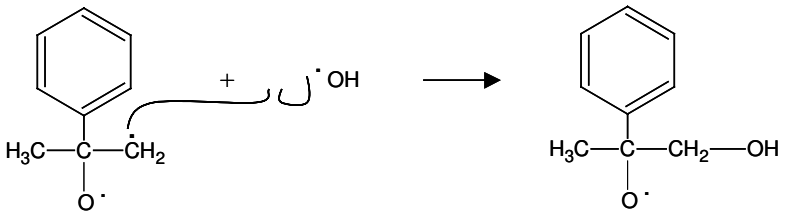
5.2 – Dimetil Fenil Carbinol (DMPC)

O DMPC, outro composto já existente no efluente fenolado e também proveniente da transformação de HPOC, possivelmente esteja se degradando para acetofenona, através da oxidação via radicais hidroxilas gerados no processo eletroquímico, ao utilizar o anodo comercial DSA®. As possíveis reações envolvidas no processo de degradação são apresentadas nas equações 5.2.1 a 5.2.6.

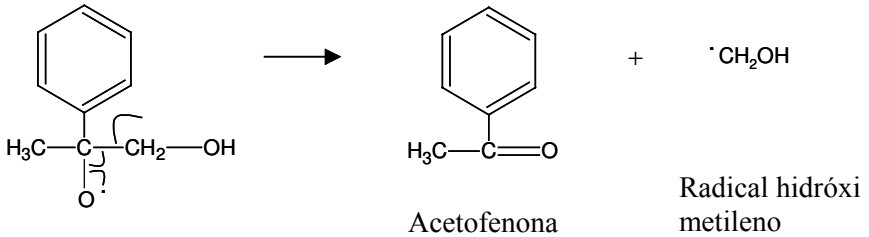
Primeiramente a hidroxila pertencente ao DMPC reage com dois radicais $^{\bullet}OH$ formando o composto radicalar (A) mais água (equação 5.2.1). O composto formado (A) reage com o radical hidroxila formando o radical alcóxi (equação 5.2.2). Este por sua vez, sofre um rearranjo, dando origem a acetofenona e o radical hidróxi metileno ($^{\bullet}CH_2OH$), conforme a equação 5.2.3.



(A) (5.2.1)

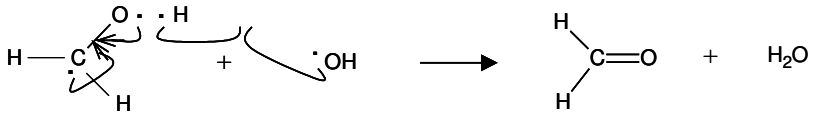


Radical alcóxi (5.2.2)



Acetofenona — Radical hidróxi metileno (5.2.3)

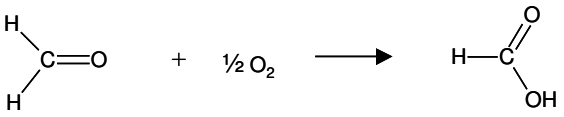
O composto $^{\bullet}CH_2OH$ reage com o radical $^{\bullet}OH$, formando água mais o formaldeído (equação 5.2.4).



(5.2.4)

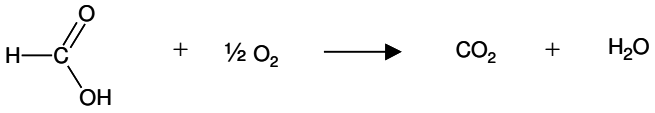
Formaldeído

O formaldeído pode reagir com o oxigênio, formando o ácido fórmico (equação 5.2.5) que pode se oxidar até a formação de dióxido de carbono e água (5.2.6).



(5.2.5)

Ácido fórmico



(5.2.6)

Mesmo com a possibilidade de sua degradação para acetofenona, o DMPC mostrou-se resistente à degradação durante o processamento. Este fato pode ser observado com as análises efetuadas por CLAE que são apresentadas no capitulo 4, nas Figuras 4.24 e 4.34. Nota-se que os teores de DMPC aumentam provavelmente devido à redução de HPOC, havendo posterior diminuição da sua concentração, mas os teores finais de dimetil fenil carbinol são sempre maiores que os iniciais, conforme observado nas Figuras 4.24 e 4.34.

Para saber a possível existência de oxidação deste composto orgânico, foi realizada uma eletrólise utilizando-se o mesmo eletrodo comercial DSA®. Foi aplicado um potencial constante de 1,5 V (região de evolução de oxigênio) durante 600 segundos, em uma solução de sulfato de potássio 0,05 mol L^{-1} e DMPC na concentração 1 m mol L^{-1}. Na Figura 5.3 é apresentado o gráfico de densidade de corrente estacionária i em função do tempo de eletrólise.

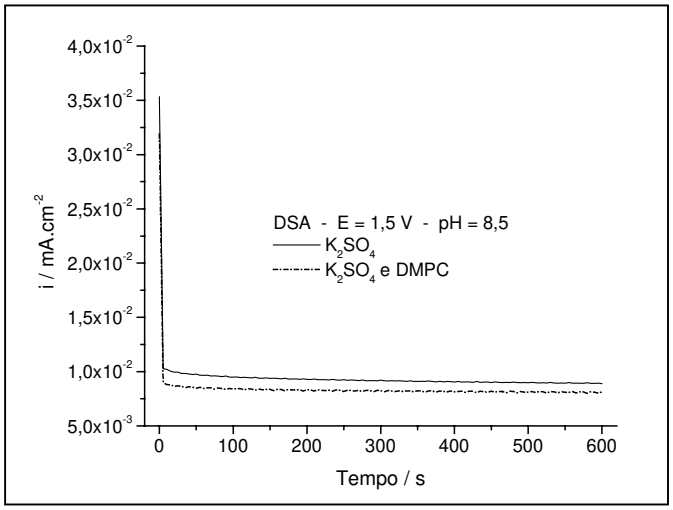


Figura 5.3: Perfis de corrente ao utilizar solução de K_2SO_4 0,05 mol L^{-1}, com e sem o DMPC (1 m mol L^{-1}), em pH 8,5, realizados no eletrodo de trabalho DSA®, potencial de 1,5 V *vs* ECS e tempo de 600 segundos.

Na Figura 5.3 nota-se a existência de uma diferença na resposta da densidade de corrente estacionária, sendo menor para a solução com o composto orgânico. Este comportamento mostra que o DMPC está oxidando-se na região de evolução de oxigênio do DSA®.

As reações que ocorrem na superfície do anodo dimensionalmente estável (DSA®), segundo estudos de Comninellis e De Batisti, 1996; Savall, 1995; Foti e colaboradores, 1997, estão descritas e apresentadas no item 2.2 do capítulo 2, nas equações 2.2.1, 2.2.3 e 2.2.4.

Primeiramente ocorre a descarga da água com a formação de radicais hidroxilas que fica adsorvido na superfície do anodo DSA®, representado por MO_x conforme a equação 2.2.1.

Na equação 2.2.4, a espécie $MO_x(^{\bullet}OH)_{ads}$, ou seja, o radical hidroxila adsorvido fisicamente na superfície do eletrodo é consumida para oxidar os compostos orgânicos R, gerando assim, menor corrente de evolução de oxigênio. Juntamente, tem-se a reação concorrente que é a de evolução de oxigênio, conforme a equação 2.2.3.

Uma segunda eletrólise a potencial constante foi efetuada com o DMPC a uma concentração de 1 m mol L^{-1}, juntamente com a acetofenona a 0,5 m mol L^{-1}. Foi aplicado um potencial de 4,0 V *vs* ECS durante quatro horas. Na Figura 5.4 é apresentado o resultado obtido neste experimento, em um gráfico de concentração dos dois compostos que foi monitorada por CLAE, em função do tempo de eletrólise.

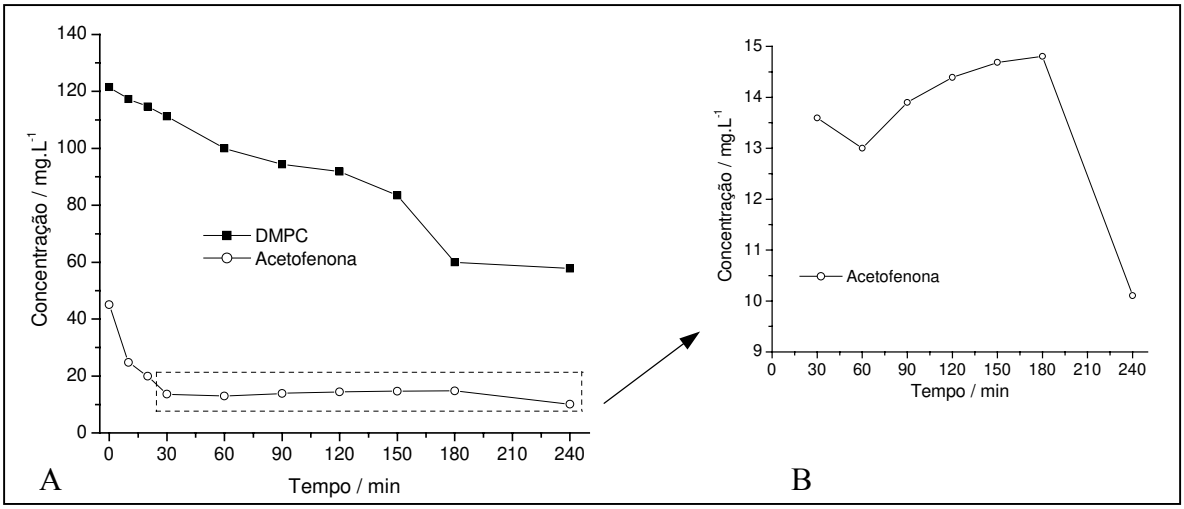


Figura 5.4: A) Perfis das concentrações de DMPC e acetofenona em função do tempo de eletrólise. E = 4,0 V *vs* ECS, pH 8,5. B) Ampliação da curva de acetofenona.

Na Figura 5.4 A, observa-se diminuição de DMPC com o tempo de experimento e ao mesmo tempo, verifica-se inicialmente também um decréscimo na concentração de acetofenona, mas após sessenta minutos ocorre um pequeno aumento na sua quantidade, conforme pode ser visto no gráfico ao lado (5.4 B), onde se tem um aumento de escala e este fato pode ser observado de forma mais clara. Portanto, foi possível confirmar a seqüência de reações de oxidação do DMPC proposta neste estudo.

Embora não tenha sido detectado aumento na concentração de acetofenona durante os experimentos realizados com o efluente real, ao utilizar o reator fotoeletroquímico, foi possível detectar a sua formação em uma solução preparada no ensaio de eletrólise a potencial constante. O que pode ser observado na Figura 4.25 (capítulo 4), quando o efluente é tratado eletroquimicamente a 10 mA cm^{-2}, é a existência de uma semelhança no perfil de decaimento de acetofenona quando comparado ao perfil apresentado no gráfico da figura 5.4 A. Existe uma pequena diminuição na sua concentração e depois verifica-se um patamar entre 15 e 60 minutos de tratamento (Figura 4.25). Possivelmente, em densidades de correntes baixas, a velocidade de reação para a formação da acetofenona é muito parecida com a sua velocidade de degradação. Já em correntes maiores não se observa este tipo de comportamento.

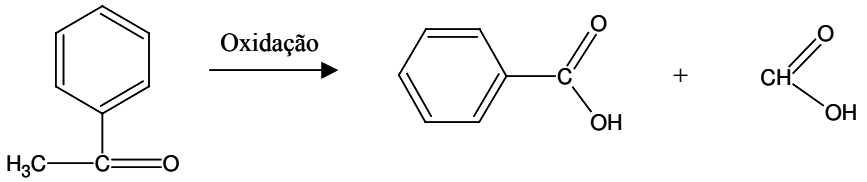
5.3 – Acetofenona

A acetofenona também é uma das principais substâncias que está presente no efluente fenolado, portanto, estudos quanto a sua degradação foram efetuados. Como o processo eletroquímico realizado em soluções contendo compostos orgânicos, utilizando-se anodos dimensionalmente estáveis, envolve reações de oxidação via radicais hidroxilas como visto no item anterior (5.2), estudos da oxidação da acetofenona via estes radicais também foram feitos. As possíveis reações de degradação deste composto, propostas neste trabalho, são apresentadas nas equações 5.3.1 a 5.3.15.

A oxidação da acetofenona via reação radicalar pode estar ocorrendo de duas maneiras.

A) Oxidação com formação de ácido benzóico e ácido fórmico.

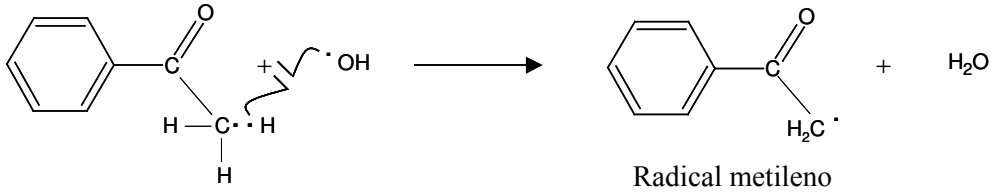
A reação global da oxidação da acetofenona com a formação de ácido benzóico mais ácido fórmico é mostrada na equação 5.3.1.



(5.3.1)

Acetofenona Ácido benzóico Ácido fórmico

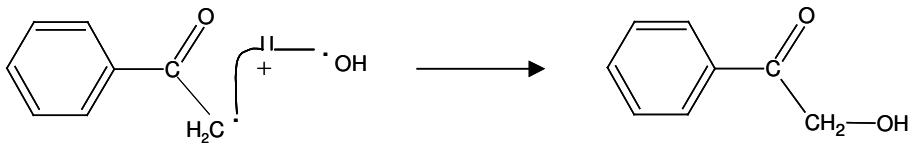
Primeiramente o radical hidroxila reage com o hidrogênio do grupo metil formando o radical metileno e água (equação 5.3.2).



(5.3.2)

Radical metileno

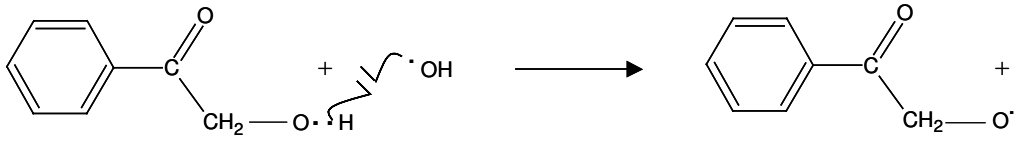
Em seguida, este composto radicalar oxida-se com o radical $^{\bullet}OH$, formando o intermediário 2 hidróxi acetofenona ($C_8H_8O_2$), conforme a equação 5.3.3.



(5.3.3)

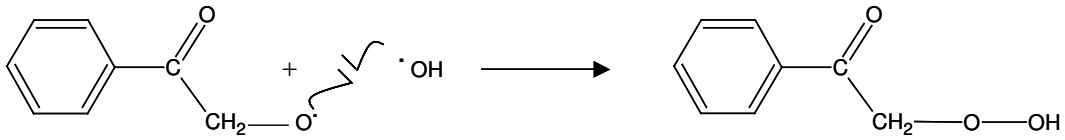
2 hidróxi acetofenona

O 2 hidróxi acetofenona reage novamente com o radical $^{\bullet}OH$, gerando um composto radicalar, o radical alcóxi (equação 5.3.4) que se oxidará com o $^{\bullet}OH$ formando outro intermediário, o 2 hidroperóxido de acetofenona ($C_8H_8O_3$), de acordo com a equação 5.3.5.



(5.3.4)

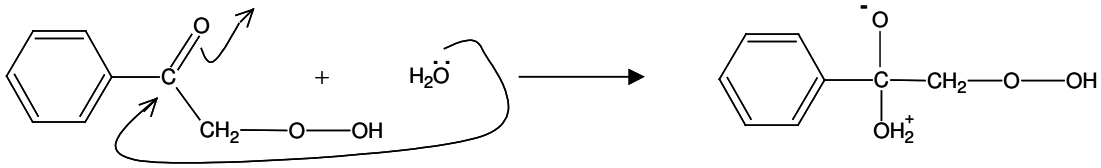
Radical alcóxi



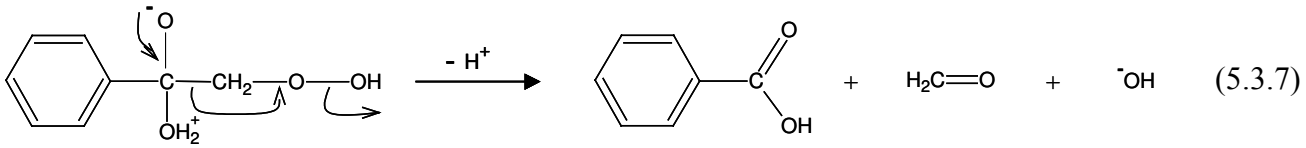
(5.3.5)

2 hidroperóxido de acetofenona

Em seguida, ocorre a reação de substituição com o intermediário 2 hidróxido de acetofenona, ou seja, adição da água (equação 5.3.6), e eliminação do hidrogênio (equação 5.3.7), dando origem ao ácido benzóico mais formaldeído.



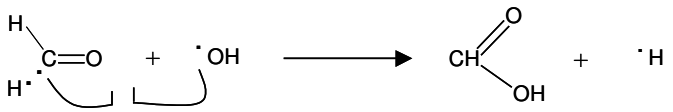
(5.3.6)



(5.3.7)

Ácido benzóico Formaldeído

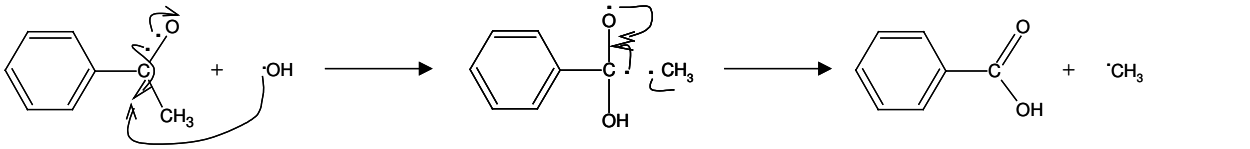
O formaldeído formado reage com o radical hidroxila formando o ácido fórmico mais o hidrogênio radicalar (equação 5.3.8).



(5.3.8)

B) Oxidação com formação ácido benzóico e metanol

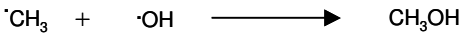
Uma outra possibilidade de mecanismo de degradação da acetofenona é a sua reação com o radical hidroxila formando um composto radicalar que sofrerá um rearranjo, dando origem ao ácido benzóico mais o radical metil (equação 5.3.14).



(5.3.14)

Ácido benzóico Radical metil

O radical metil pode reagir com o radical •OH formando o metanol (equação 5.3.15).



(5.3.15)

Com o objetivo de verificar a possível existência da reação de oxidação da acetofenona ao utilizar o anodo dimensionalmente estável, foram realizadas eletrólises a potenciais constantes utilizando-se a mesma placa plana de DSA®. Primeiramente foi efetuado um ensaio na região de evolução de oxigênio deste material por um período de 600 segundos. Foi aplicado um potencial de 1,5 V *vs* ECS nas soluções de K_2SO_4 sem e com a presença de acetofenona 1 m mol L^{-1}.

Na Figura 5.5 são apresentados os resultados obtidos em gráfico de densidade de corrente em função do tempo de eletrólise. Pode-se notar que a resposta da corrente estacionária da solução que tem o composto orgânico é menor que a de sulfato de potássio. Isto significa que a acetofenona está degradando-se através da reação de oxidação por meio dos radicais hidroxilas, conforme reações apresentadas no item 2.2 do capítulo 2.

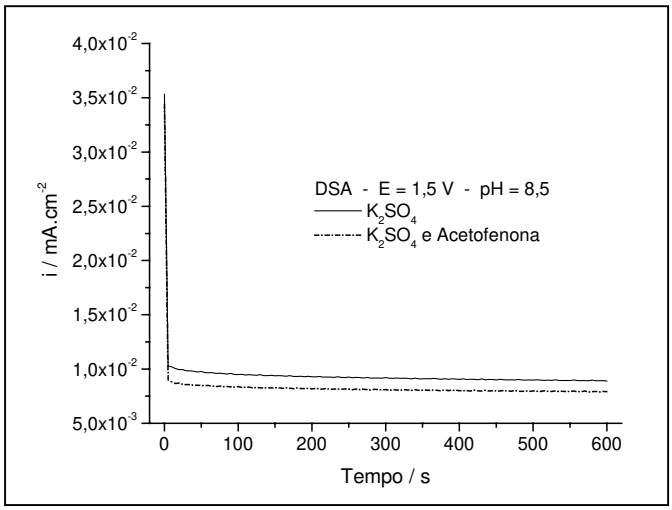


Figura 5.5: Perfis de corrente ao utilizar solução de K_2SO_4 0,05 mol L^{-1}, com e sem a acetofenona (1 m mol L^{-1}), em pH 8,5, realizados no eletrodo de trabalho DSA®, potencial de 1,5 V *vs* ECS e tempo de 600 segundos.

Além da eletrólise com duração de dez minutos, outro experimento de eletrólise a potencial constante foi realizado na solução contendo 1 m mol L^{-1} de acetofenona, juntamente com outros compostos (ácido benzóico e fenol) na concentração 0,5 m mol L^{-1}. O eletrodo utilizado foi o mesmo anodo dimensionalmente estável, a um potencial de 2,5 V por um período de cinco horas. As concentrações destes compostos foram monitoradas por cromatografia líquida de alta eficiência e o resultado é apresentado no gráfico de concentração em mg L^{-1} em função do tempo de experimento em minutos, que pode ser visualizado na Figura 5.6.

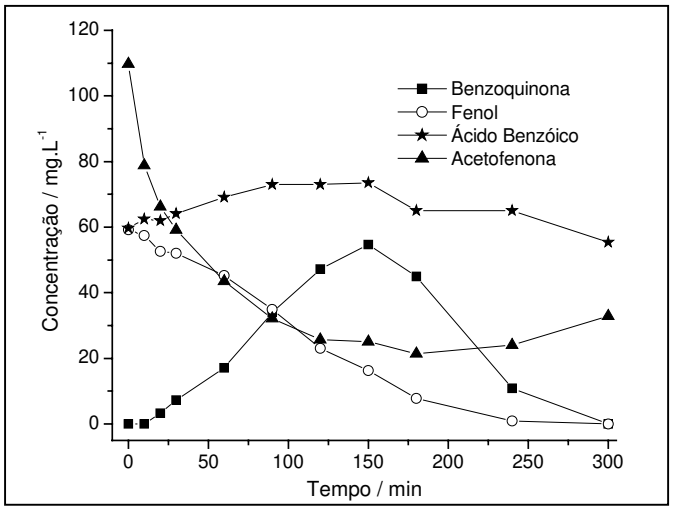


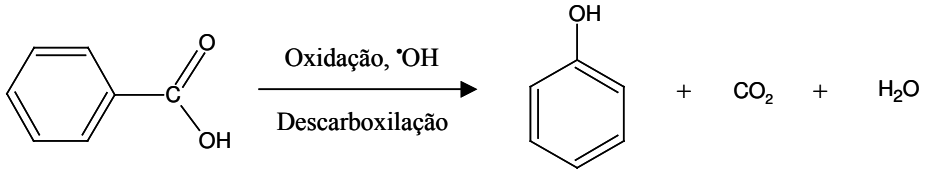
Figura 5.6: Perfis das concentrações de benzoquinona, fenol, ácido benzóico e acetofenona em função do tempo de eletrólise. E = 2,5 V *vs* ECS, pH 8,5.

No gráfico da Figura 5.6 verifica-se uma diminuição na concentração de acetofenona durante todo o processo. Ao mesmo tempo nota-se a formação de pequena quantidade de ácido benzóico, com posterior diminuição. Este comportamento comprova a rota de reações proposta, ou seja, a oxidação de acetofenona para ácido benzóico. A sequência de reações de degradação proposta é a seguinte: Acetofenona → ácido benzóico → fenol → quinonas. No mesmo gráfico, pode-se notar também uma diminuição na concentração de fenol e aumento da benzoquinona com posterior degradação, comportamento este esperado devido aos estudos realizados por vários pesquisadores, já citados anteriormente.

5.4 – Ácido Benzóico

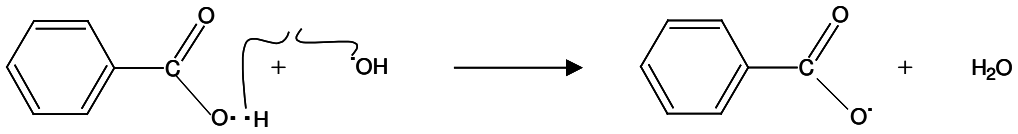
Embora o ácido benzóico não seja um composto encontrado inicialmente no efluente real fenolado, este pode ter sido formado segundo a seqüência de reações proposta na oxidação da acetofenona mostrada no item 5.3. Portanto, foram estudadas as possíveis reações de oxidação que podem ocorrer ao utilizar o eletrodo DSA®.

A possibilidade encontrada para a degradação do ácido benzóico foi através de reações sucessivas de oxidação e descarboxilação, formando fenol, dióxido de carbono e água. A reação global (5.4.1) é mostrada a seguir.



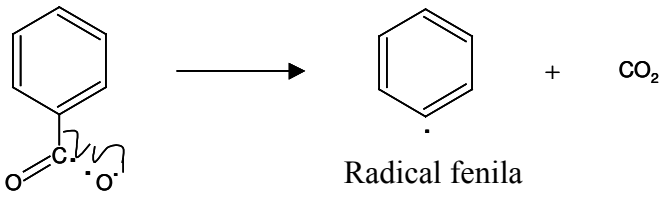
(5.4.1)

Primeiramente o ácido carboxílico reagirá com o radical hidroxila formando o composto radicalar $C_7H_5O_2^{\bullet}$ mais água (equação 5.4.2).



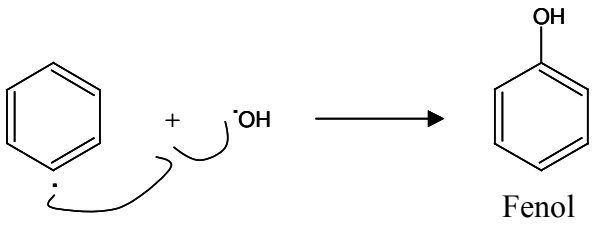
(5.4.2)

Em seguida, ocorre o processo de descarboxilação deste composto radicalar formando o radical fenila e dióxido de carbono, de acordo com a equação 5.4.3.



(5.4.3)

O radical fenila poderá reagir com o radical $^{\bullet}OH$ dando origem ao fenol (equação 5.4.4).



(5.4.4)

Para verificar a possibilidade de oxidação do ácido benzóico ao utilizar o eletrodo DSA®, foram realizados dois ensaios de eletrólises a potenciais constantes em soluções de sulfato de potássio 0,05 mol L^{-1}, sem e com o composto de interesse que foi preparada a uma concentração de 1 m mol L^{-1}. Primeiramente foi aplicado um potencial de 1,5 V no eletrodo por um período de 600 segundos (10 minutos) e em seguida, foi realizado um ensaio de cinco horas com o potencial de 2,5 V e acompanhamento da degradação do ácido benzóico e possível formação de fenol, por meio de análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 são apresentados os resultados obtidos na primeira e na segunda eletrólise, respectivamente.

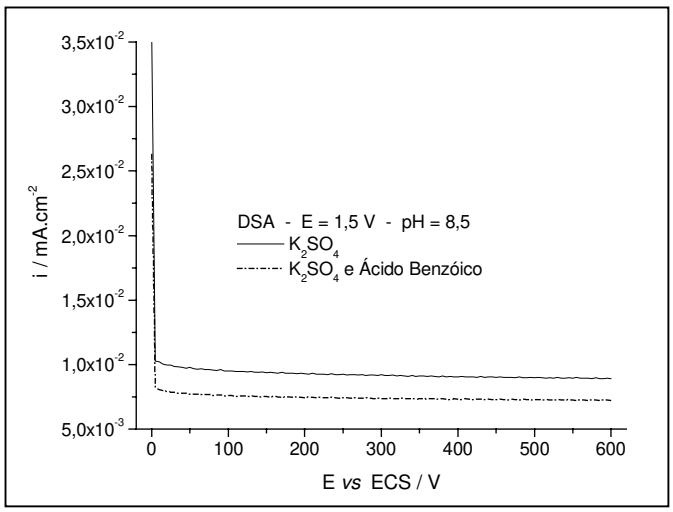


Figura 5.7: Perfis de corrente ao utilizar solução de K_2SO_4 0,05 mol L^{-1}, com e sem o ácido benzóico (1 m mol L^{-1}), em pH 8,5, realizados no eletrodo de trabalho DSA®, potencial de 1,5 V *vs* ECS e tempo de 600 segundos.

Na Figura 5.7 pode-se notar que a resposta da corrente estacionária da solução que tem o composto orgânico é menor que a de sulfato de potássio apenas. Isto significa que o ácido benzóico está degradando-se através da reação de oxidação por meio dos radicais hidroxilas, conforme reações apresentadas no item 2.2 do capítulo 2.

Já na Figura 5.8, tem-se o resultado do acompanhamento da degradação do composto orgânico por cromatografia líquida de alta eficiência, ao tratar a solução aquosa de ácido benzóico durante cinco horas. Embora tenha sido notada a diminuição de sua concentração com o tempo de eletrólise, não foi observada a formação de fenol no meio. No cromatógrafo também não foi detectado o aparecimento de qualquer outro pico em nenhum outro tempo de retenção ao trabalhar com o comprimento de onda de 270 nm, nem mesmo traços dos compostos derivados da oxidação do fenol, ou seja, hidroquinona e/ou benzoquinona. Isto pode ser um indício de que o ácido benzóico esteja oxidando-se, abrindo o anel benzênico e formando diretamente os ácidos orgânicos, os quais podem oxidar-se completamente a dióxido de carbono mais água.

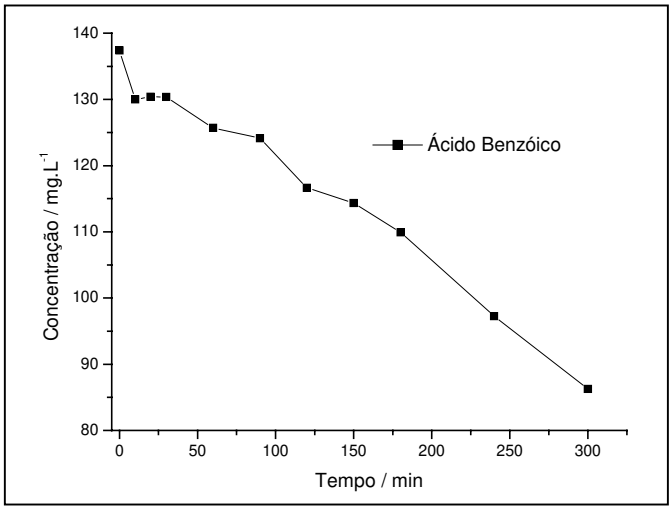
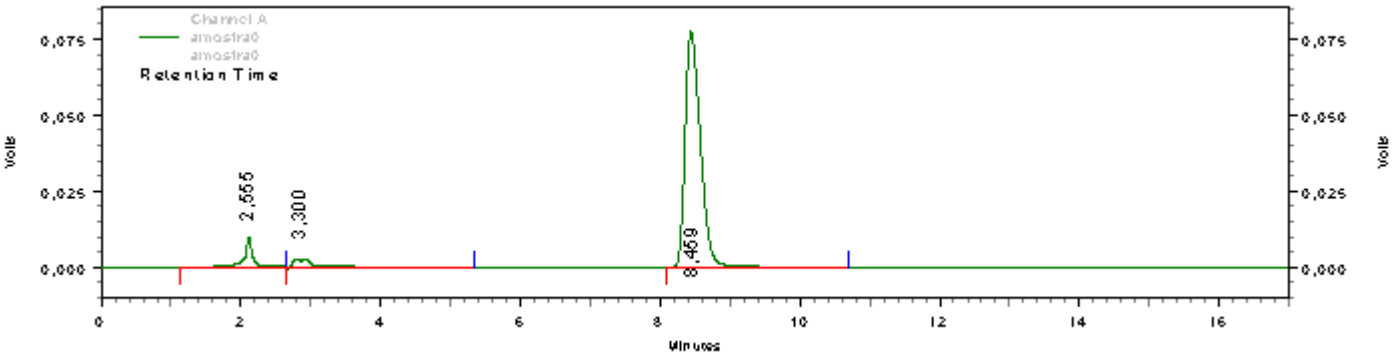
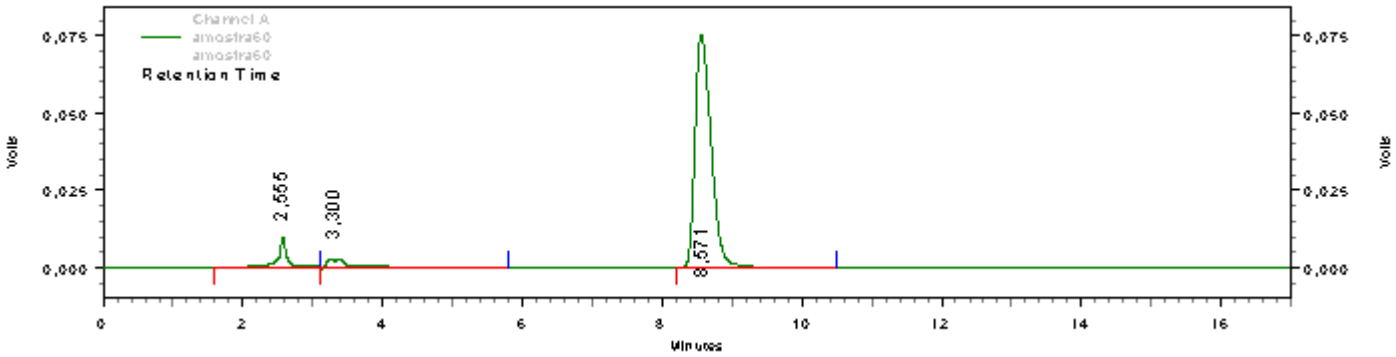


Figura 5.8: Perfil de decaimento da concentração de ácido benzóico em função do tempo de eletrólise. E = 2,5 V *vs* ECS, pH 8,5.

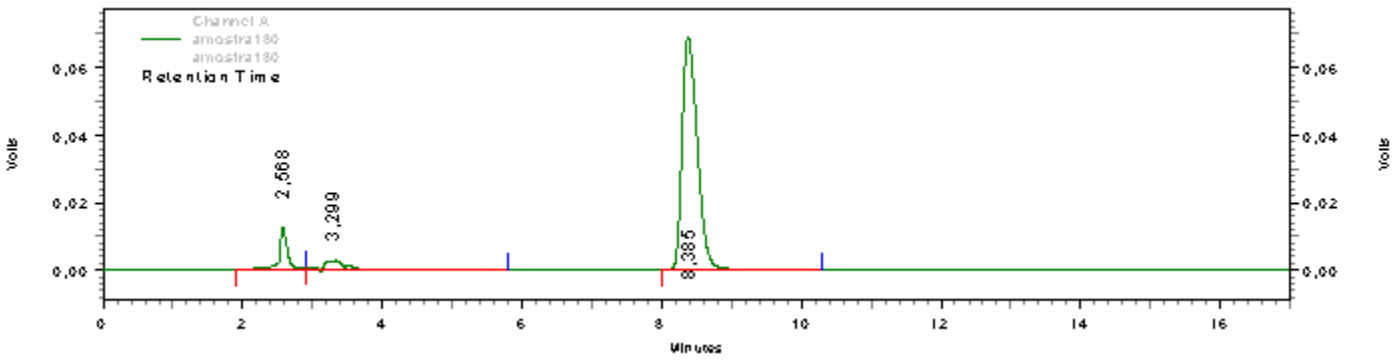
O cromatogramas obtidos nas análises efetuadas em CLAE, nos tempo zero, 60, 180 e 300 minutos, são apresentados na Figura 5.9.



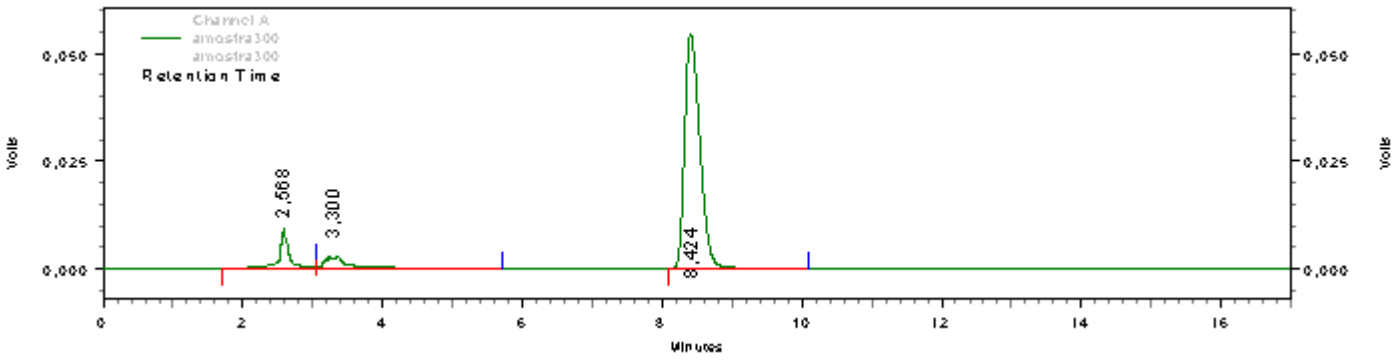
(Tempo zero)



(Tempo 60 minutos)



(Tempo 180 minutos)



(Tempo 300 minutos)

Figura 5.9: Cromatogramas nos tempos 0, 60, 180 e 300 minutos, obtidos no ensaio de eletrólise a potencial constante com o ácido benzóico.

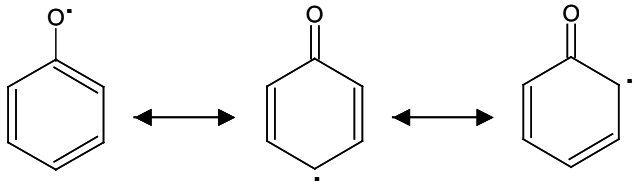
Na Figura 5.9, o pico de retenção no tempo de aproximadamente 8,4 minutos refere-se ao ácido benzóico, já os dois primeiros picos referem-se ao sulfato de potássio e a acetonitrila. Nota-se que existe um decréscimo na concentração do ácido benzóico, devido a área do pico apresentada ser menor com o tempo de eletrólise. No entanto, nenhum outro pico foi detectado durante o ensaio, não houve formação de fenol como foi proposta na seqüência de reações. Provavelmente o ácido benzóico está sendo oxidado com a abertura direta do anel, formando assim, os ácidos orgânicos, os quais não são detectados nas condições de trabalho efetuados no cromatógrafo para este estudo.

5.5 – Fenol, Benzoquinona e Hidroquinona

Os mecanismos das reações de degradação destes compostos orgânicos já foram estudadas por vários pesquisadores e são bastante conhecidos. Por este motivo não foram realizados ensaios de eletrólises a potenciais constantes. Em seguida serão apresentadas as possíveis reações de oxidações ao utilizar o eletrodo DSA®.

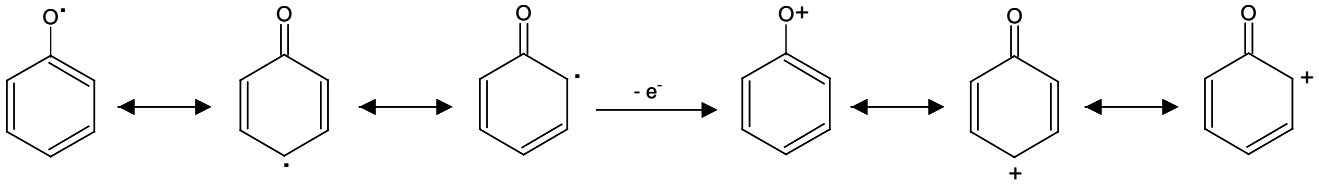
Primeiramente, o radical •OH adsorvido na superfície do eletrodo ataca eletrofilicamente o núcleo aromático do fenol, formando o radical fenóxi. [Roder, *et al*, 1999; Pelegrino, 2000].

De acordo com Gattrell e Kirk, 1993, o radical fenóxi possui uma certa estabilidade devido a ressonância entre as s estruturas da equação 5.5.1.



(5.5.1)

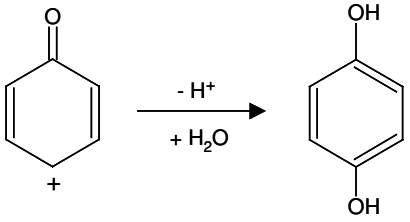
O radical fenóxi é então oxidado e forma o cátion fenoxônio [Gattrell e Kirk, 1990].



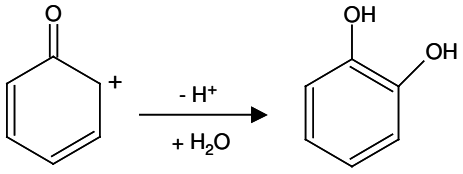
(5.5.2)

Radicais fenóxi Cátions fenoxônio

Os cátions fenoxônio também oxidam-se formando os intermediários aromáticos, a hidroquinona e o catecol, conforme mostram as reações 5.5.3 e 5.5.4, respectivamente [Chettiar e Watkinson, 1983; Gatrell e Kirk, 1990].

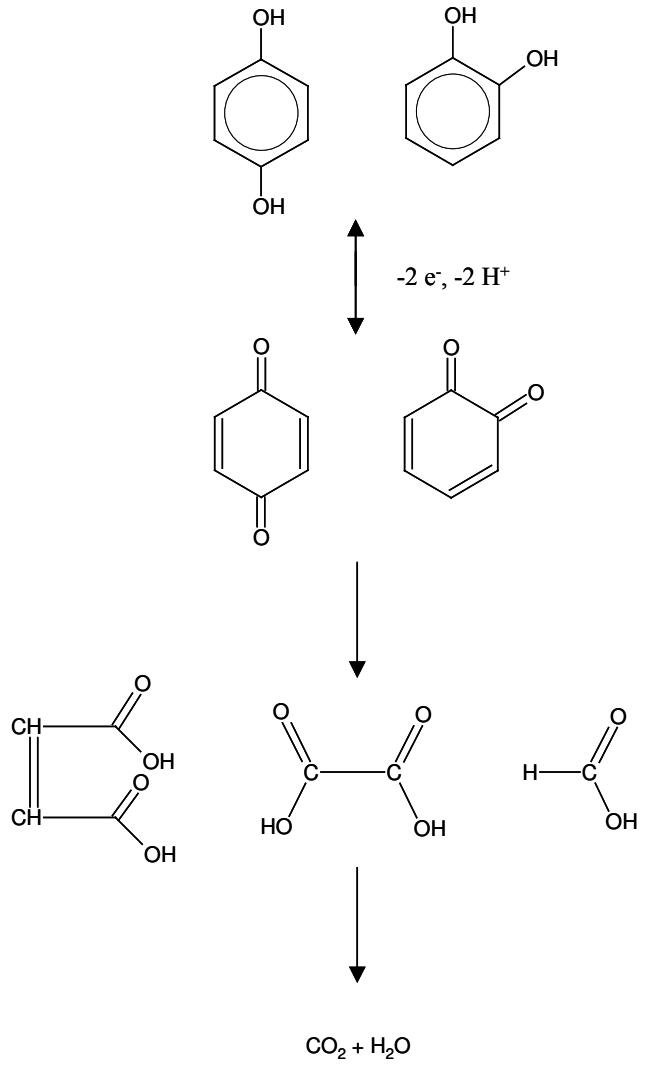


(5.5.3)



(5.5.4)

Segundo Comninellis, 1992, após a hidroxilação ocorre a abertura do anel aromático originando os intermediários alifáticos seguida da completa mineralização, conforme a reação 5.5.5.



(5.5.5)

5.6 – Esquema geral das seqüências de reações na degradação dos compostos orgânicos

A Figura 5.10 apresenta esquematicamente a proposta das possíveis seqüências de reações na degradação dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente real fenolado.

[Solomons, 1986; Morrison e Boyd, 1983; Allinger, *et al*, 1978; Imamura, 2002 e 2003; Comninellis e Pulgarin, 1991].

Na Figura 5.10 tem-se que o hidroperóxido de cumeno (HPOC) pode transformar-se a dimetil fenil carbinol (DMPC), por reação de redução. Este, por sua vez, oxida-se via radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) presentes na superfície do anodo (70 TiO2 / 30 RuO2), formando a acetofenona mais formaldeído. Este último composto se oxida via radicais $^{\bullet}OH$, formando ácido fórmico, podendo chegar a dióxido de carbono e água. A acetofenona pode oxidar-se, também via radicais hidroxilas, formando o ácido benzóico mais ácido fórmico, ou ainda ácido benzóico mais metanol. O ácido benzóico possivelmente está se oxidando para os ácidos orgânicos e estes podem chegar a dióxido de carbono e água. No mecanismo de degradação do fenol, este se oxida via radicais $^{\bullet}OH$ produzindo hidroquinona e / ou catecol que se oxida a para e / ou orto benzoquinona e estes podem se reduzir a hidroquinona e / ou catecol, havendo então, uma reação de oxi-redução com estes compostos. Em seguida, dando continuidade a oxidação, os compostos podem transformar-se em ácidos orgânicos, como os ácidos oxálico, fumárico e maleico, podendo chegar a mineralização completa dos produtos, ou seja, formação de CO_2 e H_2O.

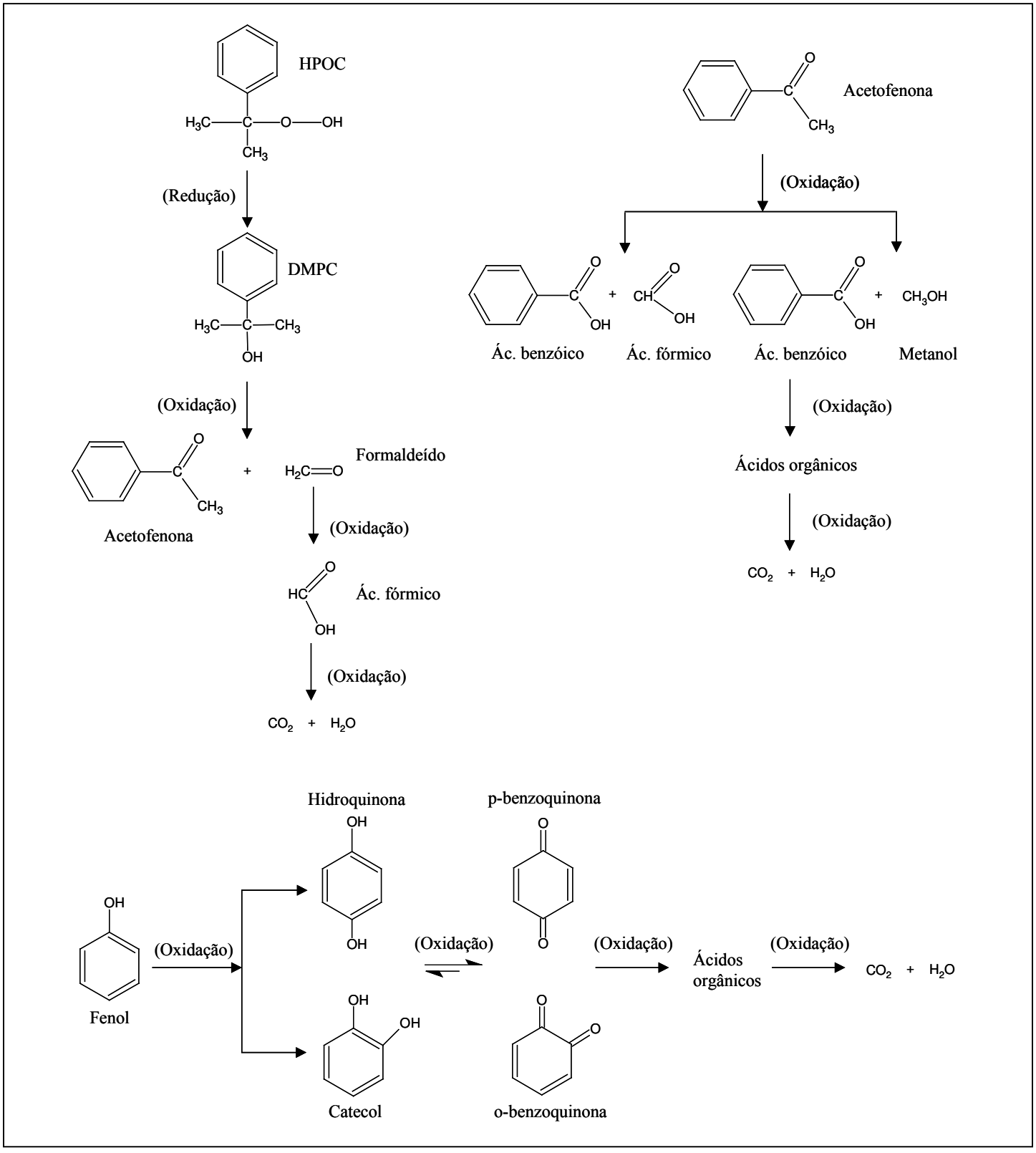


Figura 5.10: Apresentação esquemática das seqüências de reações na degradação dos compostos orgânicos.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A seguir serão apresentadas as conclusões deste trabalho, baseadas nos resultados obtidos nas duas etapas desenvolvidas.

6.1 - Experimentos de Eletrodegradação

1. O processo de fotólise mostrou-se pouco eficiente na degradação dos compostos orgânicos, além do efluente ter escurecido bastante com o tempo de processamento e da porcentagem de redução de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total terem sido baixas. Mas entre as duas lâmpadas utilizadas, a de número 02 foi a que apresentou melhor desempenho. Por este motivo optou-se em trabalhar com esta lâmpada no processo fotocatalítico e fotoeletroquímico.

2. Os resultados obtidos em CLAE, ao processar o efluente real pela fotocatálise, mostraram que este processo também não é muito eficiente na degradação dos compostos orgânicos analisados. Não foram detectadas diminuições nas concentrações de hidroquinona, benzoquinona e DMPC com o tempo. Já nas análises de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio, quando comparado com o processo fotolítico, mostrou-se um pouco mais eficiente, atingindo porcentagem máxima de redução de 13 % de COT e 17,3 % de DQO, mas também ainda não é um processo adequado para tratar o efluente de forma isolada.

3. No processo eletroquímico, independente da densidade de corrente aplicada, foram notadas algumas tendências no comportamento dos compostos orgânicos analisados. Houve a oxidação acentuada de fenol, o aumento inicial de benzoquinona com posterior diminuição e o decaimento das concentrações de hidroquinona e acetofenona. Em 50 mA cm^{-2}, após cinco horas de tratamento, o efluente apresentou menor valor de unidade de absorbância na maioria dos comprimentos de onda, ou seja, ele escureceu de forma menos intensa que nas outras correntes utilizadas no processo. Nas análises de COT e DQO, atingiu-se valores máximos de redução de 48,9 % e 64,0 %, respectivamente, ao trabalhar em 100 mA cm^{-2}.

4. O processo fotoeletroquímico para o tratamento do efluente fenolado revelou ser bastante eficiente na remoção dos compostos orgânicos, exceto para o DMPC. Reduções de 60 % de COT e 75 % de DQO foram obtidas neste processo.

5. Ao se trabalhar com a lâmpada 02 e densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} na fotoeletrólise, atingiram-se valores de porcentagens de reduções de COT e DQO maiores que ao processar o efluente na eletrólise com 100 mA cm^{-2}.

6. Nas análises efetuadas por CLAE para o monitoramento das concentrações dos compostos orgânicos, existe um tipo de comportamento que está presente em todos os processos utilizados para o tratamento do efluente real fenolado. Não é observada a degradação de dimetil fenil carbinol (DMPC) para valores menores que a concentração inicial. Nota-se a existência de um aumento na sua quantidade no início do processamento, com posterior diminuição, mas sempre finalizando com concentração maior ou igual ao iniciar o tratamento.

7. As variações nas concentrações dos compostos orgânicos analisados devem-se, possivelmente, ao fato das velocidades de reações serem diferentes em cada processo, favorecendo assim, a degradação de determinados compostos. A existência de outros componentes no efluente fenolado, também podem estar influenciando na degradação dos orgânicos analisados. É possível que estes outros componentes, apesar de estarem

presentes em concentrações minoritárias, estejam reagindo com os principais compostos e / ou entre si, de forma mais ou menos acentuada de acordo com o processamento aplicado.

6.2 – Seqüências de Reações Desenvolvidas no Processo de Degradação Eletroquímica

1. A seqüência de reações propostas na degradação do hidroperóxido de cumeno para dimetil fenil carbinol, do DMPC para acetofenona e este, para ácido benzóico, foi comprovada com as eletrólises a potenciais constantes e acompanhamento das variações das suas concentrações em análises por cromatografia líquida de alta eficiência.

2. A proposta de transformação do ácido benzóico para fenol não foi comprovada pela eletrólise a potencial constante, mas foi detectada a diminuição na sua concentração durante o ensaio.

6.3 – Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Construção de um reator de escala piloto e aplicação das condições otimizadas no sistema de escala de bancada para o tratamento do efluente real fenolado, com o acompanhamento de análises cromatográficas, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e espectrofotometria de UV-Visível. Neste estudo, variar o tempo de processamento, a vazão e a temperatura.

2. Estudar outras possibilidades de reações dos principais compostos orgânicos encontrados no efluente, através de ensaios de eletrólises a potenciais constantes e acompanhamento das suas oxidações e / ou reduções pelas técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM). Em seguida, aprimorar e detalhar a seqüência de reações de degradação proposta dos compostos estudados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

Allinger, N.L.; Cava, M.P.; Jongh, D.C.; Johnson, C.R.; Lebel, N.A.; Stevens, C.L., *Química Orgânica,* 2ª ed., 1978.

Almeida, S. A., Franco, H. M., Rezende. R. S. Tratamento e disposição final do Lodo de Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários. *8º Congresso Brasileiro de Engenharia Ssanitária. ENCIBRA S.A. – Estudos e projetos de Engenharia.* 1975.

Alverez-Gallegos, A., Pletcher, D. The removal of low level organics via hygrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols and compounds from aqueous efluents. *Electrochimica Acta*, v. 44, nº 14, p. 2483-2492, 1999.

Andrigo, P., Caimi, A., Cavalieri d'Oro, P., Fait, A., Roberti, L., Tampieri, M., vartari, V. Phenol-acetone process: cumene oxidation kinetics and industrial plant simulation. *Chemical Engineering Science*, v. 47, nº 9-11, p. 2511-2516, 1992.

Beltrán, F. J., Heredia, B. Aplicación de la cromatografía líquida de alta resolución al análisis de los productos de la oxidación de cumeno. *Afinidad XLVI*, v. 420, p.185-187, 1989.

Bertazzoli, R., Pelegrini, R. T. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico, *Química Nova*, v. 25, nº 3, p. 477-482, 2002.

Boudenne, J. L., Cerclier, O., Bianco, P. Voltametric studies of the behavior of carbon black during phenol oxidation on Ti/Pt electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, nº 8, p. 2763-2768, 1998.

Carneiro, M. e Favero, J.A. *Rhodia do Brasil Ltda*, Comunicação privada, 2000.

Chettiar M., Watkinson, A. P. Anodic oxidation of phenolics found in coal conversion effluents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 61, p. 568-574, 1983.

Chiang, Li-C., Chang, Juu-E., Tseng, Ssu-C. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants. *Water Science Technology,* v. 36, nº 2-3, p. 123-130, 1997.

Choi, W., Hoffmann, M. Novel photocatalytic mechanisms for $CHCl_3$, $CHBr_3$, and $CCl_3CO_2^-$ degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2. *Environmental Science & Technology*, v. 31, p. 89-95, 1997.

Collins, C. ., Braga, G. L. Introdução a métodos cromatográficos. 3ª ed., Ed. Unicamp, 1988.

Comninellis, Ch. Electrochemical treatment of waste water containing phenol. *Electrochemical Engineering and Environment 92*, Institution of Chemical Engineers Symposium series Nº 127, p. 189-201, 1992.

Comninellis, Ch., De Batisti, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chemie Biologique*, v. 93, p. 673-679, 1996.

Comninellis, Ch, Nerini, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 23-28, 1995.

Comninellis, Ch, Pulgarin, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p. 703-708, 1991.

Comninellis, Ch, Pulgarin, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 23, p. 108-112, 1993.

Correa-Lozano, B., Comninellis, Ch., De Batisti, A. Service life of Ti/SnO_2-Sb_2O_5 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, p. 970-974, 1997.

De Angelis, D. F., Corso, C. R., Bidoia, E. D., Moraes, P. B., Domingos, R. N., Rocha-Filho, R. C. Eletrólise de resíduos poluidores. I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, v. 21, nº 1, 1998.

Di Iglia, R. A. Remoção eletroquímica de fenol em efluentes aquosos utilizando célula de fluxo com anodo tridimensional do tipo ADE®. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, Tese (Doutorado).

Dupeyron, S.; Astruc, M.; Marbach, M., *Analusis*, v. 23, p. 474 – 476, 1995.

Federov, A. Y., Singirtsev, I. N., Volchenko, E. V., Shub, G. M.. Microbial treatment of wastewaters containing cumene hydroperoxide. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v. 34, nº 3, p. 232-236, 1998.

Feng-He, Y., Wang, R. M., Liu, Y. Y., Chang, Y., Wang, Y. P., Xia, C. G., Suo, J. S. Study on oxidation mechanism of cumene based on CG-MS analysis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.159, nº 1, p. 109-113, 2000.

Ferreira, M., Fugivara, C. S., Benedetti, A. V., Sumodjo, P. T. A., Filho, G. T. Estudos da degradação eletroquímica do fenol a CO_2 sobre diferentes materiais eletródicos. *X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica,* p.331-333, 1996.

Fóti, G., Gandini, D, Comninellis, Ch. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry*, v. 5, 1997.

Gattrell, M., Kirk, D. W. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 68, p. 997-1003, 1990.

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

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96, 1995.

Imamura, P. *Instituto de Química, Unicamp*, Comunicação privada, 2002.

Imamura, P. *Instituto de Química, Unicamp*, Comunicação privada, 2003.

Iniesta, J., Expósito, E., González-Garcia, J., Montiel, V., Aldaz, A. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing phenols. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 149, nº 5, p. D57-D-62, 2002.

Jordan, W., Barneveld, H. V., Gerlich, O., Kleine-Boymann, M., Ullrich, J. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* 5ª ed., v. A19, p. 299-312, 1991.

Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

Kötz, R., Stucki, S., Carcer, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p. 14-20, 1991.

Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, V. 95, p. 735-758, 1995.

Lipp L., Pletcher, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 42, nº 7, p. 1091-1099, 1997.

Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*. 3a ed. McGraw-Hill, Inc, 1991.

Mills, A., Hunte, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, nº 01, p. 1-35, 1997.

Morrison, R.T.; Boyd, R.N., *Organic Chemistry*, 8º ed., 1983.

Motheo, A. j., Gonzalez, E. R., Tremiliosi-Filho, G., Olivi, P., Andrade, A. R., Kokoh, B., Léger, J.-M., Belgsir, E. M., Lamy, C. The oxidation of formaldeyde on high overvoltage DSA type electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 11, nº 1, p. 16-21, 2000.

Murphy, O., Hitchens, G. D., Kaba, L., Verostko, C. E. Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment. *Water Research*, v. 26, nº 4, p. 443-451, 1992.

Nars, C., Kamat, P. V., Hotchandani, S. Photoelectrochemical behavior of coupled SnO_2/CdSe nanocrystalline semiconductor films. *Journal of Electroanalytical chemistry*, v. 420, p. 201-207, 1997.

Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., Zillio-Grandi, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science Technology*, v. 34, nº 11, p. 17-24, 1996.

Nogueira, F. P., Jardim, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação. *Química Nova*, v. 21, nº 1, p. 69-72, 1998.

Pelegrini, R. T, Freire, R. S., Duran, N., Bertazzolli, 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 & Technology*, v. 35, nº 13, p. 2849-2853, 2001.

Pelegrini, R. T., Reyes, Duran, N., Zamora, P. P., Andrade, A. R. Photoelectrochemical degradation of lignin, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, p. 953-958, 2000.

Pelegrini, R. T., Zamora, P. P., Andrade, A. R., Reyes, J., Duran, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, p. 83-90, 1999.

Pelegrino, R. R. L. Desenvolvimento de um reator de fluxo com anodo de Ti/IrO_2-Ta_2O_5 para oxidação eletroquímica do fenol. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, Dissertação (Mestrado).

Pelizzeti, E., Minero, C. Role of oxidative and reductive pathways in the photocatalytic degradation of organics compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, p. 321-327, 1999.

Pujado, P.R., Palatine, I. Process for the recovery of phenol from a reaction mixture resulting from the acid cleavage of cumene hydroperoxide. *Patent 4.262.150*. Estados Unidos, 1981.

Roder, M., Wojnárovits, L. Foldiak, G., Emmi, S.S., Eggiato,G.,Dángelantonio, M.. Addition and eleimination kinectcs in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidix and alkaline solutions. *Radiation physics and Chemistry,* v .54, p. 475-479, 1999.

Rosante, C.A.; Mattos-Costa, F.I.; Avaca, L.A. Oxidação eletroquímica de fenol em eletrodos de Ru0,3Ti(0,7-x)SnxO2/Ti derivados de sol-gel. *XIII SIBAE*, 1998.

Santos, H. *Rhodia do Brasil Ltda*, Comunicação privada, 2001.

Savall, A. Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents. *Chimia*, v. 49, p. 23-27, 1995.

Serpone, N. A decade of heterogeneous photocatalysis in our laboratory: pure and applied studies in energy production and environmental detoxification. *Res. Chem. Intermed*., v. 20 nº 9, p. 953-992, 1994.

Simond, O., Comninellis, Ch. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO_2 anodes using nafion® as electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 42, nº 13-14, p. 2013-2018, 1997.

Simond, O., Schaller, V., Comninellis, Ch. Theorical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 42, nº13-14, p. 2009-2012, 1997.

Singirtsev, I. N., Volchenko, E. V., Korzhenevich, V. I., Gumenyuk, A. P., Fedorov, A. Yu. Microbial degradation of components of sewage from phenol production facilities. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v. 36, nº 2, p. 150-159, 2000.

Sistiaga, M., Pierna, A. R., Marzo, F. F., Altube, A., Lorenzo, A. Electrooxidation of phenol on amorphous Ni-40Nb-(1-x)Pt-xSn alloys. *Applied Surface Science*, v. 133, p. 124-128, 1998.

Solomons, T.W.G., *Fundamentals of Organic Chemistry*, 2ºed., 1986.

Sperling, M. V. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 2, 1996.

Sperling, M. V. *Princípios do tratamento biológico de águas rediduárias: lodos ativados*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 4, 1997.

Stucki, S., Kötza, R., Carcer, B., Suter, W. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p. 99-104, 1991.

Sugre, V.S., Watkinson, A.P. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 59, p. 52 – 59, 1981.

Tebbutt, T. H. Y. *Principles of water quality control.* 4 ed. Pergamon Press, 1992.

Ten Kortenaar, M.V., Kolar, Z.I., de Gopeij, J.J.M., Frens, G. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on gold studied by differential electrochemical mass spectrometry and voltammetry. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, nº 8, p. E327-E335, 2001.

Trasatti, S. Electrocatalysis; understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2377-2385, 2000.

Trillas M., Pujol, M., Domènech, X. Phenol photodegration over titanium dioxide. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, v. 55, p. 85-90, 1992.

Ziolli, R. L., Jardim, W. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2. *Química Nova*, v. 21, nº 3, p. 319-325, 1998.