

**UNIVERSIDADE ESTUDUAL DE CAMPINAS
UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**TRATAMENTO DE CORANTE REATIVO E
LIGNINA SULFONATO PELO PROCESSO
FOTOCATALÍTICO ELETROQUIMICAMENTE
ASSISTIDO**

TESE DE DOUTORADO



Ronaldo Teixeira Pelegrini

Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Campinas, 01 de junho de 1999



2000

UNIDADE	IG
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	02626
V.	Ex.
TCMBO BC/	39626
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02-12-99
N.º CPD	

CM-00137159-0

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

P362t

Pelegri, Ronaldo Teixeira

Tratamento de corante reativo e lignina sulfonato pelo processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido / Ronaldo Teixeira Pelegri. - - Campinas, SP:[s.n.], 1999.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero .

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Remediação. 2. Fotocatálise. 3. Eletroquímico. I. Durán Caballero, Nelson Eduardo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. **Nelson Durán** agradeço pela oportunidade para desenvolver este trabalho, pela confiança, estímulo e orientação competente; mas acima de tudo, pelo exemplo de luta dedicada à ciência.

Ao professor Dr. **Juan Reyes** que, amigo e orientador por mais de três anos, sempre deixou correr livre o diálogo, proporcionando condições para que este trabalho fosse desenvolvido.

Ao professor Dr. **Patrício Peralta Zamora** que, com muito empenho contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho, proporcionando-me estímulo e orientação teórica.

À professora Dra. **Adalgisa Rodrigues de Andrade** que, gentilmente dedicou-me algumas horas de seu tempo para que fosse desenvolvido parte do trabalho experimental.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás (**CEFET-GO**) por possibilitar minha dedicação exclusiva ao doutorado.

Ao **CNPq** que, com as bolsas tornou possível a realização destes estudos.

Aos colegas do laboratório que, com muitas e longas discussões, tanto ajudaram nesta caminhada carregada de alegria e de muitos momentos de incerteza.

À colega Prof. Dra. **Agustina Rosa Echeverría** e à Prof. Dra. **Roseli Pacheco Schnetzer** agradeço pelo empenho para que eu iniciasse a pós-graduação.

Ao Instituto de Química e seus funcionários pelo apoio técnico e material.

DEDICATÓRIAS

Aos meus tetravós paternos: **Giovanni Pelegrini e Maria Pelegrini**, bisavós: **Antonio Pelegrini e Maria Estafussa Pelegrini**, que desembarcaram no Brasil em 17 de março de 1891, em Santos (Navio: Ducca di Galliera) e **Luiz Chioato e Isabella Mazoni**, e avó **Amelia Chioato** (estes de origem de Piombino Dese - distrito de Padova), pela coragem de deixarem seu país de origem (Itália), na busca de melhores dias para seus descendentes e também ao avô **Joaquim Pelegrini** (brasileiro) (*in memoriam*).

Ao meus pais: **Antônio Geneis Pelegrini e Maria Teixeira Pelegrini** que sempre acreditaram que a educação seria uma grande opção de transformação de vida e me ensinaram a apostar em minha formação como meio de aprimoramento de minha profissão (*in memoriam*).

À minha esposa **Zeze**, companheira, amiga e pedagoga que sempre me apoiou dando-me forças para superar as horas de desilusão teórica, além de se desdobrar com as atividades familiares para que eu pudesse me dedicar ao doutorado.

Às minhas filhas **Fernanda e Amanda**, razões maiores do meu empenho e a quem eu passo a "bola", convicto que realmente vale a pena apostar em uma vida melhor e na educação como meio para isto.

ABREVIATURAS

A	Membrana de troca aniônica
ads.	Adsorvido
AOX	Orgânicos halogenados adsorvíveis
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C	Membrana de troca catiônica
COT	Carbono orgânico total
D	Substrato orgânico
D⁻	Substrato orgânico foto-reduzido
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Efluente de extração alcalina
e⁻	Elétron
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Energia dispersiva de raios X
E_g	Energia de "bandgap"
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana
GPC	Cromatografia de permeação em gel
h⁺	Lacuna foto gerada
ISO	International Organization for Standardization
POAs	Processos oxidativos avançados
SC	Semicondutor
SS	Sólidos suspensos
UV	Ultravioleta

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 - Indústria de papel e celulose. Aspectos ambientais	3
1.2 - Indústria têxtil. Aspectos ambientais	6
1.3 - Normas para gerenciamento ambiental	9
2- PROCESSOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE REJEITOS.....	11
2.1 – Introdução	11
2.2 - Processos biológicos	14
2.2.1- Processos aeróbios	14
2.2.2- Processos anaeróbios	15
2.2.3- Tratamento com lodo ativado	17
2.2.4- Processos enzimáticos	20
2.2.5- Comentários sobre os processos biológicos	20
2.3 - Tratamento químico	21
2.3.1- POAs utilizando ozônio	22
2.3.2- POAs pelo método O ₃ /UV	23
2.3.3- Outros POAs a partir do ozônio	23
2.3.4- POAs pelo método - H ₂ O ₂ /UV	23
2.3.5- POAs pelo método - H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	24
2.4 - Fotocatálise heterogênea	24
2.4.1- Aspectos mecanísticos da fotocatalise.....	26
2.4.1.1- Mecanismos iniciais.....	26
2.4.1.2- Mecanismos direto.....	27

2.4.1.3- Mecanismos indireto.....	28
2.4.2 - Comentários sobre os processos fotocatalíticos	31
2.5 - Processos eletroquímicos	31
2.5.1 – Aspectos mecanísticos do processo eletroquímico para degradação de substratos orgânicos.....	33
2.5.1.1- Eletrólise direta.....	33
2.5.1.1.1- Eletro-oxidação direta.....	33
2.5.1.1.2- Eletro-redução direta.....	34
2.5.1.2- Eletrólise indireta.....	35
2.5.1.2.1- Eletro-redução indireta.....	35
2.5.1.2.2- Eletro-oxidação indireta.....	35
2.5.1.3- Produção de oxidantes secundários.....	36
2.5.1.4- Processos eletro-oxidativos.....	36
2.5.1.4.1- Produção do $\cdot\text{OH}$ diretamente no eletrodo.....	36
2.5.1.4.2- Produção do $\cdot\text{OH}$ via mediador.....	37
2.5.1.4.3- Produção O_3	38
2.5.1.5- Processos eletro-redutivos.....	38
2.5.1.5.1- Produção H_2O_2	38
2.6 - Outros métodos de tratamento	39
2.6.1- Tratamento por ultra-som	39
2.6.2- Tratamento radiológico	39
2.7 – Considerações	40
3- OBJETIVOS GERAIS	42
3.1 – Objetivos Específicos.....	42

4- PARTE EXPERIMENTAL	43
4.1 – Reagentes	43
4.2 – Eletrodos	43
4.3 – Instrumental	45
4.4 - Processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido	45
4.5 - Controle analítico	46
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 - Caracterizações dos eletrodos e dos processos eletroquímicos	48
5.1.1- Caracterizações micrográficas	48
5.1.2- Quantificações por Energia Dispersiva de Raios X	50
5.1.3- Estudo da forma cristalina do TiO ₂ na superfície do eletrodo.....	51
5.1.4- Estudos eletroquímicos por voltametria cíclica	52
5.2 - Aplicação do processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido na degradação do corante Azul reativo 19	56
5.2.1- Eestudo da degradação do corante. Comparação entre as radiações UV e visível	56
5.3 - Aplicação do processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido na degradação da Lignina Sulfonato	59
5.3.1- Investigação cinética.....	59
5.3.2- Interpretação geométrica dos efeitos.....	60
5.3.3- Comparação entre os tratamentos eletroquímico, fotocatalítico e fotoeletroquímico.....	62
5.3.4- Tendência da degradação da Lignina Sulfonato.....	64
5.3.5- Estudo da toxicidade.....	65

5.3.6- Verificação da degradação da Lignina Sulfonato por meio de Cromatografia de Permeação em Gel.....	67
5.3.7- Influencia da concentração de Sn na oxidação da lignina.....	68
5.3.8- O efeito da interação fotoeletroquímica.....	69
6 - CONCLUSÕES FINAIS.....	72
7 - BIBLIOGRÁFIAS.....	75

RESUMO

TRATAMENTO DE CORANTE REATIVO E LIGNINA SULFONATO PELO PROCESSO FOTOCATALÍTICO ELETROQUIMICAMENTE ASSISTIDO

Autor: Ronaldo Teixeira Pelegrini

Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Neste trabalho, a degradação de corante Azul Reativo 19 e Lignina Sulfonato, substratos bastante representativos da composição de efluentes papaleiros e têxteis, foi estudada utilizando-se três processos oxidativos diferentes:

- a) Sistema fotocatalítico fundamentado na utilização de dióxido de titânio dopado com dióxido de rutênio, para a investigação da degradação do corante Azul Reativo 19, e uma combinação entre TiO_2 , SnO_2 e RuO_2 , para o estudo da degradação da solução de Lignina Sulfonato. Os óxidos foram imobilizados em chapas de titânio metálico e empregados num reator fotoquímico de quartzo operado com radiação ultravioleta.
- b) Sistema eletroquímico, fundamentado na utilização de eletrodos contendo as espécies semicondutores acima descritas e na aplicação de potenciais (mantidos por uma fonte externa) de 1,8 V (para Azul Reativo 19) e de 2,0 e 6,0 V (para Lignina Sulfonato).
- c) Sistema fotoeletroquímico em que foram aplicados os processo fotocatalítico e eletroquímico simultaneamente.

A deposição dos óxidos sobre a chapa de titânio metálico foi efetuada pelo processo térmico (400°C), a partir de seus respectivos sais precursores, sob fluxo de oxigênio ($\text{O}_2 = 5 \text{ dm} \cdot \text{min}^{-1}$). A camada de óxido depositada foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura e quantificada por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Os eletrodos de óxidos foram caracterizados por voltametria cíclica em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 versus ECS.

A eficiência dos processos estudados foi avaliada por determinações de Cor, Fenóis Totais, Carbono Orgânico Total e Toxicidade.

O resultado mais importante está relacionado com a identificação de um significativo efeito sinérgico entre os processos fotocatalítico e eletroquímico, o que permitiu uma eficiente degradação dos substratos em estudo.

ABSTRAT

TREATMENT OF REACTIVE DYE AND LIGNIN-SULPHONATE WITH ELECTROCHEMICALLY ASSISTED PHOTOCATALYTIC PROCESS

Author: Ronaldo Teixeira Pelegrini

Supervisor: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

In this work oxidative degradation of two substrates, lignin-sulphonate and dye Reactive Blue 19, that represents the composition of effluents in paper and textile industries, were studied by three process:

- a) The photocatalytic process, using titanium dioxide for investigation of Reactive dye Blue 19, and a mixture of TiO_2 , SnO_2 and RuO_2 the degradation studies of lignin sulphonate. Oxides were immobilized on titanium. Quartz photochemical reactor in ultraviolet region was used.
- b) The electrochemical process, using the semiconductive electrodes and following potentials: 1,8V in electrochemical degradation of Dye Reactive Blue 19, and 2,0V e 6,0V in degradation of lignin sulphonate.
- c) The photoelectrochemical process, where both, photocatalytic and electrochemical, processes were used simultaneously.

Deposition of oxides on titanium was studied by thermal process at 400° C in relation to precursors and with use of constant oxygen flux of 5 dm³/min. To estimate the quantities of deposited oxides the electronic microscopic analysis quantified by dispersion energies of x-rays (EDX) was used. Oxide's electrodes were characterized by means of cyclic voltametry in 1.0 mol . L⁻¹ solution of HClO_4 versus ECS.

Efficiency of studied processes was analyzed by color determinations, total phenols, total organic carbon (TOC) and toxicity test.

Synergic effect between photocatalytic and electrochemical processes was found, which permit an efficient degradation of all the studied substrates.

1 - INTRODUÇÃO GERAL

A evolução da sociedade capitalista, movida pela sempre crescente "necessidade" de consumo, tem favorecido o desenvolvimento dos processos industriais de produção. Com o surgimento das ciências e da tecnologia, voltado muitas vezes para atender a necessidade do crescimento industrial, tem proporcionado o aparecimento de novas técnicas de produção e conseqüentemente, de novos produtos disponíveis ao consumo, o que atribui à atividade industrial um caráter indispensável hoje em dia.

Contudo, a produção dos inúmeros bens "essenciais" à sociedade contemporânea, aliado ao crescimento populacional desordenado, tem trazido conseqüências indesejáveis à vida moderna. A migração de mão-de-obra, quase sempre desqualificada, para as áreas onde se localizam os parques industriais é um fenômeno latente nos países em desenvolvimento, com conseqüências prejudiciais à vida urbana, principalmente pela ocupação desordenada do solo.

O crescente aumento da população nas grandes cidades tem gerado quantidades cada vez maiores de resíduos (ex. lixo doméstico, esgoto, etc.), contrapondo com a necessidade, cada vez maior, por mananciais de água potável para o consumo da população.

A atividade industrial, por sua vez, tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente em geral. Substâncias químicas presentes na atmosfera, principalmente compostos organoclorados voláteis produzidos pelo homem, tem colocado em risco a vida na terra através da destruição da camada de ozônio. Contaminação das águas dos rios tem sido caracterizadas por processos industriais que utilizam grandes volumes de água, levando, conseqüentemente, à produção de quantidades exageradas de efluentes líquidos (ex. indústria papelreira e têxtil) que podem conter espécies tóxicas de alta solubilidade em lipídios, capazes de entrar na cadeia alimentar favorecida pela retenção em tecidos gordurosos (Archibald, *et al.*, 1998).

Um outro fator agravante da poluição por efluentes está representada pela forte coloração. A cor pode ser altamente interferente nos processos

fotossintéticos naturais, provocando alterações na biota do rio principalmente nas imediações circundantes a descarga (Knapp *et al.*, 1997).

As grandes empresas de atividade agrícola, centradas principalmente na monocultura, têm sido consideradas como uma das principais fontes de contaminação do solo e dos lençóis freáticos por meio da utilização indiscriminada de pesticidas (Harnly *et al.*, 1995).

Tais eventos representam um significativo risco à natureza. Contudo, o meio industrial não tem ficado à margem destes problemas, principalmente em função do estabelecimento de leis internacionais que regulam a questão do gerenciamento ambiental (ISO 14.000) e da pressão por parte de governos e opinião pública.

Em alguns países industrializados (Canadá e Estados Unidos por exemplo) existem legislações que regulamentam as descargas de rejeitos industriais avaliando a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Sólidos Suspensos (SS), Toxicidade Aguda e em alguns casos têm também aplicado limites para descarga de compostos Halogênicos Orgânicos Adsorvíveis (AOX), mas, a Cor não tem sido regulamentada, principalmente devido à crença de que compostos cromóforos de alto peso molecular não exercem um apreciável impacto ambiental (Hodgson *et al.*, 1997).

No Brasil as normas seguem as recomendações internacionais, principalmente no estado de São Paulo, onde a legislação estadual prevê até o fechamento de indústrias que não seguirem os parâmetros de descontaminação. A CETESB e o órgão do governo responsável pela fiscalização dos padrões dos rejeitos industriais, recolhendo amostras periodicamente para análise.

Contudo, as legislações aprovadas requerem novos parâmetros com a finalidade de reduzir efeitos prejudiciais ao ambiente. Tais legislações devem determinar uma avaliação da eficiência do tratamento dos rejeitos de modo que se permita proteger os ecossistemas (Hodgson *et al.*, 1997). Este programa representa uma mudança na tradicional estratégia, e deve regular novos parâmetros para qualidade dos efluentes. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) tem examinado a possibilidade de incluir em sua

regulamentação Demanda Química de Oxigênio (DQO), Orgânicos Hologenados Adsorvíveis (AOX) e Cor para garantir uma melhor qualidade dos efluentes descartados (Hodgson *et al.*, 1997).

Desta maneira, grandes esforços têm sido dedicados à implementação de tecnologias mais limpas, sistemas de reciclagem de efluentes e processos de remediação mais eficientes. Infelizmente, grande parte das novas tecnologias não é de domínio universal, ou correspondem a processos ainda em evolução. Assim, o problema ambiental, originado pelos efluentes industriais, representa uma questão aberta ao desenvolvimento de novas metodologias, capazes de promover um rigoroso tratamento a baixo custo.

Neste trabalho de tese, voltou-se a atenção principalmente para duas atividades industriais que produzem grandes volumes de efluentes: a indústria papelreira e a têxtil. Apesar deste estudo não ter sido realizado com efluentes industriais, foram produzidos efluentes modelos similares (concentração, cor, alcalinidade) aos efluentes têxtil e da primeira extração alcalina do processo de branqueamento de polpa de celulose.

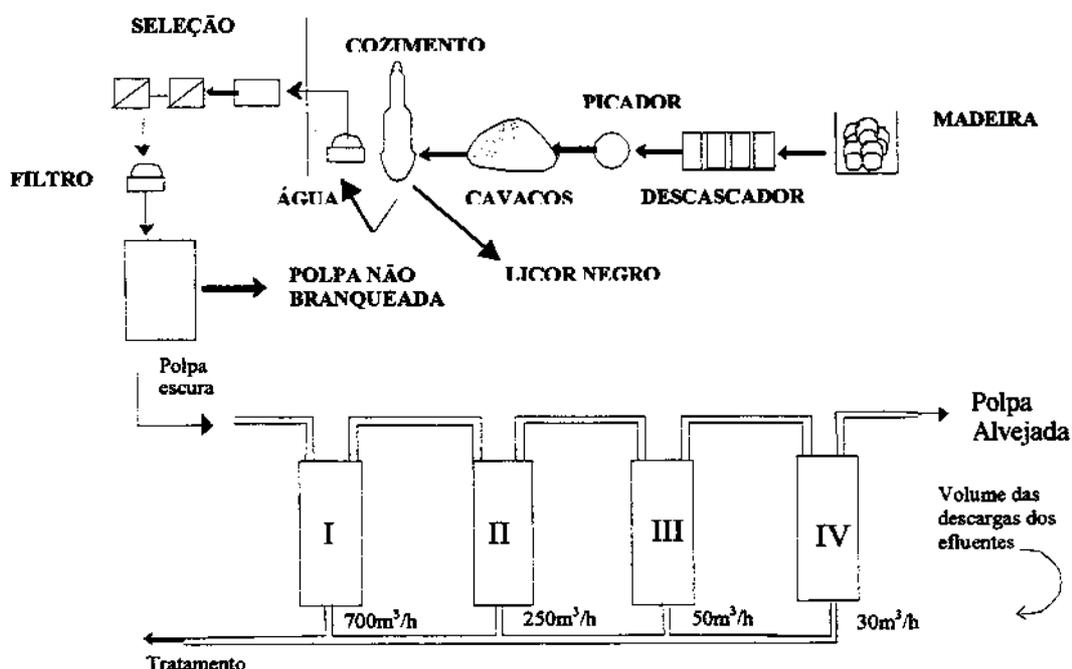
1.1 - INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. ASPECTOS AMBIENTAIS.

Até o final da década de 80 a produção mundial de papel e polpas de madeira era estimada em 227 e 50 milhões de toneladas por ano, respectivamente (Durán e Esposito, 1993). Diariamente, a indústria de papel e celulose libera mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes, o que corresponde ao consumo doméstico de água de aproximadamente 200 milhões de pessoas (Sant'Anna, 1992). Embora a modificação de processos tenha contribuído para diminuição do volume de efluentes, o impacto ambiental, causado por estas descargas líquidas, continua sendo um problema de caráter grave (Teubner e Arrieta, 1998).

O processo de polpação predominante no mundo, processo Kraft, é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor e sólidos suspensos, além de baixas concentrações de oxigênio

dissolvido (Araújo *et al.*, 1991; Hodgson *et al.*, 1997). Posteriores etapas de branqueamento, universalmente realizadas através de cloração, levam à formação de um grupo de compostos de estruturas diversas derivados da lignina, muitos dos quais são considerados altamente tóxicos (Xie *et al.*, 1986; Kirkpatrick, 1991; Odendahl, 1994; Peralta-Zamora, *et al.*, 1998a).

O exemplo a seguir (**Esquema - 1**) mostra o esquema do processo Kraft de produção de polpa de celulose, e seqüenciais etapas de branqueamento, desenvolvido pela indústria considerada neste estudo.



Etapas de Branqueamento:

I - Cloração (Cl_2)

II - Extração Alcalina (NaOH , H_2O_2 , O_2)

III- Hipoclorito

IV - Peróxido de Hidrogênio

Esquema 1 – Representação esquemática do processo de polpação e branqueamento da celulose desenvolvido pela indústria Ripasa.

O processamento Kraft até a formação da polpa escura remove aproximadamente 90% da lignina, que é eliminada através do licor negro, geralmente aproveitado como combustível. Os 10% de lignina restantes têm que ser eliminado no processo de branqueamento.

A lignina é uma macromolécula aromático tridimensional de estrutura não uniforme (Figura 1). Com sua eliminação na etapa de branqueamento, realizada com cloro, forma diversos compostos tóxicos. Mais de 300 compostos orgânicos têm sido detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico como por exemplo: fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol, dioxinas (Lee *et al.*, 1989; Durán e Esposito, 1993; Archibald, *et al.*, 1998). A detecção de compostos organoclorados em sedimentos marinhos de regiões próximas às indústrias papeleiras é um fato bastante freqüente (Palm e Lammi, 1995).

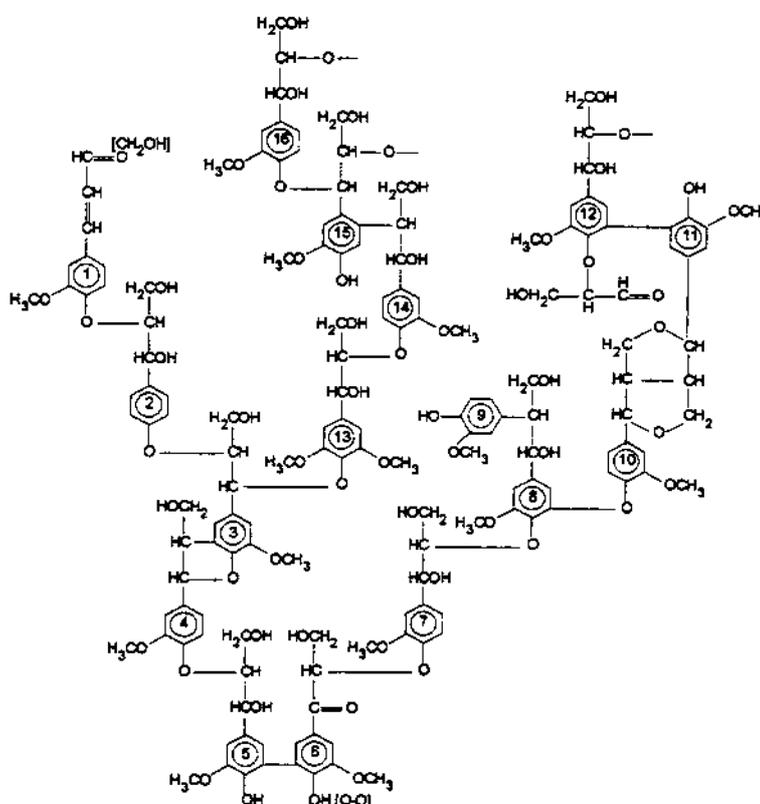


Figura 1 - Estrutura representativa da Lignina

Os efluentes resultantes do processo Kraft de branqueamento são fortemente coloridos e apresentam alta resistência à degradação microbiana (Doong e Wu, 1996; Archibald, *et al.*, 1996; Archibald e Roy-Arcand 1997; Archibald, *et al.*, 1998). Apesar de muitos esforços, dedicados a substituir o cloro como insumo de branqueamento, o que resultou na minimização do teor de compostos organoclorados adsorvíveis nos efluentes, os problemas de toxicidade continuam latentes, principalmente devido à presença de outras espécies tóxicas não especificadas (Sundquist, 1994; Teubner e Arrieta, 1998). Em função da sua elevada toxicidade e do seu grande volume, a descarga deste tipo de efluente é um problema de caráter grave (Peralta-Zamora, *et al.*, 1998b).

1.2 - INDÚSTRIA TÊXTIL. ASPECTOS AMBIENTAIS.

A indústria têxtil apresentou até 1994 um panorama bastante favorável ao crescimento do setor no Brasil (Tabela 1). Apesar de ser uma atividade indispensável, tem sido considerada de alto impacto ao meio ambiente, principalmente devido a produção de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos orgânicos (Conchon, 1995; Kurucz, *et al.*, 1998). Vários corantes usados no processo de tingimento mostram-se altamente tóxicos à biota aquática (ou podem ser biologicamente transformados para espécies tóxicas) podendo causar interferência no processo da fotossíntese natural do meio (Knapp *et al.*, 1997).

Tabela 1 - Consumo per Capita de Têxteis.

	1990	1991	1992	1993	1994
Consumo (kg/habitante)	6,3	6,7	5,8	7,2	7,7

Fonte: ABIT-Associação Brasileira da Indústria Têxtil

Uma indústria têxtil de médio porte apresenta um potencial poluidor de 7000 pessoas (em se tratando de carga hidráulica), ou 20000 pessoas (com

relação a carga orgânica). Além disso, há o agravante de serem de composição extremamente variáveis, apresentando um alto potencial de choque no corpo receptor (Conchon, 1995).

Os rejeitos da manufatura têxtil apresentam-se fortemente coloridos, contendo vários tipos de corantes, agentes engomantes, ácidos orgânicos e inorgânicos, além de vários outros compostos químicos orgânicos (Kurucz, *et al.*, 1998). Mas sem dúvida, o maior problema no tratamento de efluentes têxteis se deve à presença de corantes oriundos principalmente da etapa de tingimento. Estes corantes normalmente são recalcitrantes ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para os processos biológicos convencionais e geram efluentes finais (após o tratamento) com uma coloração ainda muito intensa (Bahorsky e Bryant, 1995; Bahorsky, M.S., 1997; Ince, *et al.*, 1997).

Os corantes Reativos vem sendo extensivamente empregados. Já no final da década de 80 dominava 12% do mercado mundial (Scharmm *et al.*, 1988). Hoje em dia, representam uma importante fração dos pigmentos sintéticos usados comercialmente e com uma grande diversidade disponível à indústria têxtil (Kurucz, *et al.*, 1998). Todavia, sua proporção de fixação nos tecidos é variável, por volta de 60 a 90% (dependendo do tipo empregado), razão pela qual quantidades substanciais são descartadas em efluentes industriais, sendo um dos maiores problemas ambientais associado ao uso destes tipos de corantes (Ince, *et al.*, 1997).

Os corantes Reativos, apresentam a propriedade de ligarem-se às fibras têxteis por meio de ligações covalentes (Weber e Stickney, 1993). Esta característica facilita a interação com as fibras do tecido e reduz o consumo (Camp e Sturrock, 1990).

No caso particular do corante estudado neste trabalho (Azul Reativo 19, vide **Figura 2**), a "baixa" proporção de fixação (75 - 80%) é devida à competição entre a forma reativa (vinil sulfonato) e as formas hidrolisadas, que não se fixam às fibras (Weber e Stickney, 1993).

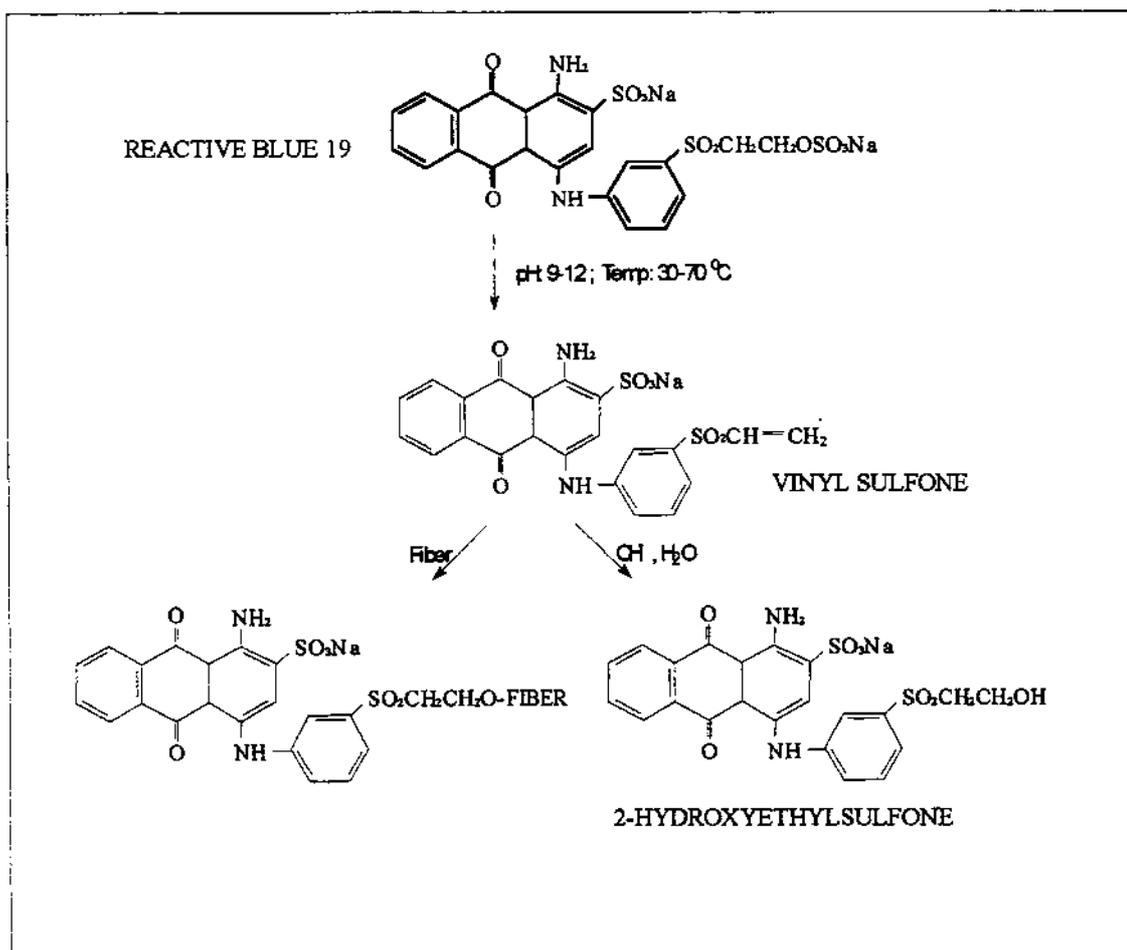


Figura 2– Competição entre a forma reativa e forma hidrolizada do corante Azul Reativo 19 (Weber and Stickney, 1993).

O setor têxtil no Brasil consome cerca de 20 toneladas/ano de corantes, deste montante cerca de 20 % se perde como resíduos que devem passar por processos de tratamentos (Furtado, 1996). Devemos atentar para o alto potencial coloridor destes compostos, dado que o olho humano pode detectar concentrações de corantes reativos na ordem de $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ em águas claras de rios, particularmente nas regiões do espectro entre o vermelho e o púrpuro (Pierce, 1994), causando a impressão de uma poluição muito maior.

Os métodos mais empregados para o tratamento destes tipos de resíduos são os chamadas convencionais (normalmente lodo ativado, detalhado mais

adiante). Após um período de tratamento os rejeitos são descarregados nos corpos receptores. A poluição de corpos d'água com estes compostos provoca além da poluição visual alterações em ciclos biológicos afetando principalmente mecanismos de fotossíntese (Copper *et al.*, 1994).

1.3 - NORMAS PARA GERENCIAMENTO AMBIENTAL

Durante muito tempo a indiscriminada descarga de rejeitos industriais na atmosfera, água e solo foi tolerada. Nos últimos anos esta mentalidade tem sido substancialmente modificada, fundamentalmente mediante as pressões por parte da sociedade, dos grupos protecionistas e da sistemática fiscalização dos governos. A criação de normas internacionais, que pretendem regulamentar o gerenciamento ambiental industrial (ISO 14000), tem tido um efeito inspirador dentro do meio empresarial, motivando o despertar da consciência conservacionista e favorecendo a procura por tecnologias mais limpas. Limites legais tentam estabelecer uma descarga mínima de materiais tóxicos como a liberação de monóxido de carbono pelos automóveis, íons metálicos, íons cianetos e compostos orgânicos em efluentes industriais (Eric 1998).

A "International Organization for Standardization" (ISO), é uma federação mundial que reúne mais de 110 países e que promove o desenvolvimento de normas internacionais voluntárias para a indústria, comércio e serviços. A ISO 14000 é um conjunto de normas em evolução, que visa a administração das atividades industriais de maneira a gerenciar corretamente os problemas ambientais. De maneira geral, esse conjunto de normas prevê o estabelecimento de uma política ambiental ao interior das indústrias, o que levaria à formação de uma estrutura adequada para treinar e conscientizar trabalhadores, aumentando a sua competência; controlar e monitorar o sistema operacional e implementar medidas corretivas, quando necessário (Johnson, 1997).

Espera-se que num futuro não distante, os produtos industrializados não credenciados pela norma internacional de gerenciamento ambiental sofram muitas

dificuldades para comercialização internacional. Esta possibilidade tem sido uma importante ferramenta de persuasão nos meios para os quais a palavra “ecologia” tem pouco significado.

2 - PROCESSOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE REJEITOS

2.1 - INTRODUÇÃO

Muitos estudos com finalidades de desenvolver tecnologias capazes de minimizar a toxicidade dos efluentes industriais têm sido realizados. Atualmente, por exemplo, existe uma forte tendência dentro do âmbito da indústria de papel e celulose, pelo estabelecimento de tecnologias limpas, as quais poderiam permitir, em princípio, atingir o estado de descarga zero (Sundquist, 1994; Odendahl, 1994; Williamson, 1994; Heatley e Barfield, 1995; Kenny *et al.*, 1995; Peralta-Zamora, *et al.*, 1998 a). Infelizmente, a aplicabilidade destes tipos de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam tecnologias em evolução, não universalmente disponíveis. Por este motivo, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica (Peralta-Zamora, 1996; Peralta-Zamora *et al.*, 1998a).

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e à diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de remediação deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, dado que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas, sendo que de maneira geral, procura-se uma alternativa que permita não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim, a sua completa mineralização.

Deste ponto de vista, os tratamentos físicos, que são caracterizados por processos de separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes e adsorção) e

processos de separação molecular, isto é, processos de filtração em que utilizam-se membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise), não representam uma alternativa muito atraente. De maneira geral, estes tipos de procedimentos permitem uma efetiva depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Embora o volume seja significativamente reduzido, a disposição nestas novas fases, em que os poluentes encontram-se concentrados, continuam sendo um problema de caráter grave. Estudos sobre eliminação de clorofenóis em carbono ativado (Streat *et al.*, 1995) e dioxinas em suporte Sephadex (Takehita *et al.*, 1995), já foram bastante investigados. Apesar da eficiência dos sistemas mostrarem-se alta, os problemas associados à perda de atividade dos adsorventes tornam os procedimentos economicamente inviáveis.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados na remediação de efluentes industriais, principalmente devido a características como: baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes de efluente e por apresentar capacidade para remover toxicidade aguda. Contudo, tratam-se de procedimentos que requerem um longo tempo de execução para que o efluente alcance os padrões exigidos (Nogueira e Jardim, 1998). Nos últimos anos a microbiologia tem apresentado um grande desenvolvimento, o que tem propiciado o aparecimento de muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico. Além do mais, estas técnicas apresentam um corpo de conhecimento bastante extenso e bem documentado (Vinodgopal, *et al.*, 1998).

Tratamentos baseados em processos químicos, por outro lado, são capazes de promover a degradação ou até mesmo a completa mineralização da matéria poluente. No entanto, há métodos bastante discutíveis como o da incineração. Tratamentos químicos utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e semicondutores, por exemplo, vem sendo muito investigados para remediação de efluentes industriais. Apesar de não se ter notícias da aplicação de nenhuma destas técnicas na indústria, várias pesquisas têm demonstrado sua eficiência na

decomposição e na mineralização da matéria orgânica poluente (Masten e Davis, 1994; Liao e Gurol, 1995; Ince *et al.*, 1997; Freire *et al.*, 1999).

A eficiência dos processos fotocatalíticos heterogêneos para degradação de muitos compostos químicos persistentes tem sido extensivamente documentada, especialmente com o uso de dióxido de titânio (Linsebigler *et al.*, 1995; Hoffmann *et al.*, 1995; Peralta-Zamora *et al.*, 1997; Zioli e Jardim 1998; Zhao *et al.*, 1998). Entretanto, a aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo tem encontrado limitações devido à dificuldade de separar o semicondutor após o tratamento (Peralta-Zamora *et al.*, 1998b). Um outro fator limitante do processo é a indesejável reação de recombinação do par elétron lacuna (Nasr, *et al.*, 1997).

Os processos eletroquímicos também têm sido propostos para tratamento de diversos resíduos industriais (De Angelis *et al.*, 1998), principalmente devido à sua efetiva facilidade operacional (Chiang *et al.*, 1995). A oxidação eletroquímica tem apresentado resultados adequados na remoção da cor e na degradação de poluentes recalcitrantes tais como cianetos, EDTA e anilina (Chiang *et al.*, 1995). Uma interessante revisão sobre eletroquímica e meio ambiente foi publicada por Rajeshwar *et al.*, (1994). Mais recentemente vários outros estudos foram desenvolvidos com este enfoque (Lipp e Pletcher, 1997; Choung, *et al.*, 1997; Sistiaga *et al.*, 1998; Naumczyk *et al.*, 1996).

Na década de 70 foi proposto o uso de um cristal de TiO_2 rutilo como fotoanodo para decomposição fotoeletrolítica da água (Fujishima e Honda, 1972). Muitos outros procedimentos para oxidação fotoeletroquímica de poluentes orgânicos têm sido documentados (Vinodgopal *et al.*, 1993; Hidaka *et al.*, 1996; Kesselman *et al.*, 1997). Entretanto, o uso simultâneo dos processos eletroquímico e fotocatalítico (processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido ou fotoeletroquímico) para tratamento de rejeitos industriais é uma alternativa ainda em estudo.

2.2 - PROCESSOS BIOLÓGICOS

A capacidade de certos microrganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um conhecimento muito antigo (Buitrón e Gonzáles, 1996). Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que levam à formação de CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono e enxofre participam como aceptores de elétrons (ex. NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2).

A principal aplicação deste processo é na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida em demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT) (Subramani, *et al.*, 1995). Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado o aparecimento de muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes industriais. Trabalhos recentes têm documentado que uma gama de efluentes são tratáveis por meio destes processos.

2.2.1 - Processos aeróbios

Este tipo de processos fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas arejadas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas arejadas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de microrganismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica, não

são eficientemente reduzidos, além de problemas associados à perdas de substratos tóxicos por volatilização.

2.2.2 - Processos anaeróbios

Como o próprio nome indica, os processos anaeróbios são aqueles em que utilizam microrganismos que proliferam na ausência de oxigênio. A biodegradação sob condições anaeróbias tem despertado muito interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certas bactérias para transformar um grande número de compostos recalcitrantes em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microrganismos aeróbios (Susarla *et al.*, 1996). Uma importante alternativa do emprego dos processos anaeróbios, está representada pela utilização de bactérias metanogênicas. Estas bactérias possuem um sistema enzimático que permite, além da degradação de substratos de interesse, a produção de metano.

Outras vantagens dos sistemas anaeróbios correspondem à formação de H_2S , capaz de precipitar um grande número de metais pesados, produz pouco lodo (10 vezes menos que aeróbios), baixa toxicidade aguda e crônica. O processo, embora bastante complexo, pode ser descrito como uma fermentação de óxido-redução, que leva a formação de metano e CO_2 .

O processo anaeróbico consiste em dois digestores (Figura 3), um tanque com um misturador contínuo para estabilização do lodo e um outro que é empregado no processo de digestão.

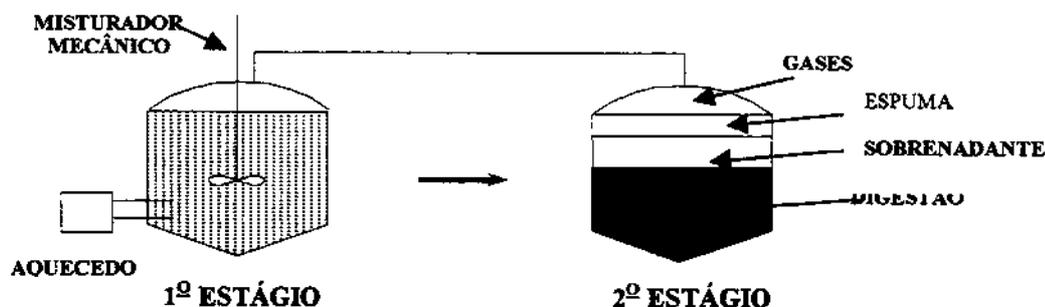


Figura 3 - Descrição do processo de digestão anaeróbica (Bitton 1994).

Um consócio de microorganismos, na grande maioria bactérias, são envolvidas em um processo complexo de transformação de compostos de alto peso molecular para metano, promovendo um processo de interação entre os vários grupos de bactérias implicados na digestão anaeróbia.

Quatro categorias de bactérias são envolvidas nesta transformação (Figura- 4):

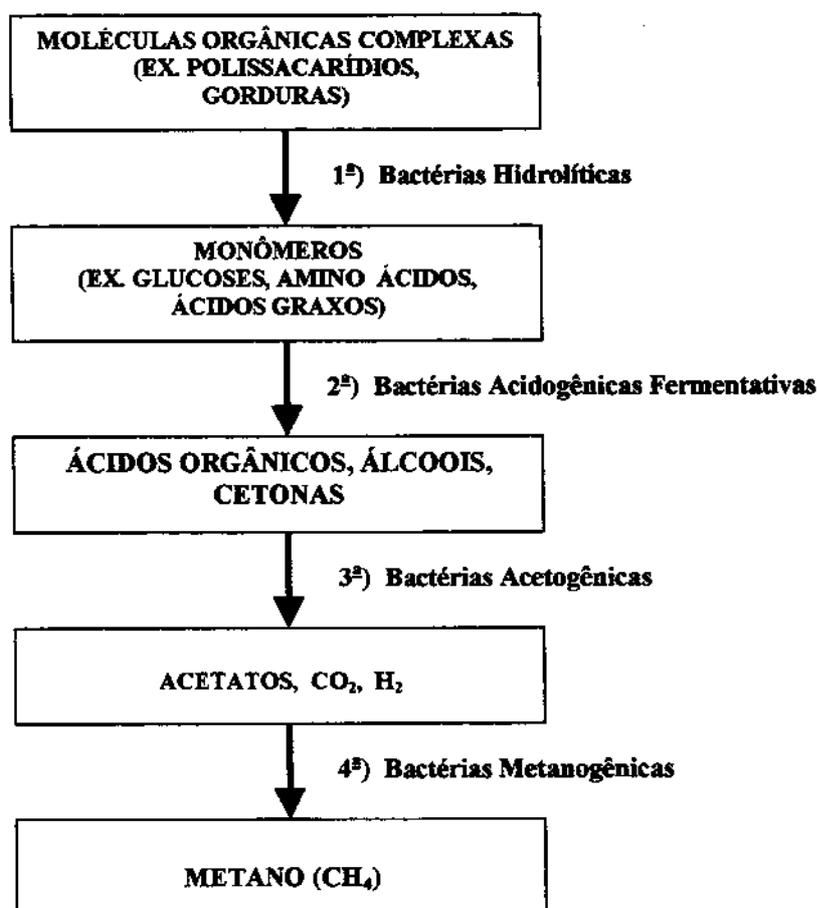


Figura 4 - Grupos de bactérias envolvidas no metabolismo anaeróbico (Bitton 1994).

O emprego da tecnologia anaeróbia apresenta também algumas desvantagens. A digestão anaeróbia é um processo lento, o que faz aumentar muito o tempo de tratamento de compostos poluentes. É mais sensível à presença

de toxicantes, exigindo passar por um longo período de aclimação às novas espécies antes de iniciar a degradação, impedindo assim, a interferência ao metabolismo e a desativação do processo. Para a biodegradação de compostos toxicantes o processo anaeróbia requer concentrações relativamente altas de substratos primários.

Em trabalhos recentes, tem sido documentado também que a redução de algumas classes de corantes por bactérias anaeróbias pode produzir compostos carcinogenicos (Vinodgopal, et al., 1998). Outra desvantagem da aplicação deste processo pode ser representada pelo alto custo de implantação.

2.2.3 - Tratamento com Lodo Ativado

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de remediação mais versátil e eficiente. Neste processo, os microrganismos apresentam capacidade de transformar as substâncias orgânicas em biomassa e CO₂. As formas orgânicas nitrogenadas são transformadas em íons amônio ou nitrato, enquanto que as espécies fosforadas a ortofosfato.

Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração. No lodo existe um grande número de espécies de bactérias o que pode favorecer a redução de um grande número de compostos.

Um procedimento do tratamento convencional por lodo ativado (**Figura 5**) inclui o seguinte:

Tanque de aeração. A oxidação da matéria orgânica acontece neste tanque. Primeiramente o efluente é introduzido no tanque I e misturado com o lodo ativado (que retorna do tratamento) para formar um licor que deve conter 1500 - 2500 mg/L de sólidos suspensos (biomassa reutilizada). Nesta fase do tratamento acontece um clareamento primário. Em seguida a mistura passa para o tanque de aeração onde é mantida por um tempo de 4 a 8 horas.

Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente.

Tanque de sedimentação - Este tanque (II) é usado para sedimentação dos flocos microbial produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração. Neste estágio acontece também o clareamento final do efluente antes de ser descartado.

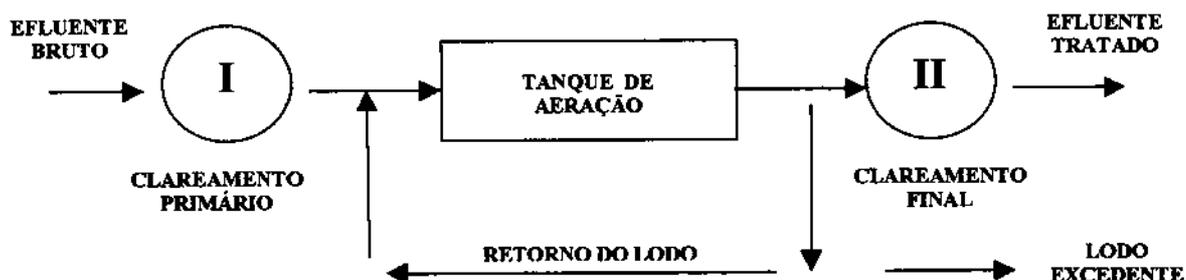


Figura 5 - Sistema convencional de tratamento por lodo ativado (Bitton 1994)

Os flocos do lodo ativado (**Figura 6**) são constituídos praticamente de bactérias. Estima-se que existem mais de 300 espécies de bactérias no lodo que são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. Com a diminuição do nível de oxigênio no floco, o que acontece na fase de sedimentação, a atividade das bactérias aeróbias decresce. Como a região interna do floco é relativamente grande, a difusão do oxigênio é pequena, o que favorece o desenvolvimento de bactérias anaeróbias como as metanogênicas. Acredita-se que tais bactérias podem ter desenvolvido uma certa tolerância a baixas concentrações de oxigênio.

Assim, o processo por lodo ativado pode desenvolver um tratamento mais apurado, combinando reações aeróbias e anaeróbias (Bitton 1994).

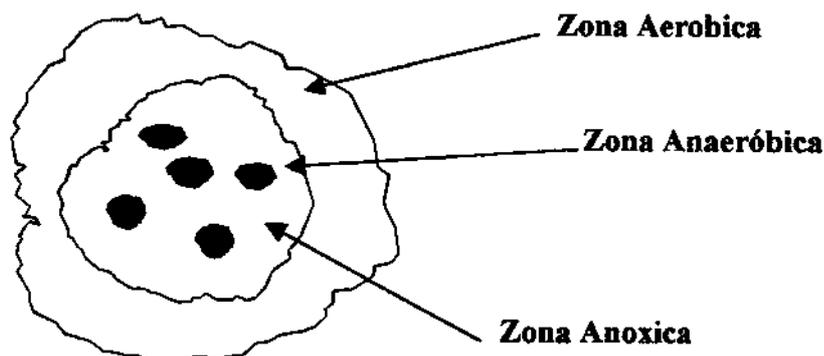


Figura 6 - Distribuição de oxigênio em um floco de lodo ativado (Bitton 1994).

Um dos principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodos ativados está representado pela formação de grandes quantidades de lodo (biomassa). Existe uma forte tendência pela reutilização desta biomassa como adubo. No entanto, existem estudos que demonstram grande capacidade deste material para a adsorção de compostos orgânicos diversos, o que torna incomoda a sua utilização, porque espécies recalcitrantes podem ser retidas por adsorção nos lodos ativados. Todavia, estendendo-se o tempo de tratamento a biodegradação pode ocorrer, diminuindo a quantidade de material absorvido.

Outras desvantagens podem ser representadas pelo excesso de biomassa produzido e pelo efeito volumoso causado por bactérias filamentosas. Estas bactérias são mais hábeis para absorver os substratos e já foram identificadas mais de 30 espécies.

2.2.4 - Processos enzimáticos

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes. Dentro deste contexto, cabe às enzimas ligninolíticas um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes. Este conjunto de enzimas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) tem sido produzido principalmente em culturas de fungos de decomposição branca, tipicamente, *Phanerochaete chrysosporium* (Wu *et al.*, 1996; Khindaria *et al.*, 1995).

Recentes estudos têm mostrado uma grande potencialidade dos processos enzimáticos, para a degradação de efluentes provenientes da indústria papeleira. Dentre outros resultados, destaca-se a degradação de efluentes derivados do processo de branqueamento de polpa, utilizando-se lignina peroxidase imobilizada em resinas de troca iônica (Peralta-Zamora *et al.*, 1997a).

2.2.5 - Comentários sobre os processos biológicos

Os métodos biológicos costumam ser bastante utilizados no tratamento de efluentes industriais, principalmente devido às características como: baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes de efluente, efetividade na remoção de toxicidade aguda. Entre os seus principais inconvenientes destacam-se, a dificuldade no controle da população de microorganismos e a necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões aceitáveis.

Na remediação dos efluentes organoclorados, os processos biológicos são empregados há muito tempo. Entretanto, é necessário um rigoroso esquema de avaliação dos efluentes após o tratamento. Várias pesquisas têm observado uma rápida transformação de compostos tóxicos, mas, com aparecimento de substâncias com poder de mutagenicidade muito maior que o composto original (Tanaka *et al.*, 1996; Archibald *et al.*, 1998). O bio-tratamento de organoclorados

originados da emissão do polpamento kraft, por exemplo, tem sido encontrado mais 2400 diferentes compostos AOX conhecido por ser produzidos pelo metabolismo dos organismos vivos (Archibald, *et al.*, 1998).

É importante salientar que muitos trabalhos destinados a desenvolver procedimentos de remediação de efluentes, utilizam, como parâmetro de avaliação de eficiência, o desaparecimento de alguma espécie química característica. Parece claro que a avaliação da toxicidade, antes e depois do tratamento, faz-se fundamental. Mesmo quando um substrato de interesse é completamente degradado por algum procedimento proposto, pode ocorrer aparecimento de produtos mais tóxicos que o próprio efluente.

Discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um sistema biológico determinado. Devido a isto, um consórcio de microorganismos pode não mais reconhecer certa substância e não degradá-la, ou pode levá-la a produtos mais tóxicos. Alterações no meio fazem o microorganismo alterar também seu metabolismo, ou ainda, a aclimatação de um consórcio microbiano a determinados compostos pode promover diferentes possibilidades de transformação.

Susarla, *et al.*, (1996), comentam que em suas experiências, diferentes caminhos de degradação de organoclorados foram observados. Isto foi atribuído às características dos microorganismos que em geral alteram a bio-digestão depois de aclimatados ao meio. Estes resultados confirmam a necessidade que os processos, destinados à degradação de substratos de interesse, devem ser criteriosamente avaliados. Estes cuidados devem ser tomados também no emprego de outras técnicas, mesmo os processos de oxidação química.

2.3 - TRATAMENTO QUÍMICO.

Em função da crescente necessidade de contar com tratamentos que apresentem maior eficiência na remediação de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os tratamentos químicos têm sido investigados

para vários tipos de efluentes. Os processos mais eficazes, denominados por Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm servido de alternativas para tratamento de vários compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que têm alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (Hirvonen *et al.*, 1996; Vinodgopal *et al.*, 1998).

O alto potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^\circ = +3,06 \text{ V}$), permite o ataque à substâncias orgânicas subtraindo dela átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações (Shen *et al.*, 1995).

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio ou peróxido de hidrogênio como oxidantes. Outros processos oxidativos avançados como o Fotocatalítico e o Reagente de Fenton são também exaustivamente investigados.

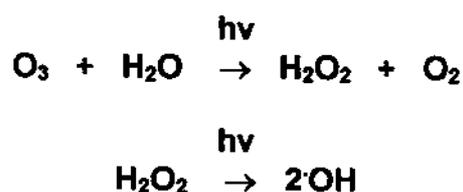
2.3.1 - POAs utilizando Ozônio.

O ozônio, por ser um oxidante enérgico, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, entre eles os organoclorados. Tais reações podem ocorrer via dois mecanismos: reação direta, por cicloadição ou eletrofílica, e reação indireta por radical livre hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formado pela decomposição do ozônio (Masten e Davis, 1994).

A reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^\circ = +3,06 \text{ V}$) é mais elevado que o do ozônio molecular ($E^\circ = +2,07 \text{ V}$), podendo assim, promover oxidação mais enérgica. Além do mais, os radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$ reagem não seletivamente com quase todo tipo de substância (Stockinger *et al.*, 1995). Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta tem despertado o interesse de vários pesquisadores.

2.3.2 - POAs pelo método O₃/UV.

O ozônio na presença de água e com irradiação UV pode formar dois importantes radicais intermediários $\cdot\text{O}$ e $\cdot\text{OH}$. Sendo que o radical hidroxila é o mais importante deles, porque conduz a um ataque indireto sobre compostos orgânicos (Freshour *et al.*, 1996).



Diversos estudos empregando esta metodologia têm sido verificado na literatura para a remediação de vários compostos poluentes e também para tratar efluentes industriais com forte coloração (Archibald e Roy-Arcand, 1997).

2.3.3 - Outros POAs a partir do ozônio.

Outras maneiras para produzir o radical hidroxila a partir do ozônio podem ser conseguidas utilizando uma mistura com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) ou ainda com irradiação ultravioleta (O₃/H₂O₂/UV), ou também em valores elevados de pH (O₃/alto pH). Masten e Davies (1994), estudaram alguns processos a partir do ozônio e concluíram que o emprego de O₃/H₂O₂ simultaneamente é o método que mais promete por ser o que melhor se adaptaria ao uso em tratamento de efluentes em função da facilidade de aplicação.

2.3.4 - POAs pelo método - H₂O₂/UV.

A decomposição de vários poluentes orgânicos presentes em rejeitos industriais têm sido efetivamente verificada através da geração de radicais

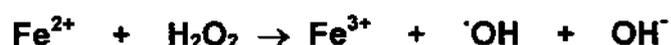
hidroxila utilizando peróxido de hidrogênio e radiação UV (Liao e Gurol, 1995; Ince, *et al.*, 1997). A equação geral abaixo, exemplifica a formação do radical hidroxila.



Por meio desta metodologia, várias espécies resistentes ao tratamento biológico podem ser degradadas. Muitos estudos podem ser encontrados utilizando esta técnica como pré-tratamento de efluentes.

2.3.5 - POAs pelo método - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Uma outra maneira para produzir radicais hidroxilas é a partir da mistura de peróxido de hidrogênio com sais ferrosos. Usualmente este processo é denominado por "Reagente de Fenton", por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez.



Este processo só é efetivo em valores de pH ácidos (entre 2 e 4). Tais limitações de pH dificultam a aplicação da técnica, além de requerer um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico como coagulação, sedimentação, filtração (Lin e Gurol, 1996).

2.4 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise 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 "bandgap" (Figura 7). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais. A despoluição dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica tóxica que pode ser conduzida até CO_2 e H_2O .

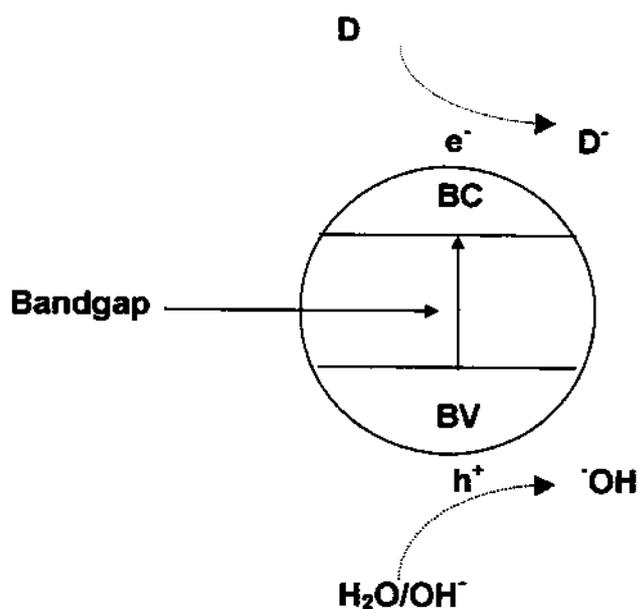


Figura 7 - Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico

BV: Banda de valência ; BC: banda de condução

h^+ ; e^- : par elétron-lacuna ; $h\nu$: radiação externa (UV)

D: substrato orgânico ; $D^{\bullet-}$: espécie reduzida

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente, apresenta insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos

(D'Oliveira *et al.*, 1991; Martin *et al.*, 1995; Linsebigler *et al.*, 1995; Hoffmann *et al.*, 1995, Ziolli e Jardin 1998a).

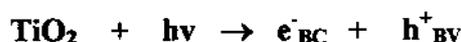
Enquanto muitos estudos práticos com o TiO₂ têm sido desenvolvidos, o seu mecanismo de reação ainda é obscuro e tem causado muita controvérsia entre os pesquisadores, principalmente com relação à espécie que inicia o processo de oxidação: ação direta da lacuna fotoegerada ou via radical hidroxila.

2.4.1 - ASPECTOS MECANISTICOS DA FOTOCATÁLISE

2.4.1.1 – Mecanismos Iniciais

O processo fotocatalítico inicia-se com a absorção de fótons por uma espécie semicondutora, gerando os pares elétron/lacuna (e⁻/h⁺) (Fujishima e Honda 1972). A energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do "bandgap" do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Com a radiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução (Equação 1) formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. Por ser o TiO₂ o semicondutor mais investigado, os exemplos de mecanismos apresentados a seguir, serão sempre a partir desta espécie.

Equação 1: *Excitação*



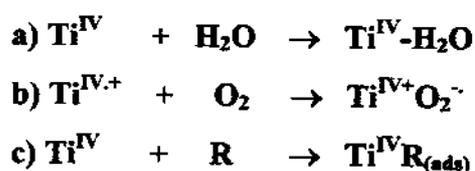
Um dos mais importantes fatores limitantes do processo fotoquímico está representado pela recombinação dos pares elétrons e lacunas fotoegerados (Equação 2). Esta reação compete, com muita vantagem, com a oxidação dos substratos, tornando inativa a fotocatalise.

Equação 2: *Recombinação*



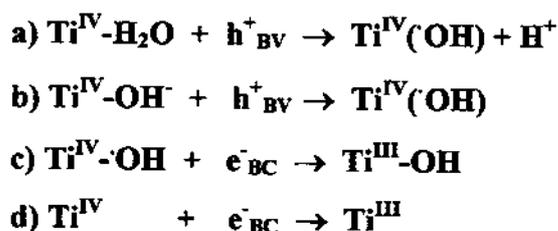
Vários fatores podem interferir no processo de adsorção do substrato na superfície do TiO_2 , entre eles, o pH, temperatura e agitação (Ziulli e Jardim 1998a). A água e/ou substrato adsorvidos no semicondutor podem favorecer o processo fotocatalítico competindo com a recombinação das cargas.

Equações 3: Adsorção



As lacunas foto geradas (h^+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxilas adsorvidos na superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila. E os elétrons foto gerados podem interagir com centros de Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III} (Equações 4) (Ziulli e Jardim 1998a).

Equações 4: Manutenção das cargas



2.4.1.2 - Mecanismo direto

O processo de oxidação por via direta dá-se quando a lacuna foto gerada (banda de valência do semicondutor) reage diretamente com o composto orgânico (Equação 5). O potencial gerado pela lacuna (+1,0 a +3,5 V v/s NHE dependendo do semicondutor e do valor do pH) mostra-se suficientemente capaz de promover

tal reação (Hoffmann *et al.*, 1995, Ziolli e Jardim 1998a), portanto, termodinamicamente o processo de oxidação poderia iniciar-se por aí.

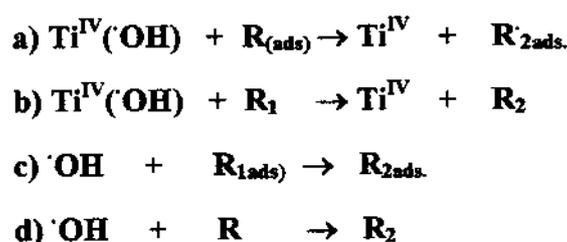
Equação 5: Oxidação direta



2.4.1.3 - Mecanismo indireto

O processo de oxidação por via indireta inicia-se quando a lacuna foto gerada reage com a molécula de H₂O adsorvida na superfície do semiconductor, produzindo o radical hidroxila ·OH (Equações 4a). Que, em seguida, vai oxidar o substrato orgânico (Choi e Hoffmann, 1997; Hoffmann *et al.*, 1995; Linsebigler *et al.*, 1995; Ziolli e Jardim 1998a).

Equação 6: Oxidação por meio de radical ·OH

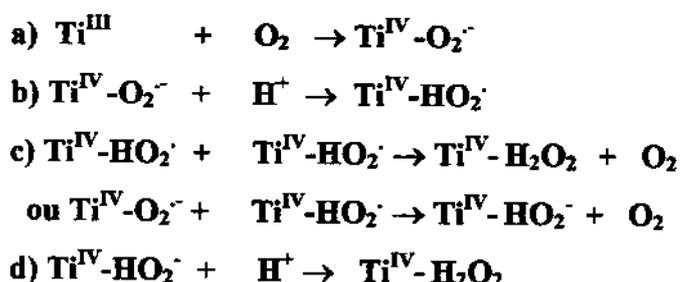


onde R₁ é um substrato e R₂ o substrato oxidado.

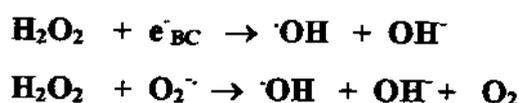
O mecanismo acima proposto é sustentado por evidências experimentais, tais como natureza de intermediários de reação hidroxilados e espécies ·OH detectadas por EPR (Ziolli e Jardim 1998a). Apesar desta última proposta ser mais aceita entre os pesquisadores, há ainda controvérsias com relação a origem dos radicais ·OH. Anpo *et al.*, (1991), sugerem que são formados não apenas via lacunas mas também via elétrons e oxigênio a partir da reação com Ti^{III} (Equações

7a). É proposto que moléculas de oxigênio dissolvido atuam como seqüestrador de elétrons para formar íons superóxidos (O_2^-), precursores de peróxido de hidrogênio o qual pode dissociar-se em radicais $\cdot OH$, $HO_2\cdot$ e H_2O_2 , espécies detectadas em solução aquosa de TiO_2 irradiada (Zioli e Jardim 1998a).

Equações 7: Produção de radicais $\cdot OH$ via O_2



O peróxido de hidrogênio pode ser reduzido diretamente pelos elétrons da banda de condução ou indiretamente via íon-radical superóxido, gerando radical $\cdot OH$:



Efeitos desfavoráveis também podem ser observados se o peróxido de hidrogênio reagir com a lacuna fotogerada, competindo com a oxidação da H_2O na formação do radical $\cdot OH$ ou com a oxidação do substrato orgânico (Zioli e Jardim 1998a).

Na literatura encontra-se muitos mecanismos envolvendo outras espécies oxidantes (oxigênio singlete e íon-radical superóxido) que têm sido também muito estudadas na degradação de compostos orgânicos. Apesar da produção destas espécies ser pouco significantes, elas são formadas no processo fotocatalítico Richard e Boule (1995).

Todavia, as reações mais importantes são observadas a partir do radical hidroxila. Há várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador. O $\cdot\text{OH}$ pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; difundir pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou pode liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre (Zioli e Jardim 1998a).

Não é possível distinguir entre as reações de um radical adsorvido e as reações de um radical livre muito próximo da superfície do fotocatalisador. Apesar de ser plausível assumir que o radical hidroxila esteja presente como um radical difusível, por causa da sua alta reatividade, não é possível difundir-se muito longe da superfície antes de reagir (Zioli e Jardim 1998a).

Há passos do mecanismo considerados como ponto plausível: a excitação da espécie semicondutora e a formação dos pares h^+_{BV} e e^-_{BC} ; o processo de recombinação entre elas; a adsorção de O_2 , H_2O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor; e "trapping" em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e^-/h^+ impedindo a recombinação.

Um outro fator resolvido é a participação do oxigênio nos processos de fotoxidação da matéria orgânica. Apesar desta participação não ser bem definida, acredita-se que sua função não é só de mero seqüestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ . Acredita-se que o O_2 é a principal espécie responsável em dar continuidade as reações iniciadas no processo de fotoxidação reagindo com radicais orgânicos, levando-os a completa mineralização (Choi e Hoffmann, 1997).

Todavia não são conhecidos muitos mecanismos das reações dos compostos orgânicos que resultam em CO_2 e H_2O pelo processo fotocatalítico, isto dependerá, além de outros fatores, da natureza dos substratos. Sabe-se porém que o O_2 por si só não é capaz de promover o processo oxidativo completo e as espécies h^+ ou $\cdot\text{OH}$ também não o são. Schwitzgebel *et al.*, (1995), propõem que tais espécies (h^+ e $\cdot\text{OH}$) são apenas oxidantes primários e que depois o processo de reação é desencadeado pelo oxigênio.

Embora grande parte dos estudos relacionados com degradação fotocatalítica tem proposto que o passo inicial do mecanismo oxidativo dá-se por meio do ataque do radical $\cdot\text{OH}$ ao substrato, não é possível adotá-lo como mecanismo único. Mesmo com menor frequência, mecanismo de oxidação direta via lacunas fotogeradas também tem sido verificados.

2.4.2 - Comentários sobre os processos fotocatalíticos

O processo fotocatalítico apresenta-se como uma das tecnologias mais promissoras, tendo uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e remediação de efluentes (Hoffmann *et al.*, 1995; Nogueira e Jardim, 1998). A aplicação desta tecnologia, entretanto, demandará ainda alguns estudos. O uso da luz ultravioleta, apesar dos ótimos resultados alcançados, encarece muito o tratamento. Construir uma estação de tratamento que utilize luz solar continua sendo um desafio. Imobilização do semicondutor sem perder a atividade fotocatalítica ainda deve ser muito investigado. Contudo, a aplicação desta tecnologia parece apontar para bons resultados ambientais.

2.5 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente o tratamento de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, íons cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados (Eric, 1998). Neste processo o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos ou perigosos (Eric, 1998).

O processo eletroquímico inicia-se com aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesses. A eletro-oxidação direta de compostos

orgânicos ocorrem, muitas vezes, em altos potenciais (Eric, 1998). Entretanto, em meio aquoso, a reação de evolução de oxigênio é muitas vezes preferida para as reações anódicas sendo um caminho competitivo com o processo (Eric, 1998). Por conseguinte a eficiência Faradaica da eletro-oxidação do composto orgânico pode ser diminuída (Eric, 1998).

Para evitar isto, um excelente recurso tem sido adotado utilizando semicondutores immobilizados em eletrodos. Vários compostos, entre eles SnO_2 , têm apresentado excelente eficácia eletroquímica quando empregados como elemento modificador de eletrodos, porque apresenta alta condutividade e estabilidade em soluções aquosas ácida, neutra ou básica (Lipp e Pletcher, 1997). Podendo retardar a reação de evolução de oxigênio (Eric, 1998).

A eletro-oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer diretamente ou indiretamente. No caso do substrato ser oxidado diretamente na superfície do eletrodo, envolve a transferência direta de elétrons ou ainda reação com radicais que estão adsorvidos na superfície do eletrodo (Eric, 1998). No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos na solução.

Algumas espécies com forte poder oxidantes como O_3 e H_2O_2 , têm sido detectadas nos processos eletroquímicos (Vlyssides e Israilides 1997), ou deliberadamente produzidas (Pletcher e Ponce De Leon, 1995). Pesquisas recentes têm verificado, por um lado, que ânodos de Ti modificado com PbO_2 favorecem a produção de altas concentrações de ozônio (Amadelli, *et al.*, 1998; Wabner e Wurdack 1997). Por outro lado, cátodos de Carbono e de Platina são muito eficientes para produzir peróxido de hidrogênio (Pletcher e Ponce De Leon, 1995; Songuele, *et al.*, 1997; Hall *et al.*, 1998a/b). Aumentar a eficiência da geração destas substâncias *in situ*, é uma tecnologia promissora que pode contribuir sobremaneira com o processo de eletro-oxidação dos substratos orgânicos.

A versatilidade da tecnologia eletroquímica oferece várias promissoras aplicações em processos de remediação dos problemas ambientais especialmente em efluentes aquosos. Algumas possibilidades de reações dos compostos

orgânicos por meio de processos eletroquímicos serão apresentados no capítulo seguinte.

2.5.1 – Aspectos Mecanísticos do processo eletroquímico para degradação de substratos orgânicos

As possibilidades de um substrato orgânico reagir eletroquimicamente são: redução eletrolítica e oxidação eletrolítica. Em ambas, podem ocorrer eletrólise diretamente na superfície do eletrodo, ou indiretamente pela geração de intermediários reativos que atacam os substratos em um passo subsequente (Nigel, *et al.*, 1997). Os intermediários reativos podem ser produzidos e reagir adsorvidos na superfície do eletrodo (eletrocatalise) ou podem difundir-se para a solução e reagir com o substrato (Nigel, *et al.*, 1997). Substâncias secundárias, que apresentam longo tempo de vida, também são produzidas no processo eletrolítico, sendo que as de maiores interesse ambiental são H₂O₂ e O₃, que podem auxiliar muito o processo de degradação dos poluentes (Vlyssides e Israilides 1997).

2.5.1.1 - ELETRÓLISE DIRETA

2.5.1.1.1 - Eletro-oxidação direta

No processo de eletro-oxidação direta, os substratos primeiramente são adsorvido na superfície do ânodo e são degradados por reação de transferência de elétrons (Chiang, *et al.*, 1995).



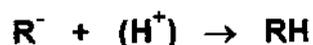
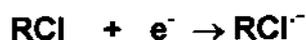
O material empregado como eletrodo é claramente um importante parâmetro na oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos podendo influenciar no produto da reação (Simond et al., 1997).

2.5.1.1.2 - Eletro-redução direta

A reação de redução de compostos orgânicos acontece por meio da transferência direta de elétrons do cátodo para o substrato (Nigel *et al.*, 1997).



A redução direta de substratos orgânicos tem sido observada principalmente na decomposição de compostos organo-clorados. Tais reações apresentam um altíssimo rendimento na eliminação do cloro mediante a abstração de um elétron do cátodo sendo que o radical orgânico formado compete com a segunda transferência de elétrons (Byker, H., 1987; Mazur e Weinberg, 1987; Nigel *et al.*, 1997).

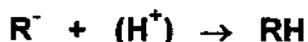


RCI: composto organo-clorado

2.5.1.2 - ELETRÓLISE INDIRETA

2.5.1.2.1 - Eletro-redução indireta

A eletro-redução indireta de substratos orgânicos pode acontecer via mediador que catalisa a reação com o cátodo transferindo o elétron para o composto gerando nele um radical ânion (Nigel *et al.*, 1997). O esquema abaixo representa a eletro-redução mediada de uma substância organo-halogenada.



A escolha de um mediador para ser empregado neste processo de eletro-redução indireta fica muito restrita para meios aquosos, porque o radical ânion de muitos mediadores é irreversivelmente protonado pela água (Nigel *et al.*, 1997).

2.5.1.2.2 - Eletro-oxidação Indireta

A eletro-oxidação indireta de substratos orgânicos pode acontecer via espécies secundárias com forte poder oxidante, geralmente $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , O_3 , produzidas no processo eletroquímico. Tais espécies podem oxidar os substratos antes que estes reajam com os eletrodos. A discussão sobre a reação de oxidação dos compostos orgânicos, por estas espécies, já foi realizada na

introdução desta Tese. Os mecanismos da geração eletroquímica de $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 e O_3 serão apresentados mais adiante.

Antes porém, um outro fator determinante ao sucesso de uma oxidação de substratos orgânicos é a presença do oxigênio. Recentemente, tem sido proposto que a completa oxidação de um composto orgânico só poderá ocorrer simultaneamente com a evolução de oxigênio (Simond et al., 1997).



MO_x : ânodo de óxido; R: substrato orgânico; RO: Substrato oxidado

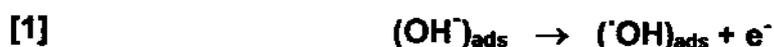
2.5.1.3 - PRODUÇÃO DOS OXIDANTES SECUNDÁRIOS

As espécies oxidantes secundárias podem ser produzidas por processos eletro-oxidativos gerando as espécies $\cdot\text{OH}$ e O_3 e processos eletro-redutivos do oxigênio gerando o H_2O_2 .

2.5.1.4 - PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS

2.5.1.4.1 - Produção do $\cdot\text{OH}$ diretamente no eletrodo

A produção do radical hidroxila é um processo de eletro-oxidação do íon hidroxila [1] (Ribordy et al., 1997), ou da água adsorvida no eletrodo [2] (Amadelli, et al., 1998).



A degradação eletroquímica dos compostos orgânicos pode acontecer indiretamente através da reação com os radicais hidroxilas adsorvidos no eletrodo (Ribordy et al., 1997), ou produzidos via mediador.

2.5.1.4.2 - Produção do $\cdot\text{OH}$ via mediador

A geração do radical hidroxila pode acontecer também através do emprego de um mediador que vai interagir com o ânodo (Nigel et al., 1997). O esquema abaixo representa a eletro-oxidação da água:



A prata (I) tem sido muito usada como mediador da eletro-oxidação de vários substratos (Nigel et al., 1997). O processo eletroquímico leva a formação de $\text{Ag}(\text{II})$, que reage com a água formando o $\cdot\text{OH}$ que vai atacar os compostos orgânicos (Nigel et al., 1997).

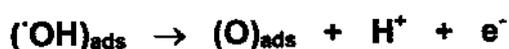


Um inconveniente para o uso da Ag^+ para degradação de organoclorados é a formação do AgCl , onde o Cl^- é extraído do substrato orgânico, diminuindo o mediador no anólito (Nigel et al., 1997). Para a degradação dos compostos

organoclorados tem sido proposto o uso do $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ como mediador da eletro-oxidação (Nigel *et al.*, 1997).

2.5.1.4.3 - Produção do O_3

O ozônio pode ser produzido em meio aquoso através de altos potenciais anódicos envolvendo a espécie oxigênio (O) em adição com O_2 (Wabner e Grambow 1985; Amadelli *et al.*, 1998).



A eletro-oxidação de um grande número de compostos orgânicos em diferentes materiais empregados como eletrodos pode ocorrer simultaneamente com a produção de oxigênio, podendo esperar também, através dos intermediários do oxigênio, a formação de ozônio (Amadelli *et al.*, 1998).

2.5.1.5 - PROCESSOS ELETRO-REDUTIVOS

2.5.1.5.1 - Produção do H_2O_2

A eletro-redução do O_2 pode levar a geração do radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e a formação do peróxido de hidrogênio (Pletcher e Ponce De Leon, 1995; Songuele *et al.*, 1997; Song *et al.*, 1998).



Algumas espécies podem catalisar a eletro-redução do O₂ e consequentemente a produção do H₂O₂ (Song *et al.*, 1998). Cátodos de carbono e de Pt também podem favorecer a produção do radical superóxido (Pletcher e Ponce De Leon, 1995; Songuele *et al.*, 1997).

2.6 - OUTROS MÉTODOS DE TRATAMENTO

2.6.1 - Tratamento por Ultra-som

Uma outra técnica que também vem sendo estudada para a degradação de várias espécies orgânicas poluentes em efluentes é o processo de oxidação por meio de ultra-som que provoca a clivagem da molécula de água com formação de radicais hidroxila (Lin *et al.*, 1996; Vinodgopal *et al.*, 1998).



Chang *et al.*, (1996), estudaram a eficiência do método para a decomposição de 2-clorofenol. Observaram que 99% do composto havia degradado em 360 min de tratamento. Mas compostos intermediários formados a partir do 2-clorofenol não são completamente mineralizado pelo processo.

2.6.2 - Tratamento Radiológico

O tratamento com raios gamas emitidos por cobalto radiativo tem sido testado para a destruição de compostos organoclorados presentes em sólidos e em efluentes Kraft. O processo de degradação dos poluentes pode ocorrer por

dois caminhos: por degradação direta (efeito provocado pela radiação gama) ou por degradação indireta por meio de radicais hidroxilas criados pela decomposição da água (Hilarides *et al.*, 1996).

Taghipour e Evans (1996), tratando efluentes dos setores C e E do processo Kraft, conseguiram uma redução de AOX em 96% com uma dosagem de 10 kGy de irradiação.

Hilarides *et al.*,(1996), estudando a degradação do composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina em amostras sólidas, observaram uma redução em 99% com uma dosagem de 800 kGy de irradiação.

Estes dois trabalhos apontam uma performance eficiente para degradar organoclorados, apesar de não esclarecerem se o processo é capaz de levar à mineralização dos compostos. Mesmo que isso seja possível, o método radiológico produz lixo radiativo que hoje em dia é um dos grandes problemas para o uso da energia atômica em larga escala. Pelo menos no momento, este método de tratamento apresenta-se inapropriado para ser empregado em processos de despoluição.

2.7 – CONSIDERAÇÕES

Este breve estudo sobre tecnologias de tratamento de compostos poluentes mostra inúmeras opções que podem ser utilizadas para remediação de materiais contaminantes. Entretanto, nenhuma destas técnicas é capaz de apresentar-se como a única alternativa para despoluir todo tipo de efluentes. Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e à diversidade de compostos encontrado neles, nem mesmo na remediação de um único efluente deve-se utilizar apenas um único método de tratamento. Pesquisas recentes têm apontado para processos combinados entre técnicas. Pré tratamento com Processo Oxidativos Avançados, principalmente ozônio e peróxido de hidrogênio, tem apresentado significativa melhora na eficiência dos tratamentos.

Os métodos físicos também são de grande utilidade quando combinados com outros tratamentos. Em efluentes que apresentam muitos sólidos, o primeiro procedimento a ser tomado para melhorar a eficiência do tratamento deveria ser processos de separação por decantação ou filtração. Além da complexidade dos efluentes com relação à variedade de compostos químicos, tem-se que preocupar também com as fases que possam existir num mesmo efluente. Um tratamento adequado para a fase líquida nem sempre pode ser apropriado para os sedimentos. Os processos oxidativos avançados provavelmente sofreriam limitações se fossem utilizados em fases sólida e gasosa como são utilizados em fase líquida. Contudo, o processo de tratamento de rejeitos industriais demanda um grande conhecimento das técnicas existentes e do próprio efluente que se pretende tratar.

3 – OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho de doutorado teve como objetivo principal estudar a eficiência dos processos fotocatalítico e eletroquímico empregados simultaneamente no tratamento do corante Azul Reativo 19 e de Lignina Sulfonato, compostos presentes em efluentes têxtil e de papel e celulose respectivamente.

3.1 - Objetivos Específicos

- Produção de eletrodos modificados com óxidos (TiO_2 , RuO_2 e SnO_2).
- Investigar a aplicação de eletrodos modificados com óxidos na degradação do corante Azul Reativo 19 e da Lignina Sulfonato.
- Investigar a eficiência fotocatalítica dos semicondutores (TiO_2 , RuO_2 e SnO_2) imobilizados em suportes de titânio metálico.
- Desenvolver uma metodologia que permita aplicar os processos fotocatalítico e eletroquímico simultaneamente.
- Verificar a eficiência do processo combinado (fotoeletroquímico) para o tratamento dos compostos Azul Reativo 19 e de Lignina Sulfonato.

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – REAGENTES

A placa de titânio foi adquirida da indústria Ti-Brasil Titânio Ltda. O corante antraquinona (Azul Reativo – 19 ou Azul QR) foi adquirido de uma indústria têxtil na cidade de Americana SP. Para solução de lignina foi empregado lignina sulfonato VIXIL SPC Melbar. As soluções foram preparadas nas seguintes concentrações: corante Azul QR 30 mg L⁻¹ e Lignina Sulfonato 2000 mg L⁻¹.

As soluções precursoras de TiCl₄ 0,2 mol L⁻¹ e RuCl₃ 0,2 mol L⁻¹ foram preparadas em meio ácido com HCl 1:1 (v/v) e padronizadas por processo gravimétrico conforme sugerido por Boodts e Trasatti (1990). A solução de SnCl₂ 1,25 mol L⁻¹ foi preparada no mesmo meio ácido e padronizada por espectrofotometria de absorção atômica.

4.2 - ELETRODOS

Os eletrodos empregados neste trabalho de tese foram preparados em chapas de titânio metálico de 20 x 25 x 0,85 mm, e modificados com os seguintes óxidos (TiO₂, RuO₂ e SnO₂). O processo de deposição dos óxidos no suporte seguiu procedimento descrito por Boodts e Trasatti (1990). Como cátodos foram usadas duas grades de titânio metálico com dimensões de 15 x 25 x 1,0 mm. Um completo procedimento sobre a preparação dos eletrodos é descrito com detalhes por Lodi e colaboradores (1978).

A preparação dos eletrodos iniciou-se com a deposição de sais dos elementos modificadores no suporte de titânio por meio de pincelamento das soluções dos sais precursores. Após cada pincelamento evaporou-se o solvente (1:1 de H₂O e HCl) em jato de ar quente e em seguida levou o suporte a um processo de calcinação a 400°C sob fluxo de oxigênio (5 dm³ min⁻¹) por 4 horas,

para formar a camada de óxido. Repetiu-se o procedimento até conseguir depositar uma quantidade de massa na camada estimada para se ter uma espessura de aproximadamente 2 μm conforme recomendações de Boodts e Trasatti (1990). A massa teórica a ser depositada é calculada por meio da fórmula:

$$M = V [\%I.d(I) + \%II.d(II) + \%III.d(III)] (\text{g.cm}^{-3})$$

Onde: M = massa (g)

V = volume da camada(cm^3)

d = densidade dos óxidos

As soluções dos sais precursores, chamadas de soluções estoques, foram preparadas nas seguintes concentrações (TiCl_4 0,2 mol.L⁻¹ ; RuCl_3 0,2 mol.L⁻¹ e SnCl_2 1,25 mol.L⁻¹). A partir delas preparou-se soluções contendo proporções previamente determinadas dos respectivos sais, conforme concentrações pretendidas para os eletrodos.

Por exemplo, para preparar um eletrodo contendo 70% de TiO_2 e 30% de RuO_2 deve-se misturar um volume de 0,7 mL da solução de TiCl_4 e 0,3 mL da solução de RuCl_3 que após a calcinação formará uma camada de óxido com concentrações próximas às citadas. No caso da preparação dos eletrodos de SnO_2 o processo é igual, apesar da concentração da solução estoque de SnCl_2 ser muito superior. Assim, para produzir um eletrodo contendo 50% de TiO_2 e 50% de SnO_2 deve-se partir de volumes iguais das respectivas soluções precursoras. Após 4 horas de calcinação a 400°C sob fluxo de oxigênio ter-se-á uma camada com proporções similares (50% TiO_2 : 50% SnO_2). A solução estoque de SnCl_2 deve ser mesmo de concentração bem superior devido à evaporação do estanho

no processo de decomposição térmica (Comninellis e Nerini, 1995). Tal procedimento foi exaustivamente testado e comprovado por meio da análise (EDS) da camada de óxido de estanho.

Para especificar o tipo de eletrodo empregado tem-se adotado, pela literatura, representar a composição percentual dos óxidos presentes na camada. Assim, um eletrodo que é representado como $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ indica que, em um suporte de titânio metálico contém, depositado, 30% de óxido de rutênio e 70% de óxido de titânio.

4.3 – INSTRUMENTAL

Uma avaliação eletroquímica prévia dos eletrodos foi feita por meio de voltametria cíclica empregando um potenciostato E.G & G PAR modelo 273-A equipado com um contra eletrodo de platina (chapa) de 1 cm^2 e um eletrodo de referência de calomelano.

4.4 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO ELETROQUIMICAMENTE ASSISTIDO

O tratamento fotocatalítico eletroquimicamente assistido foi realizado em um reator de vidro pirex ou quartzo, conforme esquematizado na **Figura 8**. Duas lâmpadas de 250 W foram colocadas na lateral do reator a uma distância de 6 cm, promovendo uma fluência de $100\text{ Jm}^{-2}\text{ s}^{-1}$. O eletrodo modificado (ânodo) foi colocado no centro de dois outros eletrodos de grade (cátodos). A agitação da solução foi promovida por um agitador magnético e o processo foi mantido sob refrigeração a ar por meio de um ventilador. O tratamento do corante Azul Reativo 19 foi conduzido a uma temperatura de aproximadamente 30°C e o estudo realizado com a lignina sulfonato foi mantido à temperatura de 35°C .

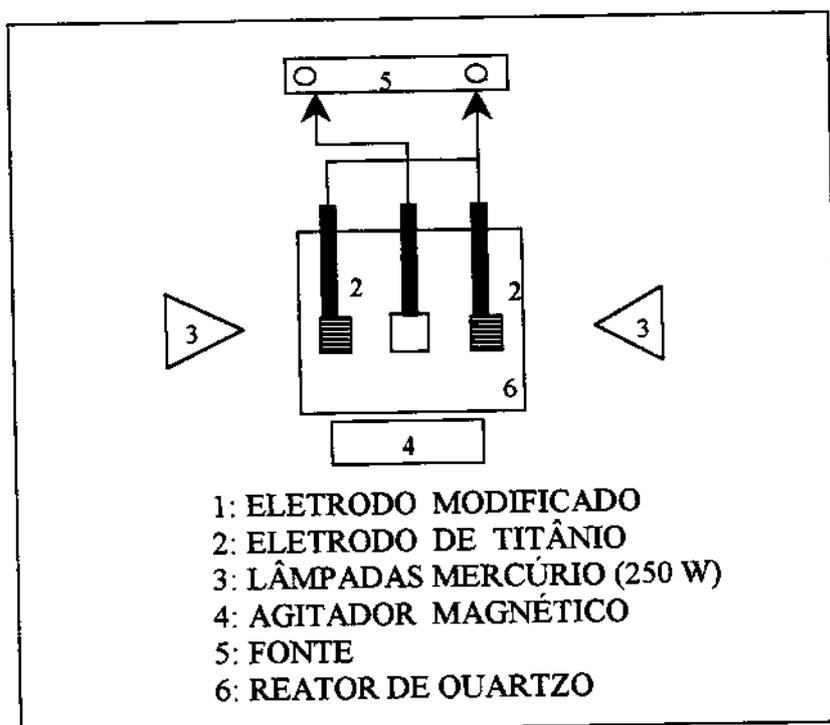


Figura 8 – Ilustração do reator Fotocatalítico Eletroquimicamente Assistido.

4.5 – CONTROLE ANALÍTICO

A eficiência do processo proposto foi avaliada monitorando-se a descoloração dos substratos no comprimento de onda de máxima absorção do corante (590 nm) e da lignina sulfonato (465 nm), por meio de um espectrofotômetro Hitachi U-200. A redução do teor de carbono orgânico total foi medida em um Shimadzu, TOC-5000. E, no caso do estudo da lignina, a redução de fenóis totais foi estimada colorimetricamente segundo o método padrão APHA (1989) de Folin-Ciocalteu.

As microscopias eletrônicas de varredura e os espectros de raios-X (EDS) foram obtidos em um aparelho JEOL JSM-P15. As análises de difração de raios X foram desenvolvida em um aparelho Carl Zeiss URD-6 diffractometer. A padronização da solução de SnCl_2 foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica modelo: Perkin-Elmer 5000; Chama: Acetileno/ N_2O ; λ : 286,3 nm.

A análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada em um cromatógrafo Waters 510, usando uma coluna de ultrahidrogel (7.8 x 300 mm) e água como fase móvel. A toxicidade aguda foi avaliada pelo teste Fia E. coli (Jardim *et al.*, 1989).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS E DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

5.1.1 – Caracterizações Micrográficas

As Micrografias Eletrônicas de Varredura dos eletrodos modificados são apresentadas na **Figura 9**. A **Figura 9A** mostra uma camada de óxido suportada em uma base de Ti metálica, produzida pelo processo de decomposição térmica do eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e que é conhecida como estrutura de barro rachado (Takassu, *et al.*, 1993). A camada formada é uma solução sólida (Stucki *et al.*, 1991) de TiO_2 e o modificador (RuO_2 no caso). A **Figura 9B** apresenta a micrografia de uma chapa de titânio metálica oxidada naturalmente sem passar pelo processo térmico de deposição. Pode-se observar uma superfície irregular com uma camada diferente da vista na figura anterior. As duas figuras (4A e 4B) foram fotografadas com ampliação de 1000 vezes do tamanho original. Pela **Figura 9C** (ampliada 7500 vezes), podemos ver a superfície interna de uma das rachaduras do eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Isto sugere um aumento da superfície de contato do eletrodo, o que eleva significativamente a adsorção do substrato orgânico podendo acelerar o processo de degradação (Zhao, *et al.*, 1998). A **Figura 9D** mostra o mapeamento do rutênio na superfície da camada depositada na base de titânio, onde os pontos brilhantes (pontos brancos sobre a superfície escura) indicam a posição dos átomos de rutênio. O monitoramento da concentração de rutênio em relação ao titânio foi feito em quatro regiões diferentes e estão apresentados abaixo da figura 9D. Os resultados mostram uma distribuição uniforme do óxido na superfície. Neste caso a composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ é bem próxima da composição experimental.

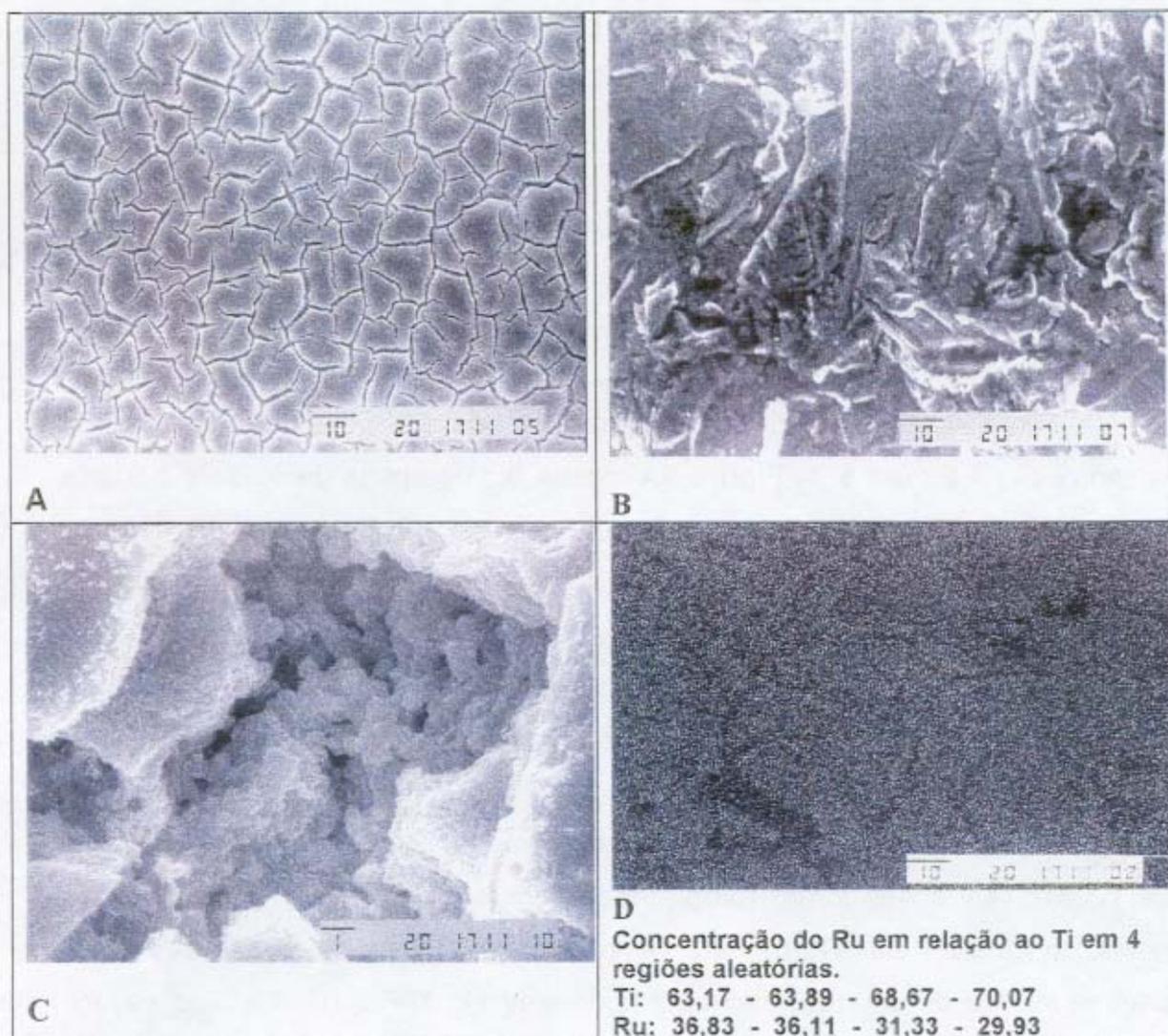


Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura de superfícies de titânio oxidado.

A) Superfície oxidada pelo processo térmico ampliada 1000 vezes.

B) Superfície oxidada espontaneamente ampliada 1000 vezes.

C) Superfície oxidada pelo processo térmico ampliada 7500 vezes.

D) Mapeamento do Ru em relação ao Ti ampliado 1000 vezes.

5.1.2 – Quantificações por energia dispersiva de raios X

As concentrações dos óxidos são quantificadas por meio da análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Os espectros do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ são mostrados na Figura 10.

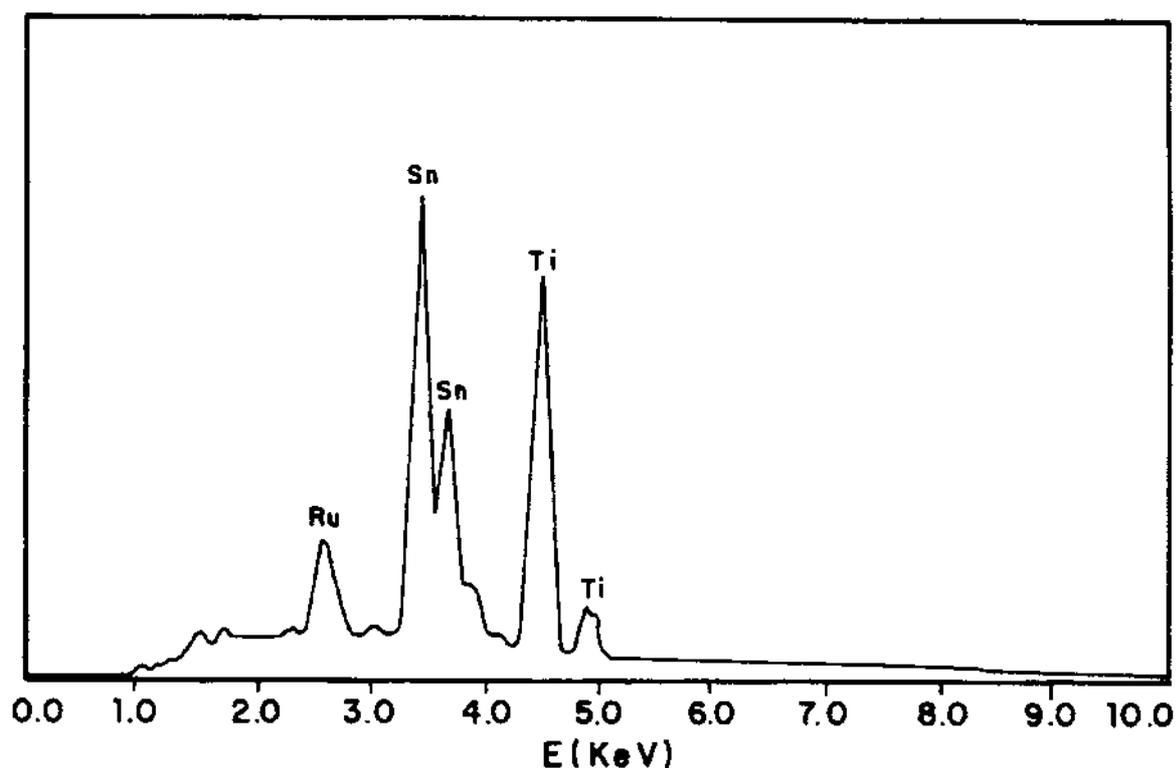


Figura 10 - Quantificação de rutênio, estanho e titânio na superfície do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ por meio de EDS.

Tal quantificação foi realizada em pelo menos 5 regiões escolhidas dentro do campo visual da imagem da superfície de óxido do eletrodo com ampliação de 1000 vezes do tamanho original. O espectro da Figura 12 representa uma superfície calculada para ter 10% de RuO_2 , 60% de SnO_2 e 30% de TiO_2 .

5.1.3 – Estudo da forma cristalina do TiO_2 na superfície do eletrodo

Algumas características da superfície do TiO_2 podem ser observadas pela **Figura 11**. O espectro mostrado na linha "a" representa a análise de difração de raios X do TiO_2 (Degussa P25) cujos resultados são similares aos obtidos pelos autores (Bickley *et al.*, 1991). O espectro mostrado na linha "b" refere-se a análise de difração de raios X do TiO_2 formado na camada do eletrodo.

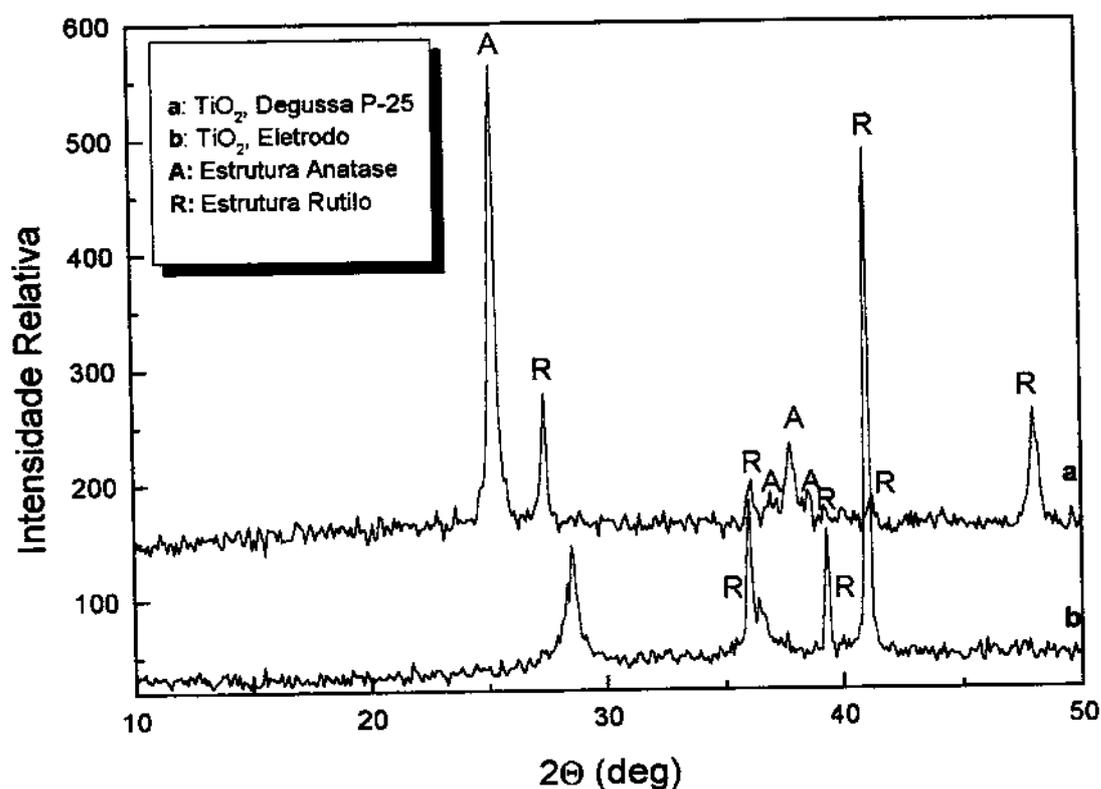


Figura 11 – Difratoograma de raios X para comparação da estrutura cristalina do TiO_2 em uma amostra padrão (Degussa P-25) e TiO_2 imobilizado por deposição térmica em suporte de titânio metálico.

Nenhum pico referente a estrutura anatase foi observado na camada de óxido do eletrodo, mas alguns picos indicando a estrutura rutilica foram coincidentes com os do padrão (Degussa P25), comprovando que nas condições usadas no estudo, decomposição térmica (400 °C) 4 h de calcinação e fluxo de O₂, favorecem a formação de cristais de TiO₂ rutilo.

O TiO₂ é o semicondutor mais utilizado em fotocatálise, razão que levou a exaustiva investigação sobre suas propriedades. Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica do TiO₂ depende muito da sua estrutura cristalina (rutilo ou anatase). É sabido que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica (Zioli e Jardim, 1998). Entretanto, alguns pesquisadores atribuem certa atividade para a forma rutilo. Wong *et al.*, (1995), fizeram uma comparação as estruturas rutilo e anatase (Degussa P25). A forma anatase apresentou maior eficiência na detração do substrato, o que já era esperado. Tais diferenças são provavelmente devido a uma distribuição diferente dos sítios de superfície para os dois tipos de estrutura do TiO₂ (Zioli e Jardim, 1998). A fotocatálise heterogênea é um processo de superfície e por esta razão a estrutura anatase apresentar maior atividade fotocatalítica.

5.1.4 – Estudos Eletroquímicos por voltametria cíclica

Alguns estudos eletroquímicos preliminares foram realizados para estabelecer as condições de trabalho. Resultados ilustrativos por meio dos ciclos voltamétricos são mostrados na **Figura 12**. O efeito do pH no processo eletroquímico é apresentado na **Figura 12A**, obtidos em soluções básicas do corante Azul Reativo 19 (30 mgL⁻¹). Nenhum pico que indicasse a oxidação do corante nos potenciais utilizados foi observado, pode-se notar no entanto, um incremento da corrente relativo a reação de evolução de oxigênio. Resultados similares foram conseguidos com a lignina sulfonato nas mesmas condições.

Com o aumento do pH, a reação de evolução de oxigênio desloca para valores menos positivo de potencial (Burke e Healy, 1981) e o processo eletroquímico é favorecido em meio alcalino, visto que o primeiro passo da evolução de oxigênio em meio básico envolve a descarga de ions hidroxila (eq.1).



M = Sítio ativo do óxido de rutênio

A alta atividade eletrocatalítica do RuO₂, junto com a reação de evolução de oxigênio, são fatores altamente favoráveis ao processo de degradação fotoquímica (Chiang *et al.*, 1995).

Eletrodos de TiO₂ não apresentam condutividade elétrica conforme pode ser comprovado através **figura 12B** que apresenta uma comparação entre os voltamogramas de um eletrodo produzido sem nenhum modificador (superfície só com TiO₂) e de um outro modificado com 30% de rutênio (70% de TiO₂ e 30% de RuO₂). Nenhuma resposta eletroquímica foi observada quando o eletrodo não é modificado. Isto já era esperado visto que uma superfície formada apenas com TiO₂ não é condutora (Trasatti, 1980). Tais experimentos foram realizados em soluções básicas (pH 11) do corante Azul Reativo 19 (30 mgL⁻¹).

Os eletrodos modificados mostraram um elevado tempo de vida útil (aproximadamente 50 h de uso contínuo), ainda em condições de corrosão acelerada (E_{ap} = 1,8 V vs ECS). Os resultados da **Figura 12C**, obtidos em soluções básicas (pH 11) do corante Azul Reativo 19 (30 mgL⁻¹), mostram uma comparação entre dois voltamogramas de um mesmo eletrodo Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, tirados antes de iniciar o trabalho e após 50 h de uso. Nota-se uma redução sensível da carga do eletrodo, isto pode ser um indicativo da lixiviação da camada imobilizada. Kötzt *et al.* (1984), salientam que a formação de RuO₄ (solúvel) é o fator determinante para a diminuição da carga do eletrodo após uso prolongado em meio básico sob altos valores de potenciais.

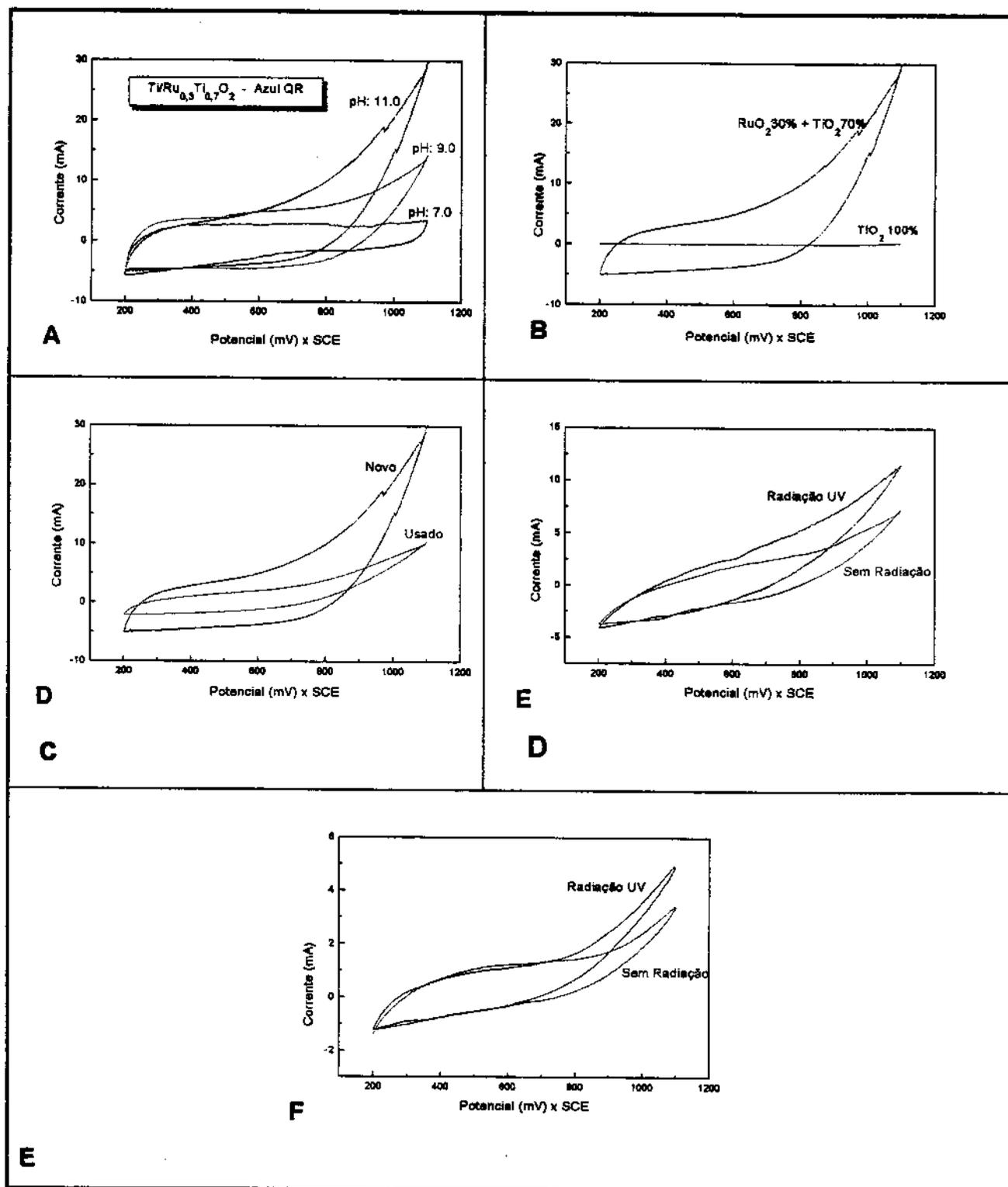


Figura 12 – Estudo do comportamento da corrente-potencial (vs SCE). **A)** Efeito do pH. **B)** Efeito da modificação com rutênio. **C)** Efeito do desgaste do eletrodo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂. **D)** Efeito da radiação UV em eletrodo Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂. **E)** Efeito da radiação UV em eletrodo Ti/Ru_{0.1}Sn_{0.6}Ti_{0.3}O₂.

Os voltamogramas apresentados nas **Figuras 12D e 12E** foram obtidos com os eletrodos de trabalho $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$, respectivamente, em solução básica (pH 11) de lignina sulfonato (2000mg L^{-1}). Foram empregados um reator fotoeletroquímico, uma grade de Ti como contra-eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado como referência. As medidas foram desenvolvidas a temperatura ambiente mantida por refrigeração a água e um agitador magnético. Uma lâmpada a mercúrio foi introduzida na solução próxima aos eletrodos usando um tubo de quartzo. Foram obtidos voltamogramas com a lâmpada acesa e apagada. Conforme mostram as **Figuras 12D e 12E**, na presença de radiação ultravioleta foi possível observar, para ambos eletrodos, um aumento significativo de corrente e o deslocamento do potencial de evolução de oxigênio para valores menos positivos. Isto mostra um efeito de interação entre os processos fotoquímico e eletroquímico, o que pode favorecer a oxidação de substratos de interesse.

5.2 – Aplicação do processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido na degradação do Azul Reativo 19.

Com base nas investigações preliminares que permitiram otimizar algumas condições de trabalho (solução pH 11, eletrodo modificado, radiação UV), passou-se a aplicação do processo fotoeletroquímico na degradação do corante Azul Reativo 19 empregando um eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. Os principais resultados alcançados estão apresentados na **Figura 13**.

5.2.1 – Estudo da degradação do corante. Comparação entre as radiações UV e visível.

Quando o corante foi submetido a um processo de irradiação isolado, na presença dos eletrodos, descolorações típicas de 3% e 35% foram verificadas para os reatores de vidro pyrex e quartzo, respectivamente, para tempos de reação de 60 min. Uma descoloração da ordem de 15% pode ser observada sem a utilização dos eletrodos modificados quando se emprega o reator de quartzo, visto que o quartzo permite passar fótons de maior energia (UV). Com a utilização do reator de vidro pyrex a descoloração foi pouco significativa. Por isto é possível deduzir que o processo fotoquímico é catalisado por radiação ultravioleta de baixo comprimento de onda. Observa-se também uma diferença na ordem de 20% quando a irradiação é feita com e sem a presença dos eletrodos, indicando a atuação do processo fotocatalítico através da interação com o TiO_2 imobilizado no eletrodo. Apesar do óxido de titânio na superfície do eletrodo ser na forma Rutílica, como comprovado pela análise de difração de Raios X (**Figura 11**), é possível esperar a degradação e até a mineralização de compostos orgânicos através da fotocatalise com essa estrutura cristalina (Wong *et al.*, 1995).

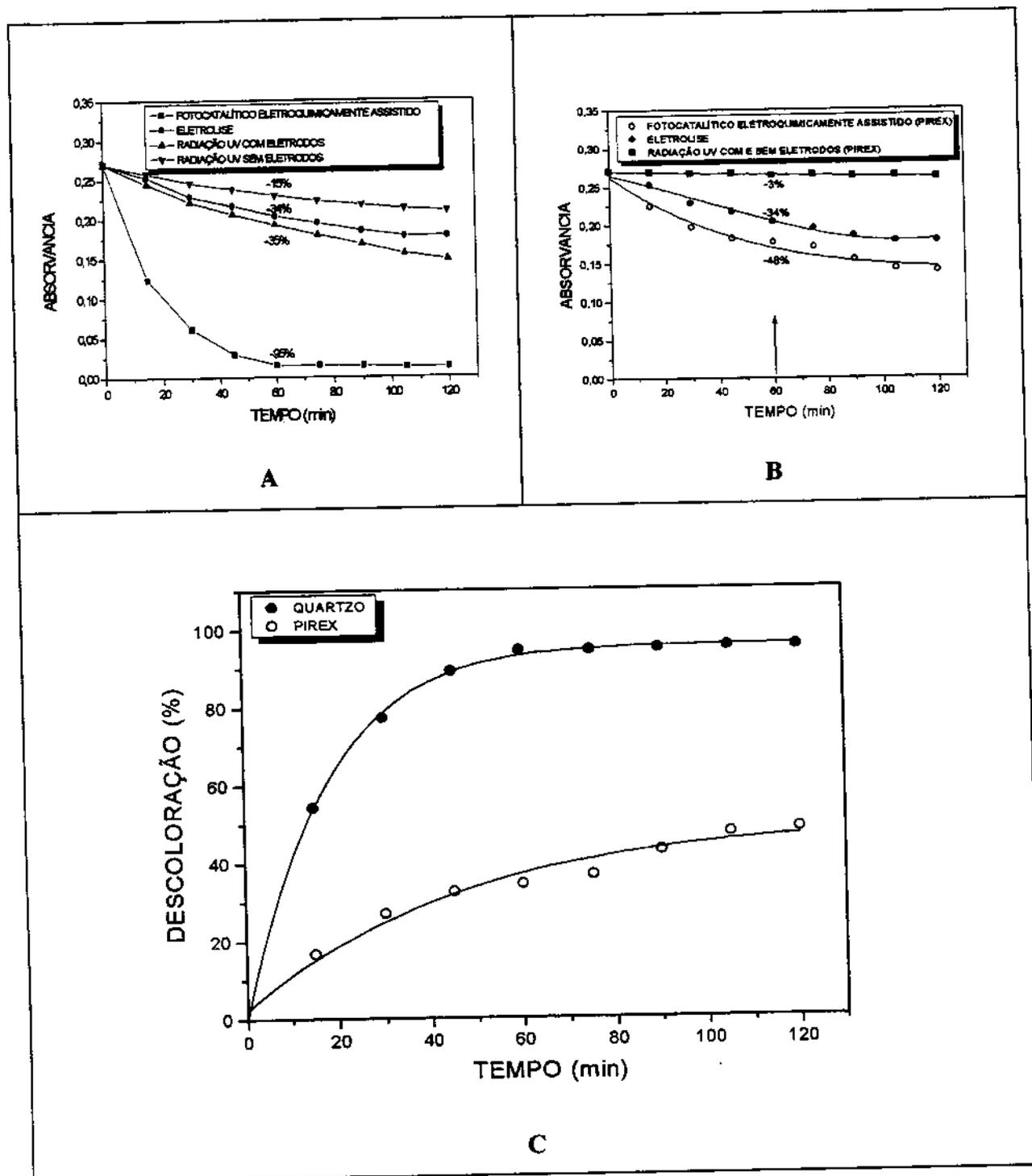


Figura 13 - Evolução da redução da cor pelos processos Eletroquímico e Fotocatalítico Eletroquimicamente Assistido.

A: Utilização de um aparelho de quartzo.

B: Utilização de um aparelho de pyrex.

C: Comparação da descoloração do corante

Quando o processo eletroquímico foi aplicado, descolorações típicas de 34% foram observadas para tempos de reação de 60 min.

Quando o processo fotoquímico eletroquimicamente assistido foi aplicado utilizando-se um equipamento de quartzo, descolorações da ordem de 95% foram observadas para tempos de reação de 60 min.

Comparando estes valores com a soma das descolorações obtidas quando os processos eletroquímico e fotocatalítico são aplicados isoladamente, verifica-se a existência de um importante efeito sinérgico quando os processos são aplicados simultaneamente. Tal efeito também pode ser percebido acompanhando a degradação do corante por meio da redução do teor de carbono orgânico total (COT) **Tabela 2**. Para um tempo de reação de 120 min uma redução do COT da ordem de 10% foi observada para o processo eletroquímico. No mesmo tempo, o processo combinado levou a uma redução de aproximadamente 50%. Neste estudo, da mesma forma que no estudo da descoloração, foi verificado que a eficiência do processo é bastante reduzida ao utilizar-se um reator construído de vidro pyrex.

Tabela 2 - Redução do Carbono Orgânico Total do corante Azul Reativo 19; concentração: 30 mg L⁻¹; tempo de tratamento: 120 min

PROCESSOS	REDUÇÃO COT (%)
ELETROLISE	9.6
RADIAÇÃO UV (QUARTZO)	10.0
FOTOCATALÍTICO ELETROQUIMICAMENTE ASSISTIDO (QUARTZO)	52.0
RADIAÇÃO UV (PYREX)	2.5
FOTOCATALÍTICO ELETROQUIMICAMENTE ASSISTIDO (PYREX)	26.0

Como pode-se concluir, o efeito sinérgico observado nos experimentos foi oriundo da interação entre a radiação UV e o processo eletroquímico. Nos estudos seguintes utilizou-se apenas o reator de quartzo para buscar tal efeito.

5.3 - Aplicação do processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido na degradação da Lignina Sulfonato.

5.3.1 - Investigação cinética

Um estudo preliminar sobre a lignina foi desenvolvido a partir de uma investigação cinética da degradação da solução de lignina sulfonato segundo método experimental desenvolvido por Bruns, *et al.*, (1997). Foi avaliado a redução da cor, fenóis totais e do teor de carbono orgânico total. A investigação permitiu estimar a eficiência dos processos eletroquímico, fotocatalítico e fotocatalítico eletroquimicamente assistido, com a finalidade de escolher o melhor método de tratamento. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3 - Cinética da degradação da solução de Lignina Sulfonato (2000 mg.L⁻¹). Condições: temperatura de 35°C; pH 11; tempo de tratamento 6,0 horas; eletrodo Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,6}Ti_{0,3}O₂.

(Cinética 1)

	(-)	(+)				
Potencial	2V	6V				
Oxigênio	Sem	Com				
Radiação UV	Sem	Com				

Teste	Potencial	O ₂	UV	Cor % Redução	Fenóis % Redução	COT % Redução
1	-	-	-	4	4	0,0
2	+	-	-	4	9	2,0
3	-	+	-	3	3	0,0
4	+	+	-	19	10	2,0
5	-	-	+	17	29	5,0
6	+	-	+	70	82	51,0
7	-	+	+	19	28	6,0
8	+	+	+	72	80	56,0

Tabela 4 - Estudo da influência da Radiação UV na degradação da solução de Lignina Sulfonato (2000 mg.L^{-1}). Condições: temperatura de 35°C ; pH 11; tempo de tratamento 6,0 horas; eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ (Desligado); Com Irradiação UV

(Cinética 2)

		(-)	(+)		
Eletrodo (desligado)		Sem Eletrodo	Com Eletrodo		
Oxigênio (injetado)		Sem O_2	Com O_2		
Teste	Eletrodo	O_2	Cor % Redução	Fenóis % Redução	COT % Redução
9	-	-	2	3	0,0
10	+	-	-8	10	0,0
11	-	+	6	8	1,0
12	+	+	-15	16	1,5

5.3.2 – Interpretação geométrica dos efeitos

Os resultados apresentados na **Tabela 3**, em forma de 8 testes, permitiram ter uma avaliação dos processos eletroquímico (testes de 1 a 4) e fotoeletroquímico (testes de 5 a 8). A **Tabela 4**, mostra os resultados da investigação da influência da radiação UV (testes 9 a 12), de modo que, com os dados das duas tabelas pode-se comparar a influência da eletrólise, da radiação UV e dos dois processos combinados.

Nos testes de 1 a 4 (**Tabela 3**), aos quais não foram aplicados a radiação UV, pode-se avaliar a influência da eletrólise, com e sem oxigênio, aplicando potenciais de 2,0V e 6,0V, mantidos por uma fonte externa de corrente contínua. Estudos de degradação de ligninas empregando o processo eletroquímico não têm apresentado bons resultados. Belgsir et al., (1997) e Chiang et al., (1997), comprovaram que o tratamento eletroquímico de ligninas modelo não apresentou boa eficiência. Esta tendência também foi observada na tentativa de mineralização

Pelo diagrama anterior pode-se obter as seguintes conclusões:

1. A aplicação da radiação UV aumenta o rendimento da degradação em 13% quando o potencial é de 2,0V, mas o efeito é muito mais pronunciado quando UV é aplicado com potenciais de 6,0V passando para 66%.
2. A troca do potencial 2,0V para o potencial 6,0V não melhora em nada o rendimento da degradação, mas com a aplicação de UV este efeito aumenta 53%.
3. Os melhores rendimentos (70%, em média) são obtidos empregando-se potencial de 6,0V e UV.

A existência de uma interação significativa entre Potencial e radiação UV indica que a eficiência é mais acentuada quando os processos são aplicados conjuntamente. Isto mostra claramente o efeito sinérgico de interação entre os dois métodos. Tal efeito foi também encontrado para redução dos fenóis e do teor de matéria orgânica.

Os resultados apresentados na **Tabela 4**, em forma de 4 testes numerados de 9 a 12, foram para avaliar a influência da fotólise e da fotocatalise sem adicionar potenciais. As condições: temperatura, valor do pH, tempo de tratamento, tipo de eletrodo e radiação UV foram mantidas constante. Para o estudo cinético foram definidos dois parâmetros: eletrodos e oxigênio. Os resultados foram avaliados pela redução da cor, fenóis totais e COT. Os testes 10 e 12 indicaram que houve um aumento de cor, mas em contrapartida houve redução de fenóis totais. Isto pode indicar que a degradação de fenóis com formação de quinonas.

5.3.3 – Comparação entre os tratamentos eletroquímico, fotocatalítico e fotoeletroquímico

As figuras que se seguem ilustram melhor a eficiência do efeito sinérgico do processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido.

Na **Figura 15**, onde foram comparados os resultados dos testes 2, 6 e 10, das cinéticas anteriores, a eficiência do tratamento 3 mostrou-se muito superior aos tratamentos 1 e 2 em que foram aplicados os processos eletroquímico e fotocatalítico isoladamente. Enquanto que no processo simultâneo reduções superiores a 50% puderam ser estimada para cor, fenóis totais e teor de COT, nos tratamentos isolados as reduções foram insignificante, havendo até um escurecimento na ordem de 10% quando aplicado o processo fotocatalítico.

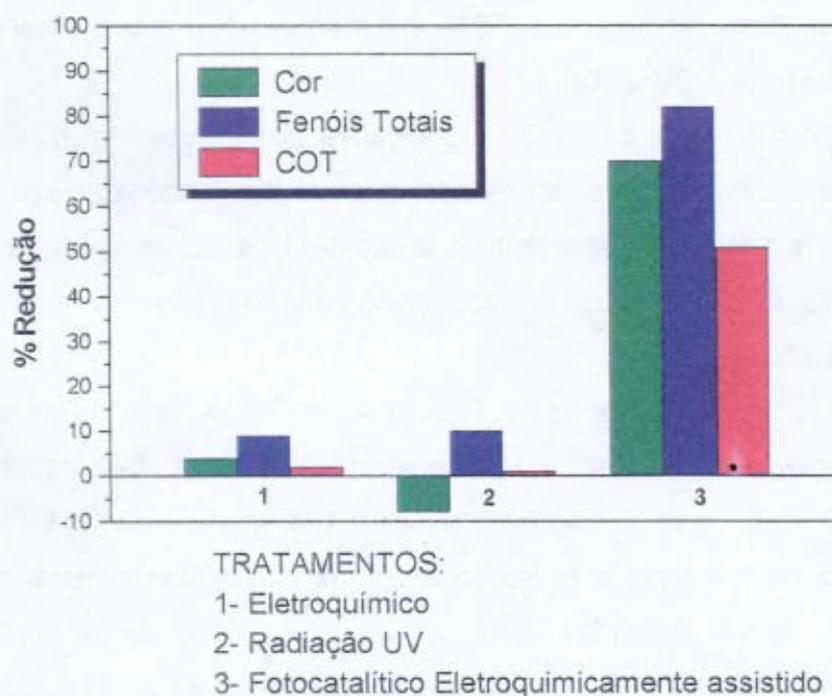


Figura 15 – Interpretação gráfica dos resultados cinéticos da degradação da lignina sulfonato (2000 mg.L^{-1} ; pH 11; volume: 10 mL, sem adição de oxigênio). Procedimento empregado: conforme condições usadas nos testes: 2, 10 e 6 - Tabelas 3 e 4.

Resultados similares são mostrados pela **Figura 16**, onde são comparados os resultados dos testes 4, 8 e 12, os quais são diferenciados dos anteriores apenas pela adição de oxigênio durante o tratamento. Verifica-se também um

escurecimento durante o processo fotocatalítico, que nas condições observada foi superior a 15%.

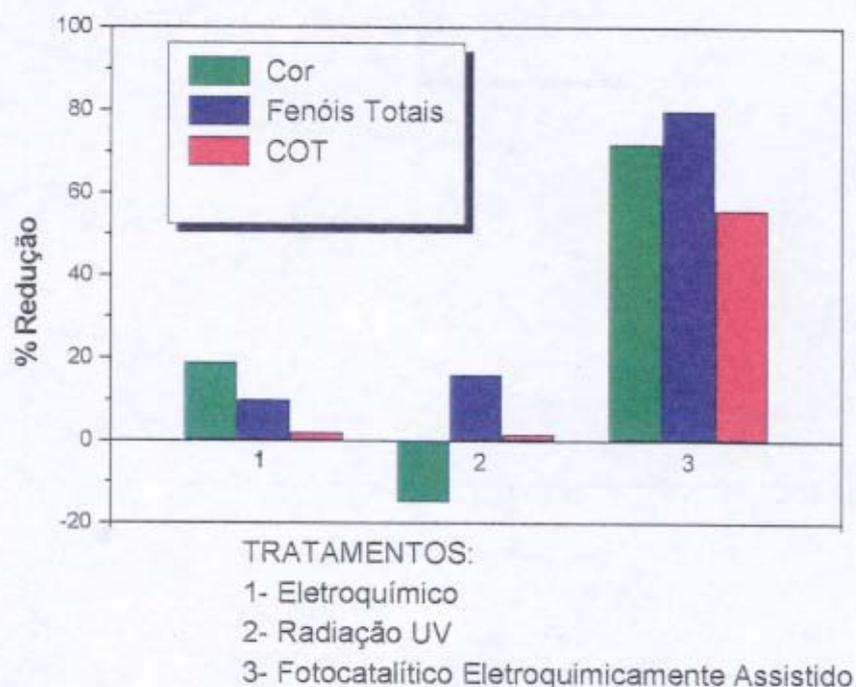


Figura 16 – Interpretação gráfica dos resultados cinéticos da degradação da lignina sulfonato (2000 mg.L^{-1} ; pH 11; volume: 10 mL, com adição de oxigênio). Procedimento empregado: conforme condições usadas nos testes: 4, 12 e 8 - Tabelas 3 e 4.

5.3.4 – Tendência da degradação da Lignina Sulfonato

A **Figura 17** mostra a tendência do processo de degradação da lignina sulfonato nos tempos 3, 4, 5 e 6 horas de tratamento pelo processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido empregando um eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$.

Observando a curva da redução de COT é possível esperar uma melhor eficiência aumentando-se o tempo de tratamento.

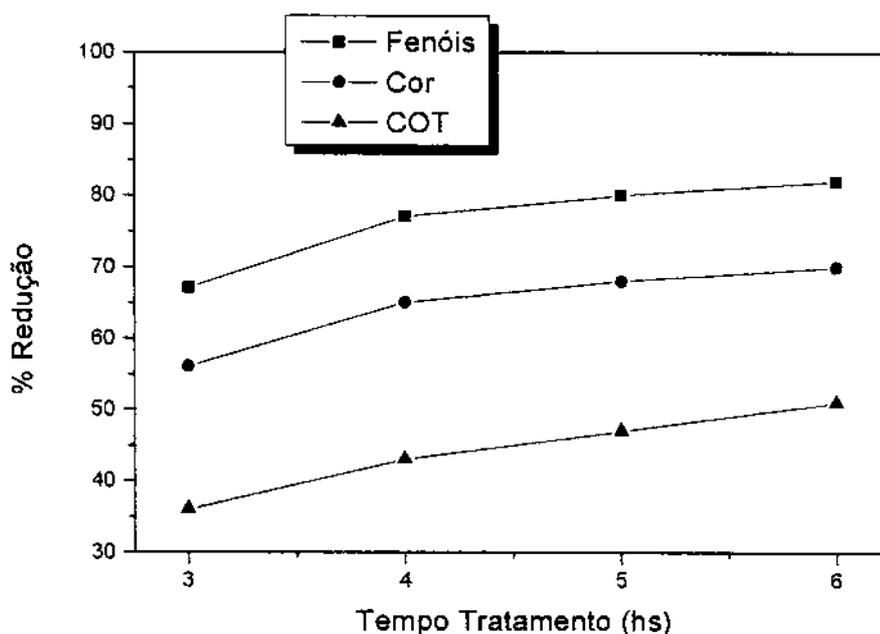


Figura 17 - Tendência da degradação da lignina sulfonato (2000 mg.L^{-1} ; pH 11; volume: 10 mL; potencial 6 V (fonte c.c.); radiação UV; temperatura: 35°C) empregando o processo Fotocatalítico Eletroquimicamente Assistido, em 3, 4, 5 e 6 horas de tratamento, usando o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$. (Procedimento empregado: conforme condições otimizadas no teste 6 tabela 2).

5.3.5 – Estudo da Toxicidade

A solução de lignina foi submetida ao teste de toxicidade aguda (Fia-E-Coli) antes e após o tratamento fotoeletroquímico (**Figura 18**). O teste avalia o metabolismo da bactéria E-Coli por meio da detecção de CO_2 (Jardim *et al.*, 1989). Os resultados obtidos apresentaram 22% de inibição de CO_2 para a solução tratada enquanto foi observado 47% de inibição de CO_2 para a solução não

tratada. Estes resultados demonstram que a toxicidade da solução decresce significativamente (-55%) após o tratamento pelo processo fotoeletroquímico.

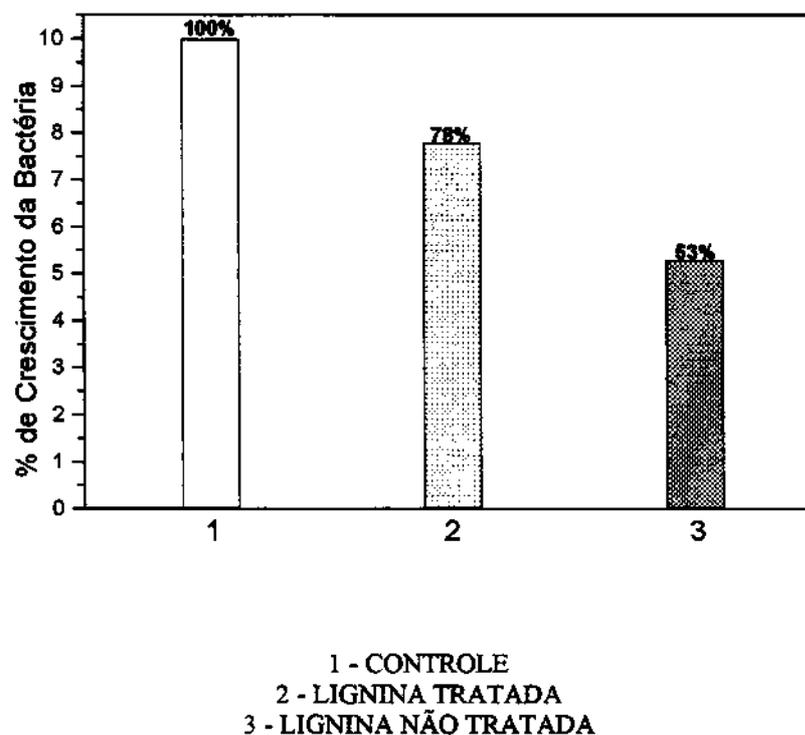


Figura 18 – Porcentagem de redução da toxicidade aguda frente a bactéria *E. coli*.

Vale salientar que os ensaios de toxicidade não caracterizam qualitativa ou quantitativamente os agentes, apenas possibilitam a detecção da ocorrência ou não de efeitos tóxicos em organismos aquáticos, em função das interações ou reações que as substâncias podem produzir (Goldstein e Zagatto, 1991; Jardim e Guimarães 1991; Ziolli e Jardim 1998b). Portanto, as avaliações toxicológicas fornecem parte das informações necessárias, podendo indicar a que nível as ações de controle dos agentes tóxicos estão sendo convenientemente empregadas (Jardim *et al.*, 1993; Ziolli e Jardim 1998b).

5.3.6 – Verificação da degradação da Lignina Sulfonato por meio de Cromatografia de Permeação em Gel

Uma significativa modificação química da molécula de lignina, durante processo fotoeletroquímico, pôde ser atestado através da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) **Figura 19**.

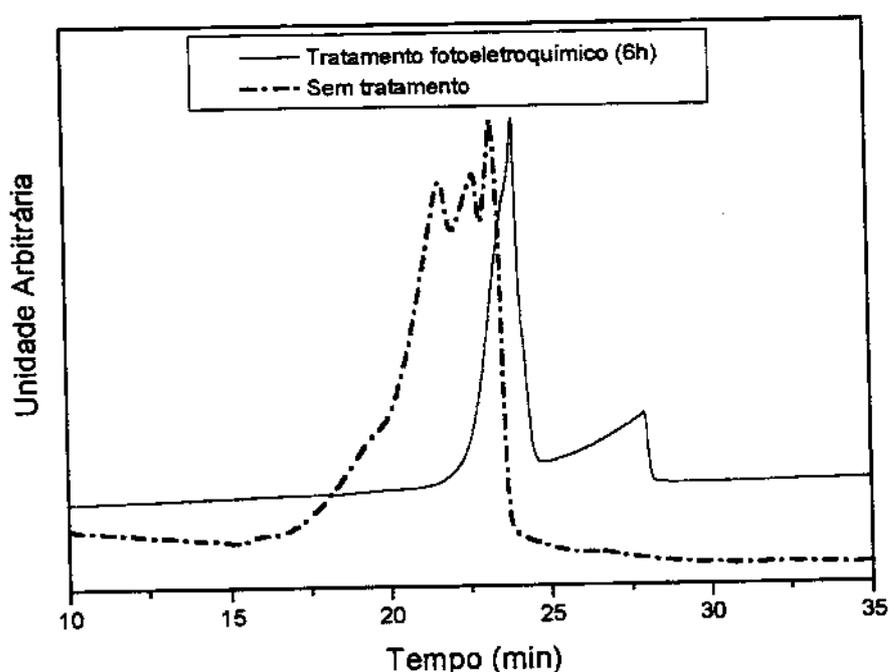


Figura 19 – Evolução da degradação da Lignina Sulfonato frente ao tratamento fotoeletroquímico com eletrodo $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,6}Ti_{0,3}O_2$.

Os resultados indicaram, após o tratamento a molécula de lignina foi fragmentada em uma importante extensão, que necessariamente implica a formação de compostos intermediários com peso molar inferior o que pode indicar um grande favorecimento para posterior degradação por microorganismos.

5.3.7 – Influência da concentração de Sn na oxidação da lignina

A **Figura 20** mostra uma comparação entre três tipos de eletrodos empregados no processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido. A influência da maior concentração de estanho suportado no eletrodo pode ser percebida pelo aumento da degradação da solução de lignina sulfonato. Concentrações de estanho da ordem 20% e 60% foram immobilizadas junto a 10% de rutênio. Para melhor avaliar a contribuição do estanho, foi feito também um eletrodo com 10% de rutênio, sendo que sua eficiência foi inferior às dos eletrodos que continham estanho.

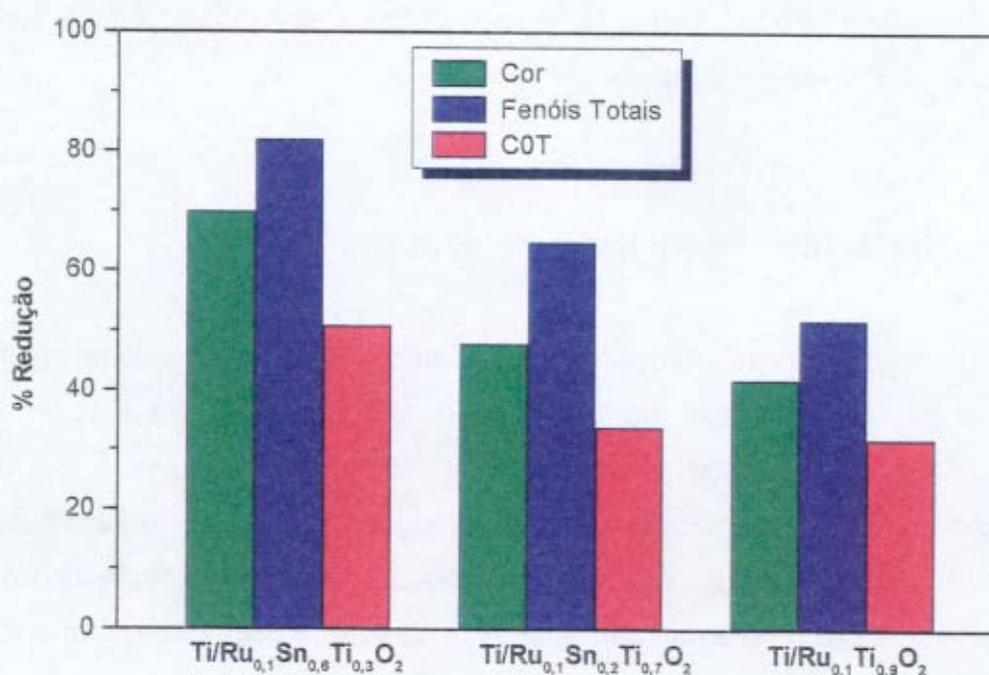


Figura 20- Degradação de lignina sulfonato (2000 mg.L⁻¹; pH 11; volume: 10 mL) pelo processo Fotocatalítico Eletroquimicamente Assistido. Comparação entre a eficiência de três eletrodos modificados com estanho e rutênio por variação da concentração de Sn (concentrações de Sn: 60%, 20% e 0%).

Estudos com eletrodos de estanho têm demonstrado grande eficiência para degradar fenóis em processos eletroquímicos. O poder oxidante do SnO_2 comparado com outros materiais na oxidação de fenóis tem sido descrito em vários trabalhos (Kötz *et al.*, 1991; Stucki *et al.*, 1991; Comnelles e Pulgarin, 1991; Comnelles e Pulgarin, 1992; Comnelles e Nerini, 1994). Esta tendência também se confirmou para processos fotoeletroquímicos. Contudo, outro fator que também pode ter contribuído para uma melhor eficiência oxidativa do processo é a mistura de semicondutores. A mistura de semicondutores sempre apresentou melhores rendimentos que o TiO_2 sozinho (Vinodgopal e Kamat, 1995). Do ponto de vista fotocatalítico os resultados apresentados na figura 22 podem ser explicados em termos da melhor energia de bandgap (E_g) do SnO_2 . A E_g para o $\text{SnO}_2 = 3,8$ eV enquanto o E_g para o $\text{TiO}_2 = 3,2$ eV (Vinodgopal e Kamat, 1995). Como o processo é combinado provavelmente os fenômenos eletroquímico e fotocatalítico estejam acontecendo simultaneamente.

5.3.8 – O efeito da interação fotoeletroquímica

Os resultados apresentados neste trabalho indicam um grande efeito de interação entre os processos eletroquímico e fotocatalítico, não apresentando portanto, uma mera soma das atividades fotocatalítica e eletroquímica. Tal efeito de interação poderia ser explicado pela manutenção das lacuna no semicondutor por meio da aplicação de um potencial externo. O processo fotocatalítico só se torna possível por meio da excitação das partículas semicondutoras, formando os pares elétrons lacunas [1]. Um dos mais importantes fatores limitantes da fotocatalise está representado pela reação de recombinação com a eliminação da "band gap" [2]. Esta reação compete, com muita vantagem, com a oxidação dos substratos, tornando inativa a fotocatalise.



SC: semicondutor

A aplicação de um potencial externo no ânodo retira os elétrons foto gerados (Figura 21) deixando a lacuna mais disponível, evitando a recombinação, podendo melhorar consideravelmente a eficiência do processo de oxidação (Vinodgopal *et al.*, 1996; Vinodgopal e Kamat, 1996; Vinodgopal e Kamat, 1995; Hidaka *et al.*, 1996).

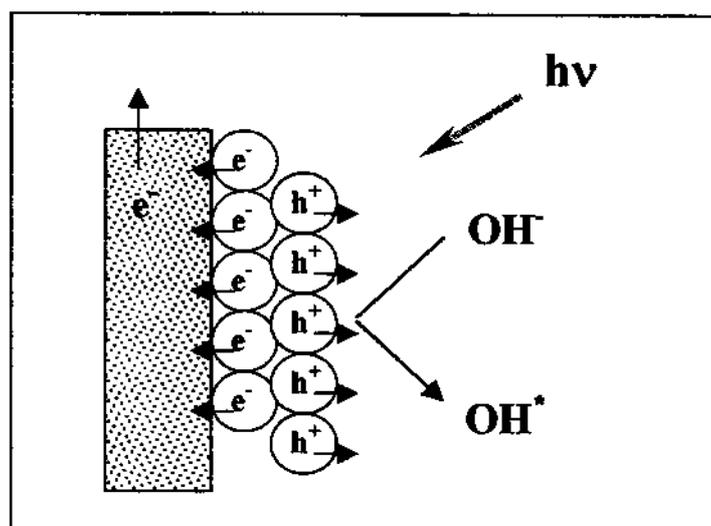


Figura 21 – Representação esquemática do processo de separação de cargas fotoinduzido e da geração do radical hidroxila num filme particulado de semicondutor.

Enfim, pode-se resumir que o processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido é mais eficiente devido ao impedimento da recombinação do par elétron

lacuna, fazendo com que o processo da fotocatalise seja muito mais pronunciado. Certamente os efeitos de interação entre os processos eletroquímico e fotocatalítico, podem justificar o significativo, o efeito sinérgico que aparece quando os dois processos são aplicados simultaneamente. Tal efeito é um fator de relevante consideração para aplicação do processo fotoeletroquímico na degradação de compostos orgânicos.

6 - CONCLUSÕES FINAIS

Os rejeitos industriais apresentam um problema latente da sociedade contemporânea apresentando muitos riscos ao meio ambiente. O tratamento de tais rejeitos demanda o emprego de tecnologias avançadas e muitas delas ainda encontram-se em estágio de desenvolvimento. Os métodos químicos, principalmente os processos oxidativos avançados, apresentam-se como uma das tecnologias mais promissoras. Mas, desenvolver e otimizar reatores em escala industrial constitui um grande problema para a implementação destes processos.

O emprego do processo fotocatalítico, apesar dos ótimos resultados alcançados, apresenta alguns inconvenientes, pois o semicondutor é geralmente usado em suspensão provocando importantes perdas de penetração de luz, além de exigir um processo a mais de separação após o tratamento. A imobilização do semicondutor sem perdas na atividade fotocatalítica ainda demandará muito estudo. Construir estações de tratamento que utilizem luz solar continua sendo um desafio (Nogueira e Jardim, 1998; Prevot e Pramauro, 1999), assim como, a busca de novos catalisadores que absorvam maior porcentagem de luz solar.

Pesquisas mais recentes têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes metodologias. O ideal seria combinar os processos de tratamento de maneira que possibilitassem o estado de descarga zero de material orgânico. Contudo, isto ainda é uma meta que demandará muita investigação. Existem propostas que, se devidamente combinadas, poderiam atingir um estado satisfatório.

No estudo desenvolvido nesta tese foram empregados processos fotocatalítico e eletroquímico simultaneamente (método fotocatalítico eletroquimicamente assistido) o que apresentou um significativo efeito sinérgico de interação entre as duas metodologias no tratamento das substâncias modelo Lignina Sulfonato e corante Reativo 19. O estudo comprovou um altíssimo rendimento quando comparado com a soma dos resultados alcançados pelos métodos separadamente, apresentando, por exemplo, um aumento na eficiência

da degradação da lignina na ordem de 5 vezes mais para redução da matéria orgânica, 4 vezes mais para redução de fenóis totais e 6 vezes para redução da cor.

Outros resultados também de grande interesse ambiental foram observados com o emprego do processo fotoeletroquímico. Os mais significativos foram uma redução da toxicidade na ordem de 50% e uma importante degradação da molécula de lignina em toda sua extensão, o que atesta uma grande melhora na degradabilidade do composto depois de passar pelo processo de tratamento.

A metodologia também foi empregada no tratamento do corante Azul Reativo 19, e apresentou uma rápida redução da cor (quase 100%) em poucos minutos e uma redução significativa do teor de matéria orgânica (na ordem de 50%).

Um fator determinante que possibilitou o emprego dos processos fotocatalítico e eletroquímico simultaneamente foi o uso de eletrodos modificados com óxidos semicondutores. O fato do catalisador encontrar-se imobilizado em um suporte metálico favoreceu a utilização deste material em processos fotocatalíticos através da exposição em radiação ultra violeta. A produção e a avaliação de eletrodos modificados foram objetos de estudo e de grande interesse durante o desenvolvimento desta tese.

Uma redução da atividade fotocatalítica foi observada em razão da imobilização do semicondutor. Observou-se também uma compensação deste efeito indesejável através da aplicação de uma diferença de potencial sobre o material. Assim, o processo eletroquímico foi empregado como retirador de elétrons do semicondutor excitado. Em todos os resultados alcançados, os mais significativos foram aqueles que exploraram o efeito de interação entre os dois processos.

Pode-se verificar que o uso combinado dos processos eletroquímico e fotocatalítico melhora significativamente a eficiência da degradação de compostos recalcitrantes, além de ser duas tecnologias muito versáteis podendo ser facilmente adaptadas para tratamento de qualquer tipo de poluentes.

O processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido indica ainda grandes perspectivas de desenvolvimento. O emprego de eletrodos de óxidos mais apropriado para uso em sistemas ambientais é uma linha de pesquisa que vale a pena investir. Uma investigação que poderia ser implementada é a combinação da produção das espécies H_2O_2 , favorecida por cátodos de carbono, e O_3 favorecido com a utilização do ânodo modificado com PbO_2 . O aumento das concentrações de tais substâncias pode melhorar a produção de radicais hidroxilas oriundos da interação fotoquímica com as espécies oxidantes, o que certamente contribuiria muito com o processo de despoluição.

Este estudo também sugere a aplicação da metodologia fotocatalítica eletroquimicamente assistida para tratamento de efluentes derivados das indústrias têxtil e de papel e celulose. Estes efluentes apresentam, respectivamente, elevadas concentrações de corantes reativos e derivados de lignina.

7 - BIBLIOGRAFIA

1. Amadelli, R.; Bonato, T.; De Battisti, A. e Velichenko, A., *Proc. - Electrochem. Soc.*, 97 - 28 (1998).
2. Amouyal, E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 38: 249 – 276 (1995).
3. Anpo, M.; Chiba, K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.; Che, M. e Fox, M. A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64: 543 – 551 (1991).
4. Araújo, R.P.; Bertolotti, E.; Ramos, M.L.C.; Gherardi-Goldstein, E. e Martins, M.H.B. *Cien. E Cult.* 43: 299 – 304 (1991).
5. Archibald F. S.; Roy-Arcand L. e Methot M. *Tappi* 79: 133 - 143 (1996).
6. Archibald F. S. e Roy-Arcand L. *Ozone Sci. Eng.* 19: 549 - 565 (1997).
7. Archibald F. S.; Valeanu L.; Leichtle G. e Guilbault B. *Wat. Qual. Res. J.* 33: 347 - 362 (1998).
8. Bahorsky, M.S. e Bryante, D.H. *Wat. Environ. Res.*, 67: 544 – 548 (1995).
9. Bahorsky, M.S.. *Wat. Environ. Res.*, 69: 658 – 664 (1997).
10. Belgsir, E. M.; Bettencourt, A. P.; Carvalho, A. M. e Parpot, P. *Port. Electrochim. Acta*, 15: 413 - 416 (1997).
11. Bitton, G. *Wastewater Microbiology*, ed. Wiley-Liss, New York, (1994).
12. Boodts, J.F.C. e Trasatti, S. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 3784 - 3792 (1990).
13. Bruns, R. E.; Rocha, R.F.; Rosatto, S.S. e Kubota L. T. *J. Electroanal. Chem.*, 433: 73 – 76 (1997).
14. Buitrón, G. e Gonzáles, A. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 289 - 294 (1996).
15. Burke, L.D. e Healy, J.F. *J. Electroanal. Chem.*, 124: 327 - 332 (1981).

16. Byker, H.J. *Patente Nº: 4,659,443 (1987)*.
17. Camp, R. e. Sturrock, P. E. *Wat. Res.*, 24: 1275 - 1278 (1990).
18. Chang, C. N.; Lin, J.G.; Wu, J.R. e Ma, Y.S. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 41 - 48 (1996).
19. Chiang, C.; Chang J. E. e When T. C. *Wat. Res.*, 29: 671 - 678 (1995).
20. Chiang, L; Chang, J. e Tseng, S. *Water Sci. Technol.*, 36: 123 - 130 (1997).
21. Choi, W. e Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 89 - 95 (1997).
22. Choung, C.; Chang, J. e Tseng, S.. *Wat. Sci. Tech.*, 36: 123 - 130 (1997)
23. Comninellis, Ch. e Nerini, A. *J. Appl. Electrochem.* , 25: 23 – 28 (1995).
24. Comninellis, Ch. e Pulgarin, C. *J. Appl. Electrochem.* , 21: 703 – 708 (1991).
25. Comninellis, Ch. e Pulgarin, C. *J. Appl. Electrochem.* , 22: 108 – 112 (1992).
26. Comninellis, Ch. e Vereesi, G. P. *J. Appl. Electrochem.* , 21: 335 – 345 (1991).
27. Comninellis, Ch. e De Battisti, A. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 93: 673 – 679 (1996).
28. Conchon, A. *Calquim*, 12 - 16 (1995).
29. Copper, P.; Hinchcliffe, C. e Churchley, J. *Proc. Textile Industries Trade Effluents (1994)*.
30. De Angelis, F.; Corso, C. R.; Bidoia, E. D.; Moraes, P. B.; Domingos, R. e Rocha-Filho. R. C. *Química Nova*, 21: 20 - 24 (1998).
31. D'Oliveira, J.; Al-Sayyed, G. e Pichat, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58:99 - 114 (1991).
32. Doong, R. e Wu, S.-C. *Wat. Res.*, 30: 577 - 586 (1996).
33. Durán, N. e Espósito, E. *Química & Indústria*, 17 - 23 (1993).
34. Eric, J. R. *ELTECH Research*, 625 - 638 (1998).
35. Freire, R. S.; Kunz, A. e Durán, N. *Environ. Technol.*, submetido (1999).

36. Freshour, R.; Mawhinney, S. e Bhattacharyya, D. *Wat. Res.*, 30: 1949 – 1958 (1996).
37. Fujishima, A. e Honda, K. *Nature* 238: 37 - 42 (1972).
38. Furtado, M. R. *Química e Derivados*, 10 - 16 (1996).
39. Goldstain, E.G. e Zagatto, P.A. *Ambiente*, 5: 13 – 20 (1991).
40. Hall, S. B.; Khundaish, E. A. e Hart, A. L. *Electrochim. Acta*, 43: 579 – 588 (1998a).
41. Hall, S. B.; Khundaish, E. A. e Hart, A. L. *Electrochim. Acta*, 43: 2015 – 2024 (1998b).
42. Heatley, W. R. e Barfield, W.M. *Tappi Journal*, 78: 197 - 200 (1995).
43. Hidaka, H.; Nagaoka, K. ;Nohara, T.; Shimura, S.; Horikoshi Zhao J. e Serpone. *N. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 98: 73 - 78 (1996).
44. Hilarides, R.J.; Gray, K. A.; Guzzetta, J.; Cortellucci, N. e Sommer, C. *Wat. Environ. Res.*, 68: 178 - 187 (1996).
45. Hirvonen, A.; Tuhkanen, T. e Kalliokoski, P. *Wat. Sci. Tech.*, 33: 67 - 73 (1996).
46. Hodgson, A. T.; Sheldon, J. B.; Alan, J. H. e Stevenson, B. *Environ. Conf.*. 1: 307- 313 (1997).
47. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. e Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, 95: 69 - 96 (1995).
48. Ince N. H.; Stefan M. I. e Bolton J. R. *J. Adv. Oxid. Technol.* 2: 442 - 448 (1997).
49. Jardim, W.F. e Guimarães, J.R. *Ciência e Cultura*, 43: 454 – 456 (1991).
50. Jardim, W.F.; Pasquini, C.; Guimarães, J.R. e Faria, L.C. *Wat. Res.*, 24: 351 – 354 (1989).

51. Jardim, W.F.; Gimenez, S.M.; Canela, M.C. e Moraes, S.G. *Chem. Speciat. Bioavail.*, 5: 97 – 100 (1993).
52. Johnson, Gary L. *Proc. Int. Conf. Radioact. Waste Manage. Environ. Rem.*, 6: 147 - 151 (1997).
53. Kanapp, J.S.; Zhang, F. e Tapley, K.N. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69: 289 – 296 (1997).
54. Kesselman, M.; Lewis N. S. e Hoffmann. M. R. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2298 - 2302 (1997).
55. Kenny, R.; Yampolsky, M. e Goncharov, A. *Pulp & Paper Canada*, 96: 26 – 28 (1995)..
56. Khindaria, A.; Grover, T.A. e Aust, S.D. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 719 - 725 (1995).
57. Kirkpatrick, N.. *Wat. Sci. Technol.* 24: 75 – 79 (1991).
58. Kötzt, R.; Stucki, S. e Carcer, B. *J. Appl. Electrochem.* , 21: 14 – 20 (1991).
59. Kurucz N. C.; Huren An; Greene J.; Waite T. D. e Cooper W.J. *J. Adv. Oxid. Technol.* 3: 116 - 123 (1998).
60. Lee, H.; Hong-You, R.L. e Fowlie, P.J. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72: 979 – 984 (1989).
61. Liao, C. e Gurol, M. D. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 3007 - 3014 (1995).
62. Lin, J.-G.; Chang, C.-N. e Wu, J.R. *Wat. Sci. Tech.*, 33: 75 - 81 (1996).
63. Linsebigler, A. L.; Guangquan L. e Yates, T.Jr. *Chem. Rev.*, 95: 735 - 758 (1995).
64. Lipp L. e Pletcher D. *Electrochim. Acta.* 42: 1091- 1097 (1997).
65. Lodi, E.; Bathisth, A. e Trasatti, S. *J. Appl. Electrochem.* 8: 135 - 139 (1978).

66. Machado, S.A. e Gallani, S.C. *Química Nova*, 20: 621 - 626 (1997).
67. Martin, S.T.; Lee, A.T. e Hoffmann, M.R. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2567 - 2573 (1995).
68. Masten, S. J. e Davis, S. H. R. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 180A - 185A (1994).
69. Mazur, D. J. e Weinberg, N. L. *Patente Nº: 4,702,804* (1987).
70. Nasr, C.; Kamat, P.V. e Hotchandani, S. *J. Electroanal. Chem.* 420: 201 – 207 (1997).
71. Naumczyk, J.; Szpyrkowicz e Zilio-Grandi, F. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 17 - 24 (1996).
72. Nigel, J. B.; Simona, G. M. e Jacek. L. *Chemosphere*, 35: 2719 - 2726 (1997).
73. Nogueira, R. P. e Jardim, W.F. *Química Nova*, 21: 69 - 72 (1998).
74. Odendahl, S. *Pulp & Paper Canada*, 95: 30 - 34 (1994).
75. Palm, H. e Lammi, R. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1722 - 1727 (1995).
76. Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Reyes, J. e Durán, N. *Química Nova*. 20: 186 – 190 (1997).
77. Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Pelegrini, R.; Groto, R.; Reyes, J. e Durán, N. *Environ. Technol.* 19: 55 - 63 (1998a).
78. Peralta-Zamora, P.; Gomes, S.M.; Pelegrini, R.; Freire Jr, M.; Reyes, J. e Durán, N. *Chemosphere*, 36: 2119 – 2133 (1998b).
79. Peralta-Zamora, P. *Tecnia*, 1: 63 – 66 (1996).
80. Pierce, J. *Towards Cleaner Environ.* 110: 131- 134 (1994).
81. Pletcher, D. e Ponce De Leon, J. *Appl. Electrochem.* 25: 307 - 314 (1995).
82. Prevot, J. B. e Pramauro, E. *Talanta*, 48: 847 - 857 (1999).

83. Rajeshwar, Ibanez J. G. e Swain, G. M. *J. Appl. Electrochem.*, 24: 1077 - 1091
(1994).
84. Ribordy, P. Pulgarin, C. Kiwi, J. e Péringer, P. *Wat. Sci. Tech.*, 35: 293 - 302
(1997).
85. Richard C. e Boule, P. *Sol. Energy Mater.* 38: 431- 437 **(1995).**
86. Scharmm, K. W.; Hirsch, M.; Twelve, R. e Hutzinger, O. *Wat. Res.*, 23: 1043 –
1045 **(1988).**
87. Schwitzgebel, J.; Ekerdt, J. G.; Gerischer, H. e Heller, A. *J. Phys. Chem.*, 99:
5633 - 5638 **(1995).**
88. Shen, Y.; Ku, Y. e Lee, K. *Wat. Res.*, 29: 907 - 914 **(1995).**
89. Simond, O. Schaller, V. e Comninellis. *Electrochem. Acta.* 42: 2009 - 2012
(1997).
90. Sistiaga, M.; Pierna, A. R.; Marzo, F. F.; Altube, A. e Lorenzo, A. *Appl. Surf.
Sci.*, 133: 124 - 128 **(1998).**
91. Song, E. Shi, C. e Anson, F. C. *Langmuir*, 14: 4315 - 4321 **(1998).**
92. Songuele, J. B. Diaw, M. e Sock, O. *J. Soachim.*, 4: 107 - 118 **(1997).**
93. Stockinger, H.; Heinzle, E. e Kut, O. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2016 – 2022
(1995).
94. Streat, M.; Patrick, J.W. e Perez, M. J. C. *Wat. Res.*, 29: 467 - 472 **(1995).**
95. Stucki, S.; Kötzt, R.; Carcer, B. e Suter, W. *J. Appl. Electrochem.* , 21: 99 – 104
(1991).
96. Subramani, P.; Shanmugas, K. P. e Ravikumar, X. J. *Waste Treat. Plants*, 382 -
394 **(1995).**
97. Sundquist, J. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 76: 22 - 26 **(1994).**

98. Susarla, S.; Masunaga, S. e Yonezawa, Y. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 489 - 494 (1996).
99. Taghipour, F. e Evans, G.J. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1558 - 1564 (1996).
100. Takassu, Y.; Kameyama, K.; Tsukada, K. e Yahikozawa K. *J. Electrochem. Soc.* 140: 966 - 968 (1993).
101. Takehita, R.; Akimoto, Y. e Nito, S. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1186 - 1194 (1995).
102. Tanaka, K.; Abe, K. e Hisanaga, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 101: 85 - 87 (1996).
103. Teubner D. e Arrieta I. *Inv. Téc. Papel.* 136: 372 - 386 (1998).
104. Trasatti, S., ed, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part a, Elsevier, Amsterdam (1980).
105. Vinodgopal, K. e Kamat, P.V. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 841 - 845 (1995).
106. Vinodgopal, K. e Kamat, P.V. *Chemtech april*, 18 - 22 (1996).
107. Vinodgopal, K.; Bedja, I. e Kamat, P.V. *Chem. Mater*, 8: 2180 - 2187 (1996).
108. Vinodgopal, K.; Peller, J. Makogon, O e Kamat, P.V. *Wat. Res.*, 32: 3646 - 3650 (1998).
109. Vinodgopal, K; Hotchandani, S. e Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.*, 97: 9040 - 9044 (1993).
110. Vlyssides, A. G. e Israilides, C. J. *Environ. Poll.*, 97: 147 - 152 (1997).
111. Wabner, D. e Grambow, C. *J. Electroanal. Chem.*, 195: 95 - 99 (1985).
112. Weber J. e Stickney, V. C. *Water Research*, 27: 63 - 67 (1993).
113. Williamson, P.N. *Pulp & Paper Canada*, 95: 9 - 10 (1994).

114. Wong, J. C. S.; Linsebigler A. L.; Lu, G.; Fan, J.; Yates Jr., J. T. *J. Phys. Chem.* 99: 335 - 341 (1995).
115. Wu, F.; Ozaki, H.; Terashima, Y.; Imada, T. e Ohkouchi, Y. *Wat. Sci. Tech.*, 34: 69 - 78 (1996).
116. Xie, T.; Abrahamsson, K.; Fogelqvist, E. e Josefsson B. *Environ. Sci. Technol*, 20: 457 - 463 (1986).
117. Ziolli, R.L. e Jardim, W.F. *Quimica Nova*, 21: 319 - 325 (1998a).
118. Ziolli, R.L. e Jardim, W.F. *Eng. San. Ambiental*, 3: 10 - 14 (1998b).
119. Zhao, J.; Hidaka, H. e Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2394 – 2400 (1998).