

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DO RETARDANTE DE
CHAMA 2,4,6-TRIBROMOFENOL

Alan Nelson Arenhart Heberle

Porto Alegre, agosto 2016.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DO RETARDANTE DE
CHAMA 2,4,6-TRIBROMOFENOL

Alan Nelson Arenhart Heberle

Engenheiro Ambiental

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre, agosto 2016.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes – UFRGS/PPGE3M

Banca examinadora:

Examinador: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Examinador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Universidade - FEEVALE

Examinador: Dr. José Luis Neves Xavier
Secretaria de Articulação e Cidadania Ambiental
Departamento de Educação Ambiental
Ministério do Meio Ambiente – MMA

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, agosto 2016.

AGRADECIMENTOS

Enfim o momento de agradecer... São tantas pessoas que me apoiaram e incentivaram ao longo desta jornada...

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família. Meu pai Dalor Roberto Heberle, minha mãe Noêmia Arenhart Heberle e irmã Danusa Arenhart Heberle, pelo apoio, compreensão e incentivo aos estudos. Às pessoas que se aproximaram e me apoiaram de forma fundamental na parte final desta etapa, principalmente à Catarine L. dos Santos.

Gostaria de agradecer à minha orientadora, professora Dr^a. Andréa Moura Bernardes, por me receber muito bem no LACOR e me apoiar em todas as situações, principalmente nos momentos de dificuldade ao longo do trabalho, dando-me forças para enfrentar os desafios desta caminhada. Além de tudo, obrigado pela confiança!

À professora Dr^a. Jane Zoppas Ferreira, pelo recebimento no LACOR e apoio em momentos importantes.

Ao professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelas informações e sugestões para solucionar situações que pareciam insolucionáveis. Também gostaria de agradecer à doutoranda Claudia Klauck, pela amizade e importante auxílio com os ensaios de fitotoxicidade e genotoxicidade.

Aos amigos da sala 103 do LACOR, sem vocês teria sido, no mínimo, muito mais difícil.

Obrigado aos colegas doutorandos Salatiel W. da Silva e Henrique R. P. Cardoso, pelo apoio em todos os momentos solicitados.

Também gostaria de agradecer à bolsista de iniciação científica Maria Eduarda Alves, pelo apoio, parceria e amizade durante as intermináveis horas de ensaios e análises.

Ao pessoal da sala 101, sempre dispostos a ajudar. Obrigado Martin, Ivone e Regina.

Aos demais professores e colegas do LACOR. Obrigado.

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão,
perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito bela para ser insignificante.”

Charles Chaplin

RESUMO

Os contaminantes de preocupação emergente são compostos químicos presentes numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de higiene, retardantes de chama, surfactantes, dentre outros, podendo ser encontrados em ambientes naturais. Esses contaminantes não são usualmente monitorados ou ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas apresentam risco à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre esses contaminantes de preocupação emergente, pode-se destacar o 2,4,6-Tribromofenol, um retardante de chama utilizado em dispositivos eletroeletrônicos. Esse retardante de chama apresenta persistência no ambiente, pode mimetizar alguns tipos de hormônios, também é biocumulativo e apresenta efeitos adversos sobre a saúde ambiental. Tratamentos convencionais de efluentes e água não são eficientes para degradação completa desses compostos. Com isso faz-se necessário o emprego de processos mais eficientes, como processos oxidativos e oxidativos avançados tais como a fotólise direta, fotocatalise heterogênea e a fotoeletrooxidação, tecnologias limpas que utilizam o elétron e o fóton como reagentes. Tais tecnologias têm sido propostas como opção para a degradação desses compostos, evitando assim a contaminação do solo, atmosfera e recursos hídricos. Este trabalho foi realizado com uma solução contendo o retardante de chama 2,4,6-Tribromofenol, aplicando-se os processos de fotólise direta, fotocatalise heterogênea e fotoeletrooxidação. As amostras foram coletadas antes e após os processos oxidativos, caracterizadas por carbono orgânico total, espectroscopia de UV/Vis, pH, brometo total, fitotoxicidade e genotoxicidade, também foram avaliados os parâmetros de processo de cinética de degradação, consumo energético, fluência e voltametria cíclica. Verificou-se que a fotoeletrooxidação, de uma forma geral, foi o processo que apresentou os melhores resultados no tratamento do 2,4,6-Tribromofenol, seguido pela fotocatalise heterogênea e fotólise direta. O tempo de 140 min não foi suficiente para degradar e mineralizar todo o contaminante. Em termos de toxicidade a fotoeletrooxidação não apresentou subprodutos tóxicos, entretanto a fotocatalise heterogênea e a fotólise direta, em algumas condições, demonstraram intermediários fitotóxicos e ou genotóxicos. Neste contexto, o processo de fotoeletrooxidação torna-se uma opção na degradação do 2,4,6-Tribromofenol, evitando impacto sobre o meio ambiente.

ABSTRACT

Contaminants of emerging concern are chemical compounds present in a variety of commercial products such as medicines, personal care products, flame retardants, surfactants, among others, can be found in the environment. These contaminants are usually not monitored or have no corresponding regulatory legislation, but present risk to human health and the environment. Contaminants of emerging concern among these, we highlight the 2,4,6-Tribromophenol, a flame retardant used in electronic devices. This flame retardant presents persistence in the environment, can mimic some types of hormones, it is also bioaccumulative and has adverse effects on environmental health. Conventional sewage and water treatment are not effective for complete degradation of these compounds. So is necessary the use of more efficient processes, such as oxidative and advanced oxidative processes as well as direct photolysis, heterogeneous photocatalysis and photoelectrooxidation, clean technology using the electron and photon as reagents. Such technologies have been proposed as an option for the degradation of these compounds, thus avoiding the contamination of soil, air and water resources. This work was carried out using a solution containing the flame retardant 2,4,6-Tribromophenol, applying direct photolysis, heterogeneous photocatalysis and photoelectrooxidation processes. The samples were collected before and after the oxidative processes, characterized by total organic carbon, spectroscopy UV/Vis, pH, total bromide, genotoxicity and phytotoxicity, were also evaluated the parameters process such as energy consumption, fluence and cyclic voltammetry. The photoelectrooxidation, in general, is the process that showed the best results in the treatment of 2,4,6-Tribromophenol, followed by heterogeneous photocatalysis and DP. The reactions time of 140 minutes was not enough to degrade and mineralize the entire contaminant. In terms of toxicity photoelectrooxidation showed no toxic by-products, however the FH and direct photolysis in some conditions, demonstrated phytotoxic and or genotoxic intermediaries. In this context, the photoelectrooxidation process becomes an option in the degradation of 2,4,6-Tribromophenol, avoiding environmental impact.

ÍNDICE

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	XII
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	XIII
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVOS GERAIS	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Contaminantes de preocupação emergente.....	18
3.2 Retardantes de chama	19
3.2.1 Retardantes de chama bromados	20
3.2.2 Novos retardantes de chama bromados	21
3.3 2.4.6-Tribromofenol	22
3.4 Processos oxidativos.....	24
3.5 Processos oxidativos avançados.....	25
3.5.1 Processos Homogêneos.....	26
3.5.2 Processos Heterogêneos	27
3.6 Fotocatálise Heterogênea	29
3.7 Eletrooxidação.....	31
3.8 Fotoeletrooxidação	33
3.9 Processos oxidativos avançados na degradação de CPE	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Solução de trabalho.....	40
4.2 Sistema experimental.....	41
4.3 Radiação UV	44
4.4 Voltametria Cíclica.....	46
4.5 Ensaio de Oxidação	46
4.6 Caracterização das soluções.....	47
4.6.1 UV/Visível	47
4.6.2 pH	48
4.6.3 Carbono orgânico total.....	48
4.6.4 Cromatografia iônica	48
4.6.5 Ensaio de toxicidade	48
4.7 Determinação da cinética de reação	49
4.8 Avaliação do consumo energético	49
4.9 Lavador de gases	50

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Voltametria cíclica	51
5.2	Radiação em processos fotomediados	52
5.3	Caracterização por UV/Vis	54
5.4	Caracterização por carbono orgânico total	57
5.5	Determinação de pH nas soluções	61
5.6	Cromatografia iônica na detecção de brometo	63
5.7	Toxicidade	67
5.7.1	Ensaio de Fitotoxicidade com Lactuca sativa	67
5.7.2	Ensaio de Fitotoxicidade e Genotoxicidade com Allium cepa	69
6	Conclusões	74
7	Sugestões para trabalhos futuros	75
8	Referências	76

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura química de alguns NRCB ⁽⁷⁾	22
Figura 2 – Estrutura molecular do TBF ⁽⁷⁾	24
Figura 3 - Níveis energéticos dos materiais. Adaptado de Khan et. al, 2014 ⁽⁵⁶⁾	28
Figura 4 - Mecanismo simplificado de fotoativação para uma partícula semicondutora. Adaptado de Silva, 2013 ⁽⁵⁷⁾	29
Figura 5 - Sistema reacional proposto para FEO. Adaptado de Scialdone, 2009 ⁽⁷⁵⁾	35
Figura 6 – Fluxograma demonstrando as etapas do trabalho	39
Figura 7 - Foto do sistema proposto, com reator (1), fonte de corrente (2), reservatório de efluente (3) e banho ultratermostático (4).	41
Figura 8 - Reator para o processo de FD (A) e para os processos de FEO e FH (B), onde 1 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 2 é o bulbo de quartzo, 3 é o cátodo de Ti/TiO ₂ , 4 é o ânodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ , 5 a saída do fluido de arrefecimento, 6 é a entrada de efluente, 7 a entrada de fluido de arrefecimento e 8 é a saída de efluente.....	42
Figura 9 - Cátodo de Ti/TiO ₂ com área superficial geométrica de 118 cm ² (A). Ânodo do tipo ADE® composto por Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ com área superficial geométrica de 475,2 cm ² (B).....	42
Figura 10 - Lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (A) e bulbo de quartzo (B).....	43
Figura 11 - Intensidade de bandas de emissão para lâmpadas de 250 W de vapor de mercúrio de alta pressão.	44
Figura 12 - Vista superior do reator, no qual 1 é a lâmpada, 2 o bulbo de quartzo, 3 é o cátodo e 4 indica o ânodo.....	45
Figura 13 - Esboço com vista superior e corte do reator, indicando a irradiação negativa no ânodo e o medidor UV C.	45
Figura 14 - onde 1 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 2 é o bulbo de quartzo, 3 é o cátodo de Ti/TiO ₂ , 4 é o ânodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ , 5 a saída do fluido de arrefecimento, 6 é a entrada de efluente, 7 a entrada de fluido de arrefecimento, 8 é a saída de efluente, 9 é o borbulhador, 10 representa a bomba a vácuo e 11 o fluxo dos gases.....	50

Figura 15 - Perfil voltamétrico do ADE® Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em solução de TBF 8 mg.L ⁻¹ + Na ₂ SO ₄ 1 g.L ⁻¹ e Na ₂ SO ₄ 1 g L ⁻¹ . Vs Ag/ACI v = 50 mV.s ⁻¹	52
Figura 16 - Comparação referente à absorbância das amostras finais de cada tratamento.....	54
Figura 17 - Espectro UV/Vis das amostras submetidas aos processos de FD (A), FH (B) e FEO (C).....	56
Figura 18 - Comparação dos tratamentos de FEO, FH e FD na remoção do COT.	58
Figura 19 - Comportamento das reações do COT quando submetidas ao modelo de primeira (k ₁) e pseudo primeira (k ₂) ordem.	60
Figura 20 - Comportamento da concentração de Br ⁻ durante os processos.	64
Figura 21 - Comparação da concentração de Br ⁻ e COT para cada tratamento ao longo do tempo.....	65
Figura 22– Percentual de germinação (A) e crescimento radicular (B) para <i>Lactuca sativa</i> exposta às amostras.	69
Figura 23 – Ensaio de fitotoxicidade para <i>Allium cepa</i>	70
Figura 24 – Genotoxicidade para <i>Allium cepa</i> por frequência de alterações cromossômicas nas amostras testadas.	72
Figura 25 – Células em divisão sem anomalias (A). Divisão anômala entre os cromossomos, caracterizando um defeito em forma de ponte (B). Células com anomalias cromossômicas em forma de ponte.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do TBF ⁽⁴⁴⁾	24
Tabela 2: Potenciais eletroquímicos de agentes oxidantes mais comuns ⁽⁴⁹⁾	25
Tabela 3 – Procesos oxidativos e oxidativos avançados com suas respectivas configurações.	47
Tabela 4 - Medidas de intensidade de radiação UV-C sobre o ânodo/catalisador.	53
Tabela 5 - Comparação entre a degradação (Ed%) e a mineralização (COT).....	59
Tabela 6 - Mineralização, eficiência energética, constante cinética e tempo de meia vida em relação à matéria orgânica (COT).	61
Tabela 7 - Variação do pH ao longo dos ensaios.	62
Tabela 8 – Comparação entre o percentual de germinação e crescimento radicular para cada processo . Valores marcados com * indicam diferença estatisticamente significativa ($p<0,05$) com relação ao grupo controle.	68
Tabela 9 - Comparação entre o crescimento radicular em cada processo.....	70
Tabela 10 – Comparação da frequência de alterações cromossômicas em cada amostra. Valores marcados com * indicam diferença estatisticamente significativa ($p<0,05$) com relação ao grupo controle.	71

Lista de Abreviaturas e Siglas

ADE®	Ânodo dimensionalmente estável
BC	Banda de condução
BG	<i>Band gap</i>
BrT	Brometo total
BV	Banda de valência
CI	Cromatografia iônica
COT	Carbono orgânico total
CPE	Contaminantes de preocupação emergente
e ⁻	Elétron
E _{EO}	Consumo energético
EINECS	Inventário europeu de substâncias químicas
EPA	Agência de proteção ambiental norte americana
F	Fluência
FD	Fotólise direta
FEO	Fotoeletrooxidação
FH	Fotocatálise heterogênea
h ⁺	Lacuna
HT	Hormônios de tireoide
h ν	Fóton
i	Densidade de corrente
k	Constante de cinática de reação
K _{oc}	Coefficiente de particionamento da água em carbono orgânico
log K _{ow}	Coefficiente de partição octanol- água

MO _x	Oxido metálico
NORMAN	Rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para monitorar substâncias ambientais emergentes.
NRCB	Novos retardante de chama bromados
POs	Processos oxidativos
POAs	Processos oxidativos avançados
R	Matéria orgânica oxidável
RC	Retardantes de chama
RCB	Retardantes de chama bromados
TBF	2,4,6-Tribromofenol
UE	União europeia
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria cíclica

1 INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente vem sendo um dos principais problemas enfrentados pela sociedade moderna, principalmente quando esta advém do emprego de substâncias sintéticas pela indústria, com a finalidade de desenvolver produtos para aplicações tecnológicas. Com isso, diferentes compostos químicos são desenvolvidos, muitos sem conhecimento dos efeitos sobre o meio ambiente a longo prazo ⁽¹⁾. Devido à falta de dados e pesquisa não existem parâmetros ou limites legais para estes tipos de produtos químicos, tais como fármacos, produtos de higiene, hormônios, surfactantes, retardantes de chama, entre outros. Estas substâncias são denominadas contaminantes de preocupação emergente (CPE) ⁽²⁾.

Estudos demonstram a contaminação de ambientes naturais por CPE, geralmente provenientes de atividades humanas. Estas substâncias não são eficazmente removidas em tratamentos de água e esgoto convencionais, sendo descarregadas e acumuladas no meio ambiente ⁽⁴⁾. Em vista da ineficiência de remoção, faz-se necessário a aplicação de um sistema avançado de tratamento como polimento final, ou também para aplicação em concentrados provenientes de processos de separação por membranas, sendo uma eficiente opção os processos oxidativos avançados (POAs) para degradação de CPE ⁽⁵⁾.

Os POAs são sistemas que promovem a degradação de estruturas orgânicas, principalmente por meio da geração e interação de radicais HO•, bem como com as demais espécies radicalares geradas. Estes processos tem sido estudados, como a fotocatalise heterogênea e o emprego de processos combinados fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos, destacando-se dentro desses a fotoeletrooxidação, o qual combina eletrooxidação, fotólise direta e fotocatalise heterogênea. São processos considerados limpos, pois os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons ⁽⁶⁾.

Um grupo de CPE muito consumido pela indústria são os retardantes de chama (RC), aditivos geralmente utilizados em produtos eletrônicos e tecidos manufaturados. Estes produtos não formam ligações com as cadeias poliméricas ou fibras, propiciando o

desprendimento e carreamento para o meio ambiente ⁽⁷⁾. As estruturas dos RC podem ser de diferentes grupos químicos, muitas vezes compostos por cadeia carbônica, constituída de porções aromáticas ligadas a halogênios, na sua maioria sendo halogenados pelos elementos bromo e cloro⁽⁸⁾.

Os retardantes de chama bromados (RCB) demonstram baixa biodegradabilidade no meio ambiente, principalmente pela sua configuração química apresentar porções aromáticas. Compostos que apresentam esse tipo de estrutura são frequentemente estáveis devido à localização da energia de ligação, nuvens de elétrons PI em ambos os lados das estruturas dos anéis, o que reduz a susceptibilidade a um ataque nucleofílico ⁽⁹⁾. A resistência é maior quando as estruturas são substituídas por halogênios. O problema é ainda maior na presença de átomos de bromo, pois são os substituintes que mais limitam o potencial para os processos de transformação intracelular microbiano ⁽¹⁰⁾.

Um RCB muito utilizado atualmente é o 2,4,6-Tribromofenol (TBF), tendo sido encontrado em resíduos de polímeros diversos em concentração de 16 mg.kg⁻¹ ⁽³⁾. Os dispositivos eletrônicos que mais apresentam TBF são computadores, principalmente seus invólucros, chegando a conter 3,45 g.kg⁻¹ ⁽¹¹⁾. Também já foi encontrado inclusive em tecidos animais e humanos, até mesmo em leite materno humano, provocando inúmeros malefícios à saúde, apresentando características biocumulativas, além de ser disruptor endócrino⁽¹²⁾. Kajiwara et al. 2014 ⁽³⁾, aponta a presença de TBF em lixiviado de aterro sanitário em concentração aproximada de 133 ng.L⁻¹, considerando-se que lixiviados de aterros sanitários são muitas vezes tratados por processos de separação por membranas, o concentrado gerado irá conter concentrações ainda maiores de TBF.

Tendo em vista a problemática ambiental desta substância, avaliou-se a possibilidade de degradação e mineralização do TBF pelos processos de fotólise direta (FD), fotocatalise heterogênea (FH) e fotoeletrooxidação (FEO). As amostras foram caracterizadas por carbono orgânico total (COT), espectroscopia de UV/Vis, pH, brometo total (BrT), fitotoxicidade e genotoxicidade, também foram avaliados os parâmetros de processo de cinética de degradação (k), consumo energético (E_{EO}), fluência (F) e voltametria cíclica (VC).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a possibilidade de degradação do retardante de chama 2,4,6-Tribromofenol por fotólise direta e por processos oxidativos avançados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Constatar a degradação do TBF pelos processos de FD, FH e FEO nas condições testadas;
- Verificar o comportamento na remoção de carbono orgânico total, dada pela mineralização ao longo dos ensaios,
- Avaliar a toxicidade da solução de trabalho antes e após os processos, verificando se há formação de produtos intermediários mais tóxicos;
- Observar o comportamento da cinética de degradação do TBF com base no carbono orgânico total e o consumo energético para cada processo;
- Analisar o brometo em solução proveniente do TBF ao longo dos ensaios, bem como a possibilidade de oxidação do mesmo e o desprendimento de bromo sob forma de gás.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica que embasa o presente trabalho, apresentando a relevância e exposição ordenada do assunto. O referencial teórico busca fundamentar, evidenciar e demonstrar os temas mais importantes e os relacionará com os objetivos deste estudo.

3.1 Contaminantes de preocupação emergente

A contaminação ambiental por contaminantes de preocupação emergente (CPE) vem aumentando consideravelmente e com isso a discussão sobre possíveis impactos causados ⁽¹³⁾. CPE são compostos e seus metabólitos considerados potenciais ameaças aos ecossistemas ambientais, à saúde humana e segurança, são substâncias que não têm sido estudadas com frequência, negligenciadas e atualmente não são abrangidas pelos existentes regulamentos de qualidade de água. A EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana) define poluentes emergentes como novos produtos químicos sem normas regulatórias e que o impacto sobre o meio ambiente e na saúde humana são pouco compreendidos ⁽²⁾.

De acordo com a Rede de Laboratórios de Referência, Centros de Pesquisa e Organizações Relacionadas para Monitorar Substâncias Ambientais Emergentes (NORMAN), CPE são compostos que não estão inseridos em programas rotineiros de monitoramento ambiental, porém no futuro poderão ser incluídos na legislação devido aos seus efeitos adversos e/ou persistência ⁽¹⁴⁾. CPE abrangem um grupo variado de compostos, incluindo produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, drogas e seus metabólitos, esteroides e hormônios, surfactantes, compostos perfluorados, retardantes de chama, aditivos e agentes industriais (por exemplo, os benzotriazóis e benzotiazóis), siloxanos, adoçantes artificiais e aditivos de gasolina ⁽¹⁵⁾.

As principais fontes de CPE são atividades antropogênicas, como esgotos domésticos, águas residuárias em geral e indústria, visto que os tratamentos convencionais não são capazes de agir sobre tais produtos. Neste contexto, novas técnicas vem sendo aprimoradas para diminuir ou remover estes tipos de poluentes, que podem ser móveis e persistentes no

solo, ar e água. O aporte constante destas substâncias em mananciais hídricos eleva o nível de concentração, provocando em alguns casos toxicidade aguda e crônica, até mesmo em baixas concentrações, com efeitos sobre os organismos vivos presentes ⁽¹³⁾.

A presença de metais, hidrocarbonetos, bactérias ou outros íons como nitratos (NO_3), amônia (NH_4), fosfato (PO_4) na água são descritas por várias décadas e seu impacto na saúde humana e no ambiente são conhecidos, bem como sujeitos a regulação e controle. No entanto, a ocorrência e os efeitos dos produtos farmacêuticos, retardantes de chama, surfactantes, entre outros CPE, sobre o meio ambiente muitas vezes não são totalmente conhecidos ⁽¹⁶⁾.

Uma vez no meio ambiente, os CPE estão sujeitos a processos de transformações bióticas e abióticas, responsáveis pela sua alteração e eliminação de acordo com a persistência, transporte e destinação final. Transformações ocorridas no ambiente produzem compostos, que de certa forma podem ter comportamento diferente dos compostos de origem. Estas variações são geralmente produtos de reações químicas como oxidação, hidrólise, conjugação, clivagem, alquilação, entre outras ⁽¹⁵⁾.

Segundo o Inventário Europeu de Substâncias Químicas (EINECS), o número de substâncias disponíveis comercialmente na Europa é de aproximadamente 100.000 compostos, sendo muitos deles utilizados deliberadamente em diversos produtos e sem conhecimento sobre seus reais impactos no meio ambiente ⁽¹⁷⁾

3.2 Retardantes de chama

Polímeros tem sido amplamente utilizados atualmente, pois apresentam boas propriedades químicas, resistência elétrica e mecânica, entretanto a principal desvantagem de muitos polímeros é o seu desempenho em incêndios ⁽¹⁸⁾. Retardantes de Chama (RC) são compostos que apresentam características químicas peculiares, entre elas a capacidade de evitar e/ou diminuir a inflamabilidade de materiais passíveis de entrar em combustão ⁽¹⁹⁾.

Estes aditivos, geralmente utilizados em produtos eletrônicos consumidos atualmente, não formam ligações com as cadeias poliméricas ou fibras, propiciando o

desprendimento e carreamento para o meio ambiente ⁽²⁰⁾. Os RC podem ser constituídos de diferentes estruturas químicas, geralmente compostos por cadeia carbônica, constituída de porções aromáticas ligadas a halogênios. Na sua maioria são halogenados pelos elementos bromo e cloro e em alguns casos Fósforo e Nitrogênio são empregados em sua configuração com o objetivo de diminuir os efeitos negativos sobre o meio ambiente ⁽⁸⁾.

Os RC foram detectados em vários ambientes, isto evidencia sua persistência no ambiente natural, geralmente associada a sua característica de baixa reatividade química, alta hidrofobia e baixa decomposição biológica. Estes compostos já foram encontrados em locais distantes de onde são produzidos e/ou usados, além de serem potencialmente biocumulativos, pois foram detectados em tecidos animais e humanos ⁽⁷⁾. São largamente utilizados em ambientes onde incêndios significam um grande risco, por exemplo, em aeronaves. Neste caso, a tripulação e equipes de manutenção apresentaram estas substâncias no sangue, principalmente quem realiza reparos, por estar mais exposto. Esta constatação demonstra a capacidade de desprendimento e contaminação dos RC ⁽²¹⁾.

Estudos realizados por Leonetti et al., 2016 ⁽²²⁾ apresentam a ocorrência de RC em tecido placentário, bem como evidencia o fluxo desta substância para o feto e os efeitos sob seu desenvolvimento. Foram encontrados valores médios de 13,8 ng.g⁻¹ de Difenil Eter Polibromados (DEP) em lipídios de tecido placentário de mulheres nos Estados Unidos. As consequências são principalmente nos primeiros meses de gestação, no qual ocorre a formação do sistema nervoso, provocando disfunções nervosas nos fetos.

3.2.1 Retardantes de chama bromados

Existem pelo menos 75 tipos diferentes de retardantes de chama bromados (RCB) comercialmente produzidos ⁽²³⁾. Os RCB apresentam o elemento químico bromo como halogênio em seu arranjo molecular, este tipo de elemento contribui para a estabilidade, baixa reatividade e inibe a sua própria degradação por via biológica ⁽⁷⁾.

São largamente empregados nas últimas décadas em produtos de consumo como televisores, computadores, fibras de tecidos, entre outros. A demanda global por RC é

projetada para expandir em 4,6% por ano até 2018, para alcançar um volume de 2,8 milhões de toneladas, no valor de US\$ 7,0 bilhões. O consumo será estimulado pela aceleração na produção industrial, especialmente nos EUA, Japão e Europa Ocidental ⁽²⁴⁾.

A baixa biodegradabilidade no meio ambiente está relacionada ao fato de geralmente conterem porções aromáticas em sua estrutura química. Compostos que apresentam esse tipo de estrutura são geralmente estáveis devido à localização da energia de ligação, nuvens de elétrons π em ambos os lados das estruturas dos anéis, o que reduz a susceptibilidade a um rompimento de ligação ⁽⁹⁾. A resistência é ainda maior quando as estruturas estão ligadas a halogênios, como o bromo, pois estes limitam mais ainda o potencial para os processos de transformação microbiana intracelular ⁽²⁵⁾.

Por apresentarem persistência no ambiente ^{(4) (26) (27)}, em geral sofrerem pouca biodegradação ^{(28) (29)}, acumularem em tecido animal e humano ^{(22) (30) (31)}, apresentarem propriedades toxicológicas ^{(32) (33) (34)} e em função de seus conhecidos efeitos cumulativos sobre a fauna aquática ^{(35) (20)}, foram criadas resoluções que proibiram a produção e utilização de alguns compostos.

Em função dos efeitos adversos no meio ambiente, muitas vezes sem total conhecimento das reais consequências, a União Europeia (UE) realizou avaliações de risco para Penta e Octabromodifenileter, de acordo com o regulamento da REACH (Registro, Avaliação e Autorização de Químicos; Regulamento (CE) n.º 1907/2006) e o uso dos mesmos foi subsequentemente proibido na UE. Desde 2004, a diretiva 2003/11/CE proibiu a venda e uso de Penta e Octabromodifenileter em produtos que contenham mais do que 0,1 %, em massa, destas substâncias.

3.2.2 Novos retardantes de chama bromados

Após alguns dos mais usados e produzidos RCB serem banidos por leis aplicadas principalmente na União Europeia, novos e alternativos compostos passaram a ser usados em larga escala. A denominação, novos retardantes de chama bromados (NRCB), é usada na literatura científica para definir estes compostos alternativos aos utilizados inicialmente. No

entanto, existem outros termos que têm sido usados para se referir a estes recentes RCB, entre eles: alternativos, novos, emergentes, atuais ou não-PBDEs (Polibromadosdifeniléter)s⁽³⁶⁾.

Atualmente, existe uma lista de organobromados, alguns apresentados na Figura 1, que são usados como retardantes de chama sem quaisquer restrições, com o intuito de empregar substâncias alternativas. No entanto, apesar dos NRCB apresentarem moléculas químicas diferentes dos RCB, a maioria das propriedades fisicoquímicas (parcela aromática, substituição e presença de halogênio, caráter lipofílico) são comum para ambos grupos, e portanto seu comportamento no meio ambiente é potencialmente similar aos RCB banidos⁽⁷⁾.

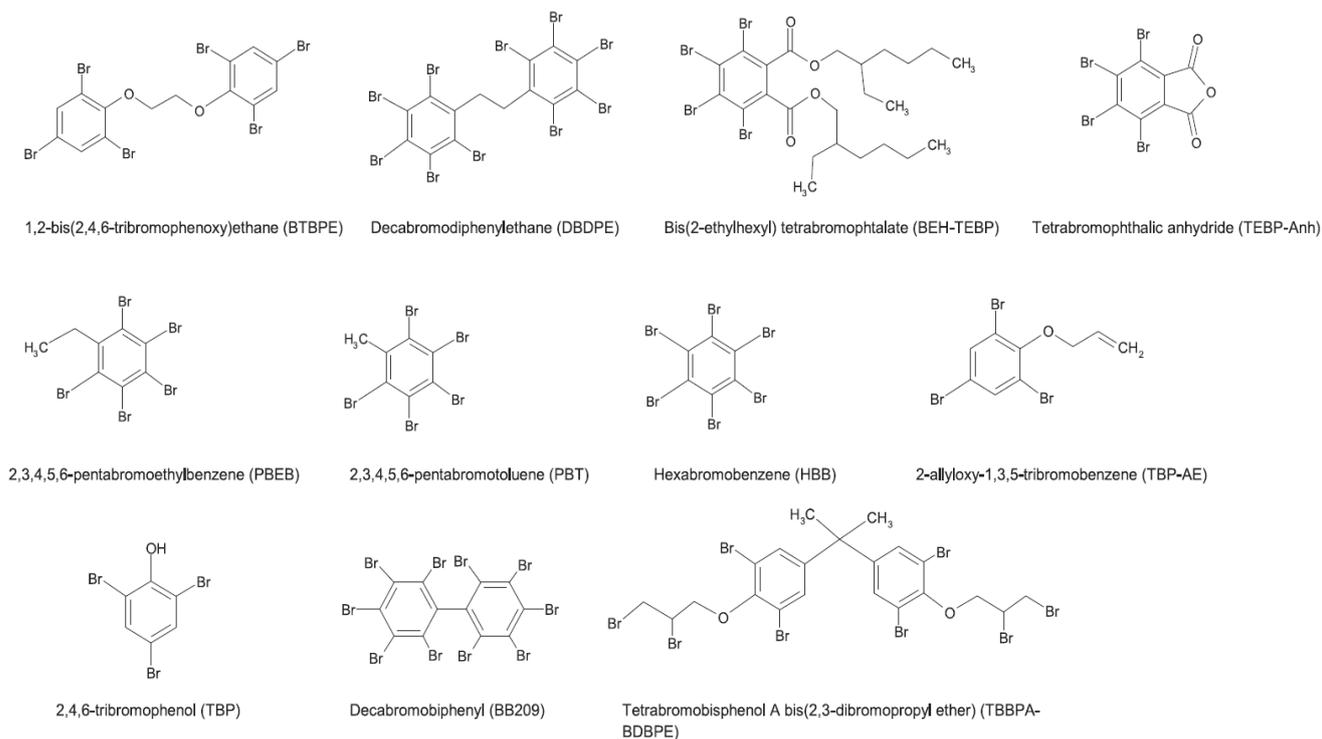


Figura 1 - Estrutura química de alguns NRCB⁽⁷⁾.

3.3 2,4,6-Tribromofenol

Esta substância já é bem conhecida há anos, e tem sido foco de inúmeros estudos científicos. O 2,4,6-Tribromofenol (TBF) está no mercado sob vários nomes comerciais, PH-

73FF, FR-613, entre outros. O TBF também é empregado como agente antisséptico e germicida em alguns tipos de fármacos, fungicida em processos de tratamento de madeiras, monômero na síntese de outros compostos como o 1,2-Bis(2,4,6-tribromofenoxy)etano (BTBFE) e principalmente como retardante de chama em poliéster termoplástico, resinas epóxi, poliestireno e acrilonitrila butadieno estireno ⁽³⁶⁾.

O TBF pode também ser resultado da degradação fotolítica do tetrabromobisfenol-A (TBBFA) ⁽³⁷⁾, o retardante de chama bromado mais utilizado no mundo, representando cerca de 60% do mercado total de RCB ⁽³⁸⁾, enquanto o TBF é o bromofenol mais produzido ⁽³⁹⁾. O TBF também pode ser sintetizado em pequenas quantidades por algas verdes marinhas em ambientes naturais ⁽⁴⁰⁾.

O TBF foi detectado, em alguns casos, com concentração de 133 ng.L⁻¹ em lixiviado de aterro sanitário, e em resíduos de polímeros diversos com concentração de 16 mg.kg⁻¹ ⁽³⁾. Os dispositivos eletrônicos que mais apresentam TBF são computadores, principalmente seus invólucros, chegando a conter 3,45 g.kg⁻¹ ⁽¹¹⁾.

Ao ser disposto no meio ambiente, o TBF apresenta baixa solubilidade em água, sendo encontrado principalmente em sedimentos. Possui estrutura química semelhante aos hormônios endógenos da tireoide (HT), demonstrando ser disruptor, provocando até mesmo a interrupção na produção de HT *in vitro* ou em estudos de exposição de animais ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴²⁾. Hormônios HT também são responsáveis, durante a gestação, por regular a formação do sistema nervoso do feto, provocando disfunções como hiperatividade, dificuldades de aprendizagem e memória. Além de ser um potente inibidor de sulfotransferase estradiol, enzima participante no metabolismo estrogênico e endogênico ⁽²²⁾.

Por ser um dos RCB com maior pressão de vapor, ou seja, maior volatilidade, o TBF é encontrado em amostras de ar, principalmente em ambientes onde está sendo manipulado. Esta característica demonstra a capacidade deste poluente se espalhar pela atmosfera, atingindo locais distantes de onde é produzido ou utilizado ⁽⁴³⁾. Esta propriedade e outras são apresentadas na Tabela 1, e na Figura 2 está apresentada a estrutura molecular do TBF.

Tabela 1 - Propriedades do TBF ⁽⁴⁴⁾.

	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹ , 25 °C, pH 8)	log K _{OW}	K _{oc}	Pressão de vapor (kPa, 25 °C)
TBF	330,8	60	4,24	3,7	2,9 x 10 ⁻²

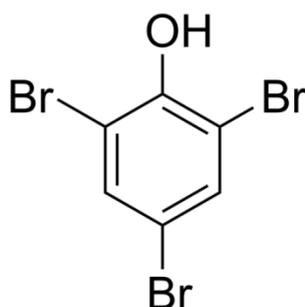


Figura 2 – Estrutura molecular do TBF ⁽⁷⁾.

Com base na problemática ambiental associada a esta substância, faz-se necessário avaliar tecnologias para o tratamento de águas residuárias, bem como determinar o comportamento desta estrutura química perante o tratamento proposto.

3.4 Processos oxidativos

Processos Oxidativos (PO) visam, principalmente, a redução de carga orgânica pela mineralização dos poluentes, que pode ocorrer por meio biológico e/ou físico-químico. Estes processos podem ser realizados aplicando-se oxidante químico, porém os mais comuns são conduzidos por bactérias. As condições para o crescimento de colônias estão condicionadas à disponibilidade de oxigênio em sistemas aeróbios e na ausência de oxigênio em sistemas anaeróbios. No metabolismo aeróbio, o oxigênio do meio é consumido convertendo a matéria orgânica em CO₂ e biomassa. No meio anaeróbio, a matéria orgânica é convertida em CH₄ e CO₂, e o aceptor de elétrons neste tipo de metabolismo pode ser NO₃⁻ e/ou SO₄⁽⁴⁵⁾.

A capacidade de degradação e oxidação de sistemas envolvendo microorganismos é limitada, por que alguns compostos orgânicos apresentam toxicidade ou ligações químicas

estáveis, impossibilitando o ataque enzimático bacteriano ⁽⁹⁾. Além disso, o desenvolvimento de colônias depende de condições ambientais e técnicas, o que torna este tipo de tratamento sensível e dependente de muitos fatores, tais como vazão, temperatura, concentração de poluente, tipo de poluente, entre outros ⁽⁴⁶⁾.

Outro aspecto relevante, envolvendo tratamento biológico e CPE, é o aporte de substâncias recalcitrantes. Algumas estruturas tem como característica, ao serem degradadas por bactérias, a geração de compostos mais tóxicos que o poluente precursor. Geralmente a parte biodegradável da molécula do poluente é atacada, restando apenas as porções persistentes, muitas vezes tóxicas e disruptoras endócrinas ⁽⁴⁷⁾.

3.5 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são mecanismos que visam a oxidação de compostos orgânicos por meio de processos considerados limpos e não seletivos, capazes de degradar tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida. Transformam a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO₂, H₂O e ânions inorgânicos pelas reações de oxidação. POAs são geralmente conduzidos por espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila (HO•) que possui alto potencial de oxidação ⁽⁴⁸⁾ ⁽⁴⁹⁾, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Potenciais eletroquímicos de agentes oxidantes mais comuns ⁽⁴⁹⁾.

Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio molecular	1,23

O radical hidroxila é produto de reações químicas, podendo ser gerado com a interação de oxidantes fortes (H_2O_2/O_3), na superfície de Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE[®]), ocorre também na presença de radiação UV e oxidantes químicos ($H_2O_2/O_3/UV$), na irradiação UV de semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2), dentre outros métodos⁽⁵⁰⁾.

POAs apresentam vantagens em relação a outros sistemas de tratamento convencionais, entre elas cabe ressaltar:

- o contaminante não troca de fase, é degradado quimicamente ou torna-se passível de biodegradação;
- em alguns casos o poluente é praticamente convertido a CO_2 e H_2O ;
- não existe geração de lodo;
- em determinadas situações não requerem adição de produtos químicos;
- eficientes para contaminantes refratários que resistem a outros tratamentos, principalmente biológicos;
- dependendo das condições demandam menos energia.

As desvantagens para esta técnica são:

- formação de produtos de degradação mais tóxicos que o poluente precursor;
- podem requerer grande tempo de retenção;
- custos podem ser elevados em relação a processos convencionais;
- necessidade de mão de obra qualificada.

POAs podem ser obtidos por varias técnicas, entre elas sonólise, radiólise plasma, raios gama, feixe de elétrons, entre outras. Também consegue-se tal efeito com utilização de catalisadores semicondutores. Os POAs podem ser divididos em sistemas Homogêneos e Heterogêneos.

3.5.1 Processos Homogêneos

Sistemas homogêneos caracterizam-se por não conter catalisador sólido. Os principais oxidantes químicos utilizados em processos homogêneos são o peróxido de

hidrogênio (H₂O₂) e o ozônio (O₃), podendo ser aplicados juntamente com radiação Ultravioleta (UV) ou não. As configurações H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV e O₃/UV proporcionam a formação do radical HO•, conforme reações 1, 2 e 3 ^{(51) (52)}.



Somente a utilização de radiação UV, com comprimento de onda maior que 185 nm, não é considerado POA, pois não promove a geração de radicais HO• ⁽⁵³⁾. Entretanto, a fotólise direta (FD) é um tratamento eficaz para remoção de matéria orgânica e desinfecção. A luz apresenta capacidade de degradar moléculas orgânicas, fragmentando-as em estruturas menores, inclusive podendo haver mineralização, ou seja, conversão completa a CO₂, água e íons inorgânicos ⁽⁵⁴⁾.

3.5.2 Processos Heterogêneos

Processos heterogêneos são mecanismos caracterizados por empregar catalisadores, na sua maioria óxidos de semicondutores, que aceleram as reações químicas. Os semicondutores apresentam duas zonas energéticas distintas, a banda de valência (BV) de menor energia e sem movimentação eletrônica, e a banda de condução (BC) de maior energia e movimento livre dos elétrons, com condutividade semelhante aos metais. Entre elas existe uma zona proibida chamada *band gap* (BG), no entanto, os elétrons conseguem vencer essa região e trocar de banda de acordo com seu estado energético.

A BG representa a energia necessária para promover um elétron (e⁻) da BV para BC, a demanda energética depende de cada catalisador, no caso do TiO₂ é de aproximadamente 3,2 eV ⁽⁵⁵⁾. No estado excitado, o semicondutor apresenta elétrons na BC, com isso ocorre a formação do par elétron/lacuna (e⁻/h⁺) com elétrons livres para fluir e/ou participar de reações. Essa excitação geralmente ocorre sob radiação eletromagnética, principalmente na

região do UV, que apresenta fótons ($h\nu$) com energia para promover o elétron ⁽⁵⁶⁾. A comparação esquemática dos materiais e suas BG então ilustradas na Figura 3.

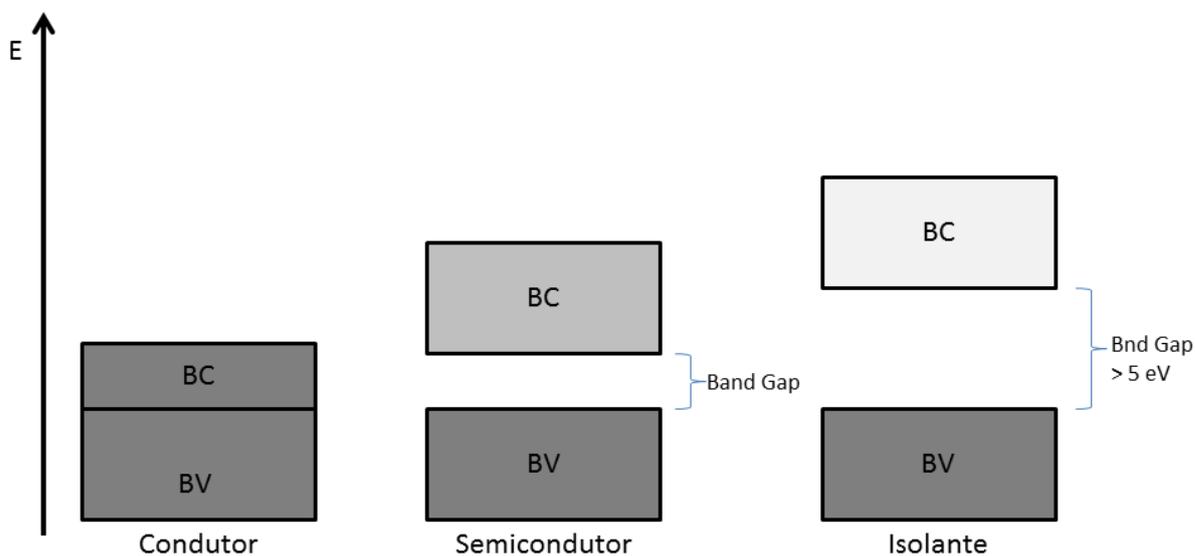


Figura 3 - Níveis energéticos dos materiais. Adaptado de Khan et. al, 2014 ⁽⁵⁶⁾

Em sistemas heterogêneos podem ser empregados muitos tipos de catalisadores, estudos verificam a utilização de Al_2O_3 , CdS , Fe_2O_3 , RuO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , ZnS , WO_3 , dentre outros. Entretanto, o TiO_2 é o fotocatalisador que tem sido mais utilizado na degradação de compostos orgânicos devido a suas propriedades ⁽⁵⁵⁾.

A utilização de TiO_2 em oxidação eletroquímica tem demonstrado resultados satisfatórios e desponta como opção para solucionar problemas ambientais, particularmente efluentes aquosos, sendo capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, podendo também ser aplicado juntamente com outros processos ⁽⁵⁵⁾.

A utilização de eletrodos revestidos com TiO_2 baseia-se na aplicação de um potencial ou densidade de corrente, em solução aquosa, entre dois eletrodos. Neste processo o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos. Outro

processo que merece destaque entre os sistemas heterogêneos é a fotocatalise heterogênea (FH), que tem sido extensivamente estudada.

3.6 Fotocatálise Heterogênea

A FH é um processo fotoquímico, no qual uma espécie semicondutora é irradiada com luz e com isso havendo a promoção de um elétron da BV para a BC, com conseqüente formação do par elétron/lacuna (e^-/h^+) na superfície do material. Com este fenômeno, reações de oxidação e redução estão disponíveis, pela lacuna (h^+) e elétron (e^-) respectivamente. O mecanismo deste processo é representado na Figura 4.

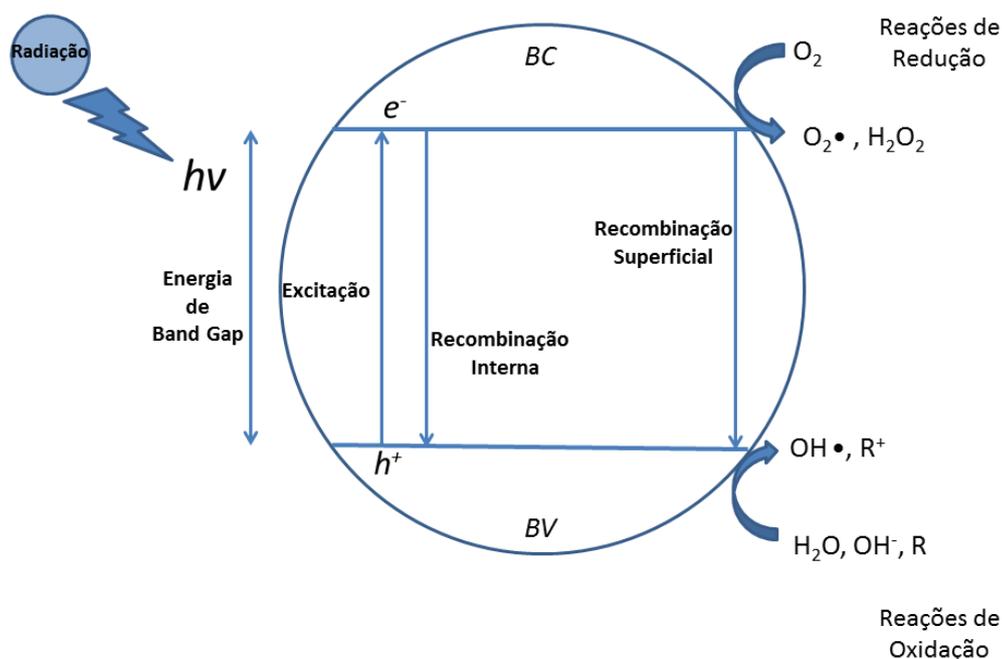


Figura 4 - Mecanismo simplificado de fotoativação para uma partícula semicondutora. Adaptado de Silva, 2013⁽⁵⁷⁾.

A lacuna (h^+) apresenta um potencial altamente oxidante, podendo reagir diretamente com moléculas orgânicas adsorvidas na superfície ou oxidá-las por via indireta,

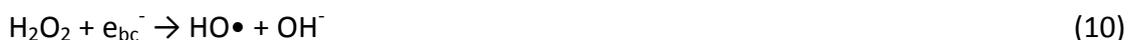
por meio de formação de radicais ⁽⁵⁸⁾. A reação 4 descreve o dióxido de titânio sendo irradiado, formando o par elétron-lacuna.



Após a formação do par cria-se zonas reativas, aceptoras e doadoras de elétrons, na superfície do semiconductor. Em geral, os elétrons reagem com oxigênio, enquanto as lacunas com a água, gerando HO• de acordo com a reação 5.



Os elétrons gerados na BC reagem e formam os superóxidos (O₂•), resultantes do processo fotoquímico, com origem na acepção de elétrons, e podem produzir quantidades adicionais de peróxido de hidrogênio que, conseqüentemente, resulta em mais radicais hidroxilas ou ainda, diretamente em reações de redução (reação 7)^{(59) (60)}.



Em alguns casos o sistema gera elementos, por meio de reações de oxirredução, que servirão como reagentes para reações subseqüentes, desencadeando reações em ciclo⁽⁶⁰⁾.

A utilização de TiO₂, apesar de proporcionar vantagens, também traz algumas desvantagens em relação ao processo, geralmente por apresentar elevada energia de band gap e alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas⁽⁶¹⁾. O aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂ pode ser alcançada por meio da diminuição do seu intervalo de banda proibida. Essa redução do gap pode ser alcançada com a utilização de dopantes, aniônicos e

catiônicos, que facilitam a separação das cargas. Outra vantagem de se adicionar heteroestruturas semicondutoras inclui a minimização da recombinação das cargas fotogeradas, por $e^-/h^{+(61) (62)}$.

Muitos elementos podem ser aplicados como dopantes na estrutura do TiO_2 , dentre eles: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Ir e Ni ⁽⁶³⁾. Um dos semicondutores que vem sendo empregado junto com o TiO_2 para o incremento da atividade fotocatalítica, passível de polarização, é o dióxido de rutênio (RuO_2) ⁽⁶⁴⁾.

3.7 Eletrooxidação

A eletrooxidação (EL) caracteriza-se pela aplicação de diferença de potencial ou densidade de corrente, entre ânodo e cátodo, em uma célula eletrolítica, criando-se assim um campo elétrico com fluxo eletrônico. A polarização dos eletrodos resulta em reações de redução no cátodo e oxidação no ânodo, proporcionando atividade química na interface eletrodo/solução. Este processo não resulta na formação de radicais $HO\bullet$, dependendo do material dos eletrodos. Com a utilização de materiais especiais, pode-se atingir potenciais de descarga da molécula de água sem que haja corrosão e perda de massa, então produzindo $HO\bullet$. Para isso, utiliza-se eletrodos metálicos revestidos de óxidos de metais semicondutores, ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®]), ou seja, que não apresentam corrosão nas condições de trabalho.

Os ADE[®] são constituídos de uma matriz metálica, o titânio é muito utilizado, revestido com óxidos fotoativos. O revestimento muitas vezes é óxido da própria matriz, em alguns casos impregnado com RuO_2 . A finalidade do dopante é incrementar as propriedades eletrocatalíticas seletivas e aumentar a estabilidade do material base, sendo considerado também um eletrocatalisador ativo para a reação de evolução de oxigênio, além de apresentar alta atividade, ser eletricamente inerte e ter equilíbrio nas condições de trabalho ⁽⁶⁴⁾.

A junção dos óxidos sobre a matriz de titânio metálico resulta em uma superfície mista, do tipo $Ti/Ti_{(1-x)}Ru_xO_2$, na qual x representa a proporção de RuO_2 . A composição com

70% de Ti não compromete a condutividade dos eletrodos, diminuindo gastos energéticos, além de resultar em alta resistência mecânica, elevada área superficial e longa vida útil. Estes óxidos apresentam distribuição homogênea, com grande área ativa. O emprego do RuO₂ resulta em aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂, alcançado por meio da redução do seu intervalo de banda proibida, bem como diminuindo a taxa de recombinação do par e⁻/h⁺, caso a posição relativa das bordas de BV e BC favoreçam o escoamento das cargas foto geradas ^(56; 57).

O sistema de oxidação proposto para os ADE[®], em meio aquoso, resulta em dois mecanismos: conversão e combustão eletroquímica.

Na conversão eletroquímica, os compostos orgânicos são principalmente transformados em estruturas mais simples, passíveis de degradação biológica.

Neste processo, admite-se que a superfície ativa do ânodo é constituída de óxido metálico (MO_x). Na primeira etapa, ocorre a formação de radical hidroxila adsorvido por meio da descarga de H₂O em meio ácido ou OH⁻ em meio básico, representado pela reação 11:



Em seguida, o radical hidroxila adsorvido pode reagir com o oxigênio presente no óxido metálico constituinte do revestimento anódico, resultando em um óxido superior:



Então, pode-se considerar que na superfície do ânodo estão presentes dois estados de oxigênio ativado, um fisicamente adsorvido (radicais hidroxilas, reação 11) e outro quimicamente adsorvido (oxigênio na estrutura do óxido metálico, MO_{x+1}, reação 12). Quando não existe matéria orgânica oxidável disponível, os dois tipos de oxigênio podem produzir oxigênio gasoso, com isso o óxido retorna ao estado fundamental (MO_x):





Quando existem compostos orgânicos oxidáveis (R), pode haver mineralização por meio da ação do radical hidroxila (HO•) ou reação com o oxigênio ativo quimicamente adsorvido (MO_{x+1}), resultando em produtos de oxidação seletivos, conforme reação 15 e 16, respectivamente:



Na combustão eletroquímica, os contaminantes são mineralizados, podendo ocorrer por duas rotas distintas: combustão direta, na qual o composto orgânico é convertido a CO₂ em uma única etapa, ou combustão indireta, que são conduzidas pela hidroxilação (reação 17) e a desidrogenação (reação 18) de estruturas orgânicas (R e R'H) com HO•.



O oxigênio pode reagir com o radical orgânico [•]R' resultando num radical hidropéroxido R'OO[•] (reação 19), o qual tem atividade para subtrair um hidrogênio de outro contaminante R''H (reação 20). Os radicais hidropéroxidos assim obtidos são relativamente instáveis e podem quebrar sua estrutura molecular para gerar outros intermediários. Estas reações de quebra continuam até a produção final de CO₂, água e íons inorgânicos^{(57)(65) (66)}.



3.8 Fotoeletrooxidação

Devido às vantagens destes métodos de degradação, principalmente de compostos persistentes, sistemas combinados vem sendo estudados. O processo de EL pode ser fotoassistido, desde que a superfície do ânodo tenha propriedades foto ativas e seja um

ADE[®], dando origem à Fotoeletrooxidação (FEO). Esta técnica resulta em efeitos complementares ou sinérgicos, entre eles é importante citar a diminuição na taxa de recombinação de cargas foto geradas, aumentando a capacidade de gerar espécies oxidantes, e com isso incrementar o potencial de degradação ⁽⁶⁷⁾.

A fotoeletrooxidação é caracterizada pela junção dos processos de fotólise direta, eletrooxidação e fotocatalise heterogênea em uma mesma célula eletrofotocatalítica. Cada processo contribui com suas características particulares, neste caso, a aplicação de um potencial ou densidade de corrente, juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta que ilumina a superfície semicondutora fotoativa do ânodo da célula eletroquímica, resultando em efeitos complementares ou sinérgicos ⁽⁶⁸⁾.

Então, com os mecanismos da EL, juntam-se as propriedades da FD e FH na qual o semicondutor pode ser utilizado como um fotoânodo e, na presença de um cátodo, pode ser polarizado, minimizando a recombinação do par e-/h+ e aumentando a eficiência fotocatalítica para oxidação de poluentes orgânicos ⁽⁶⁹⁾. Deste modo, o processo de fotocatalise heterogênea é eletroquimicamente assistido (FEO), por meio da aplicação de um potencial externo ⁽⁷⁰⁾. A polarização do eletrodo favorece as reações de oxidação na sua superfície, proporcionando gradiente de concentração, que promove a difusão da espécie em solução até a superfície do fotocatalisador, aumentando a eficiência da reação de oxidação ⁽⁷¹⁾. Neste ponto de vista, o emprego de processos combinados acarreta em vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos ou complementares ⁽⁶⁵⁾.

O processo de FEO apresenta vantagens em relação a outros tratamentos, principalmente por não ser necessária a utilização de produtos químicos, os únicos reagentes são elétrons e fótons, que desencadeiam as demais reações e espécies envolvidas nas reações.

Devido às vantagens, e principalmente à capacidade de degradar poluentes complexos, a FEO é muito estudada, sobre tudo no tratamento de compostos aromáticos refratários, organoclorados, efluente contendo surfactantes, fármacos, corantes da indústria têxtil, chorume de aterro sanitário e industrial, ^{(47) (65) (72) (73) (74)}.

Existem algumas divergências entre as teorias para definir com exatidão os mecanismos de degradação da FEO, abrindo margem para muita discussão, geralmente sobre a identificação da espécie iniciadora do processo, à região onde ocorre a oxidação, e às espécies intermediárias formadas. Entretanto a oxidação anódica pode ocorrer por troca direta entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo ou indiretamente pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo ⁽⁵⁷⁾.

Quando a eletrooxidação atinge potenciais nos quais a evolução de oxigênio ocorre paralelamente, a oxidação indireta parece ser a principal rota. A hipótese mais aceita atualmente para o mecanismo que desencadeiam as reações da FEO está representada na Figura 5.

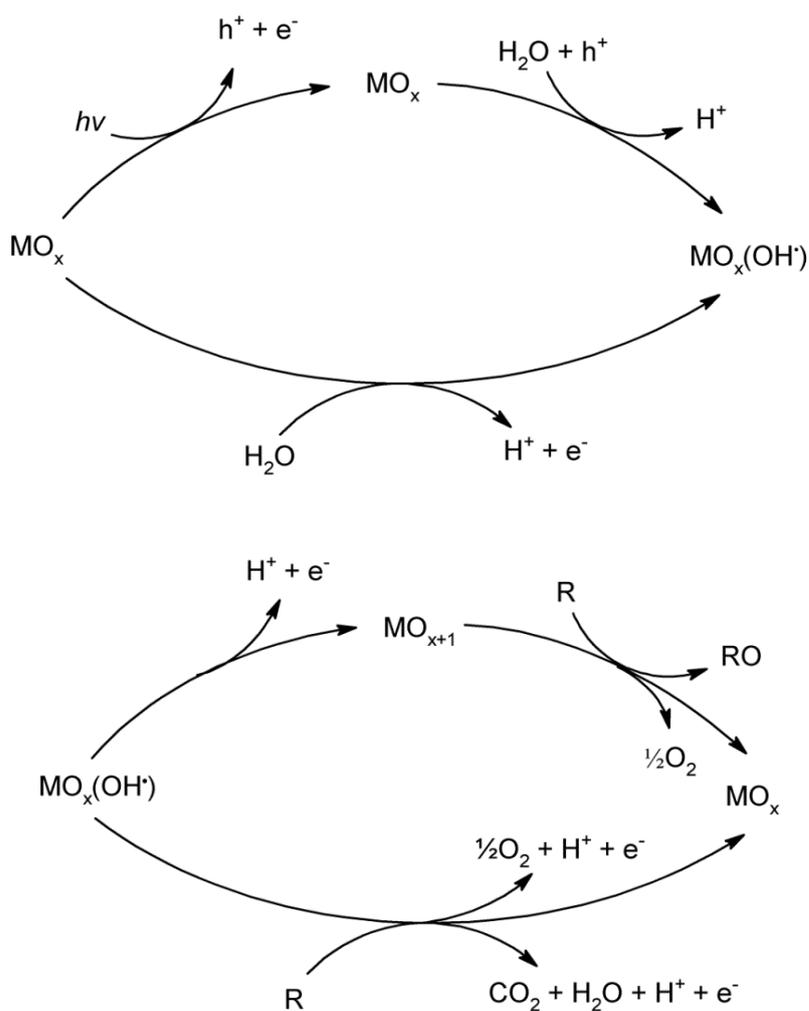


Figura 5 - Sistema reacional proposto para FEO. Adaptado de Scialdone, 2009 ⁽⁷⁵⁾.

Na eletrooxidação, a descarga das moléculas de água na superfície do ânodo formam HO• fisicamente adsorvidos, de acordo com a reação 21.



Juntamente com essa reação, a incidência de radiação sobre o óxido promove elétrons para a banda de condução, ocorrendo separação de cargas, formação do par elétron/lacuna, conforme reação 22.



A presença da lacuna (h^+) na superfície do semiconductor possibilita a descarga anódica da molécula da água, resultando na produção do radical HO•, reação 23.



Com isso, entende-se que o radical HO• pode ser formado de duas formas, após sua geração, as possíveis rotas de degradação são duas: oxidação direta ou gradativa.

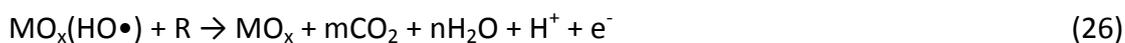
Na oxidação gradativa, o HO• reage com próprio óxido do semiconductor, resultando em óxido superior, reação 24.



Os óxidos superiores formados podem oxidar os compostos orgânicos, conforme reação 25:



Na oxidação direta, os compostos orgânicos reagem diretamente com os HO• adsorvidos na superfície do ânodo, reação 26.



As reações 25 e 26 competem com a evolução de oxigênio, que também ocorre na ausência de matéria orgânica oxidável, por isso o fluxo de massa no interior do reator é importante, já que os radicais hidroxila e óxidos superiores estão adsorvidos na superfície do ânodo e a molécula orgânica precisa entrar em contato para desencadear as reações ⁽⁵⁷⁾ ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁷⁶⁾ ⁽⁷⁷⁾.

3.9 Processos oxidativos avançados na degradação de CPE

O crescente surgimento de substâncias sintéticas em ambientes naturais vem aumentando, e com isso a preocupação com os possíveis efeitos no meio ambiente. Com isso, os POAs tem sido muito estudados principalmente pela capacidade de degradar estruturas orgânicas complexas, considerando os mecanismos de degradação, eficiência e subprodutos gerados ⁽⁷⁸⁾. Segundo o estudo de Zhang et. al ⁽⁷⁹⁾, nove tipos diferentes de CPE, inclusive retardantes de chama, demonstraram eficiente mineralização e degradação quando expostos a POAs.

Os fármacos e produtos de higiene pessoal são outros grandes grupos que tem aparecido frequentemente em ambientes naturais, o que faz necessário a aplicação de processos limpos para degradação destes contaminantes. POAs apresentaram eficácia na degradação de cafeína e fármacos de diversas classes, entre elas os grupos mais consumidos, antiinflamatórios e analgésicos ⁽⁸⁰⁾ ⁽⁸¹⁾.

Alguns pesquisadores também apresentam a degradação de produtos hormonais com emprego de POAs, nos quais é possível constatar resultado positivo na inativação dos efeitos disruptores hormonais em indivíduos bem como degradação e mineralização das estruturas orgânicas do poluente ⁽⁸²⁾ ⁽⁸³⁾.

Diversos estudos apresentam os POAs como alternativa para o tratamento de substâncias com preocupação emergente, independente da classe química. Deste modo a degradação de substâncias orgânicas halogenadas, como os RC, por transformações fotoquímicas tem se mostrado eficaz de acordo com estudos ⁽⁸⁴⁾ ⁽⁸⁵⁾.

Os RC são estruturas orgânicas estáveis, principalmente por terem a presença de halogênios na sua molécula. Por isso muitos pesquisadores avaliam a degradação dos RC em sistemas fotoquímicos, principalmente em diferentes condições. Os resultados apresentados são efetivos, viabilizando a aplicação de POAs neste tipo de CPE ⁽⁸⁶⁾ ⁽⁸⁷⁾.

Estas informações embasam a aplicação de POAs propostas neste trabalho, o qual avaliou-se a degradação, mineralização e toxicidade por processos fotoquímicos do retardante de chama TBF.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, foram realizados ensaios utilizando os processos de Fotólise Direta (FD), Fotocatálise Heterogênea (FH) e Fotoeletrooxidação (FEO) aplicadas a uma solução de trabalho contendo 2,4,6-Tribromofenol (TBF). Os processos foram avaliados independentemente, em triplicatas e o possível efeito sinérgico e complementar entre a FD e FH para com a FEO pode ser avaliado. As condições de ensaio foram iguais para os três processos, variando apenas a configuração que caracteriza cada um dos processos. O fluxograma das atividades realizadas está apresentado na Figura 6.

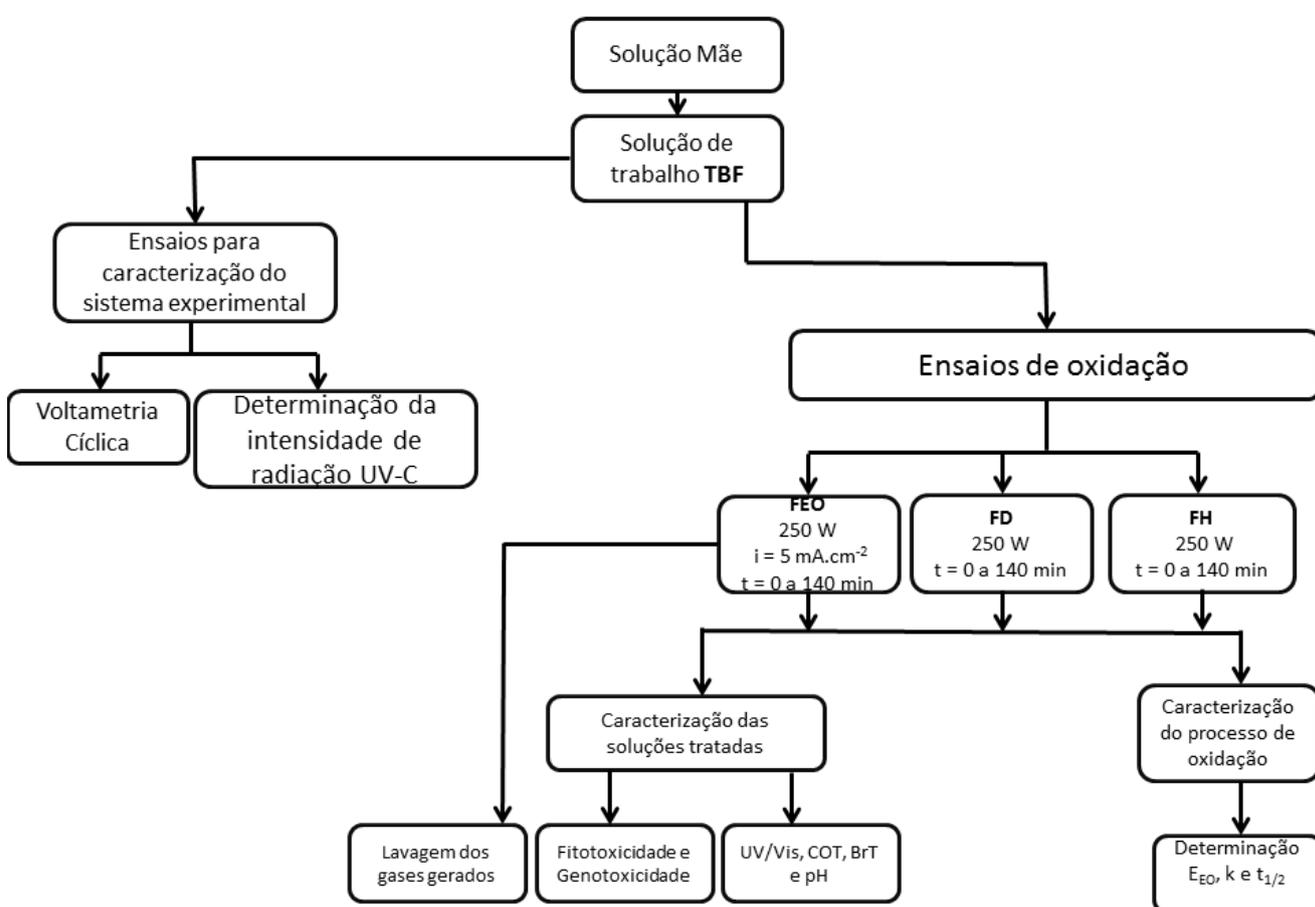


Figura 6 – Fluxograma demonstrando as etapas do trabalho

4.1 Solução de trabalho

Para o preparo das soluções, utilizou-se o reagente 2,4,6-Tribromofenol da (TBF) da Sigma Aldrich, com pureza de 99%. A solução mãe foi elaborada a partir da dissolução de 120 mg de TBF em 2 L de água destilada e deionizada, com o pH ajustado em 8 com uma solução de hidróxido de sódio 2 M. O ajuste de pH é necessário porque o TBF é mais solúvel neste pH.

A solução de trabalho foi preparada retirando-se uma alíquota de 420 mL da solução mãe, diluindo-a em água destilada e deionizada para um volume final de 5 L, tendo concentração final de 5 mg.L^{-1} . As concentrações de CPE encontradas em ambientes naturais são bem menores (ordem de μ e ng.L^{-1}). Entretanto, a concentração inicial de 5 mg.L^{-1} de TBF foi escolhida para favorecer a avaliação dos processos e compreensão dos mecanismos de degradação do TBF

Devido à baixa condutividade elétrica da solução, seria necessária uma tensão mais elevada para atingir a densidade de corrente desejada, o que resultaria em um maior consumo de energia. Para aumentar a condutividade elétrica da solução foi adicionado 1 g.L^{-1} de eletrólito de suporte à todas as soluções iniciais de trabalho. Para aumentar a condutividade elétrica, e a transferência de massa, diminuindo a energia consumida.

O sulfato de sódio (Na_2SO_4) foi escolhido como eletrólito de suporte, porque oferece altos níveis de ânions sulfato (SO_4^{2-}), o que aumenta a transferência de carga. Além disso, o SO_4^{2-} pode ser oxidado diretamente em radicais $(\text{SO}_4^-)^\bullet$ ou ânions peroxissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), que apresentam condições de se decompor, sob radiação, e atuar não só como eletrólito de suporte, mas também como agente oxidante, de acordo com as reações 27, 28 e 29 ⁽⁸⁸⁾. Entretanto os radicais $(\text{SO}_4^-)^\bullet$ possuem potencial eletroquímico de oxidação menor que os radicais HO^\bullet ⁽⁸⁹⁾. Os ânions sulfato podem ser oxidados de várias formas durante os processos, inclusive pelos radicais HO^\bullet , não os deixando disponíveis para reagir (reação 27).





4.2 Sistema experimental

O reator utilizado nos processos é de vidro borossilicato, anelar, encamisado, com capacidade de 2 L, acoplado a um banho ultratermostático para manter a temperatura em 25 °C, o sistema opera em batelada com recirculação. No caso da FEO, utiliza-se uma fonte para aplicar a diferença de potencial entre os eletrodos. A Figura 7 apresenta a foto do reator com seus respectivos dispositivos.

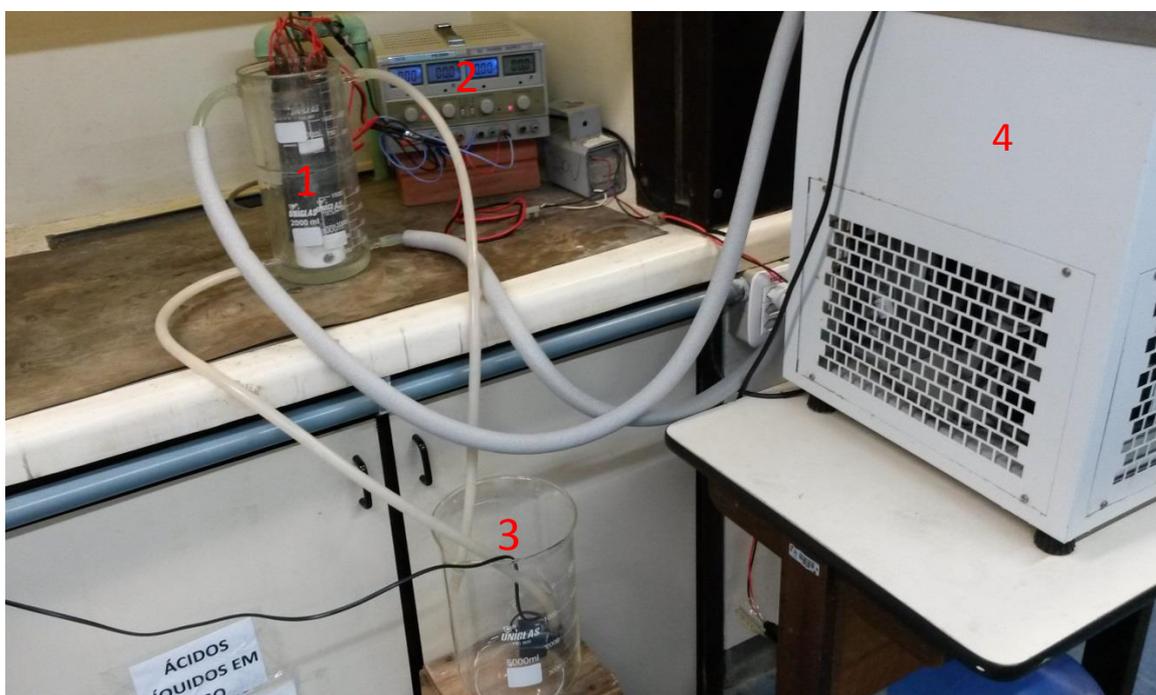


Figura 7 - Foto do sistema proposto, com reator (1), fonte de corrente (2), reservatório de efluente (3) e banho ultratermostático (4).

Para o tratamento de FD preparou-se o reator apresentado na Figura 8A, os processos de FEO e FH foram conduzidos conforme reator apresentado na Figura 8B. O cátodo utilizado é composto por Ti/TiO₂ com área superficial geométrica de 118 cm² (Fig. 9A) e o ânodo é do tipo ADE[®] composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ com área superficial geométrica de 475,2 cm² (Fig. 9B). Esses foram colocados de forma concêntrica em torno da lâmpada,

permanecendo sob a incidência de radiação UV, com geometria de irradiação negativa, ou seja, a porção irradiada está interagindo com o cátodo ⁽⁵⁷⁾. Os eletrodos foram limpos depois de cada experimento com uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 25% v/v) diluída com água destilada e deionizada. O volume restante de 3 L era acondicionado em um recipiente, não exposto à radiação UV. Com o auxílio de uma bomba, o reator era alimentado com a solução de trabalho com uma vazão de aproximadamente 1,3 L.min⁻¹.

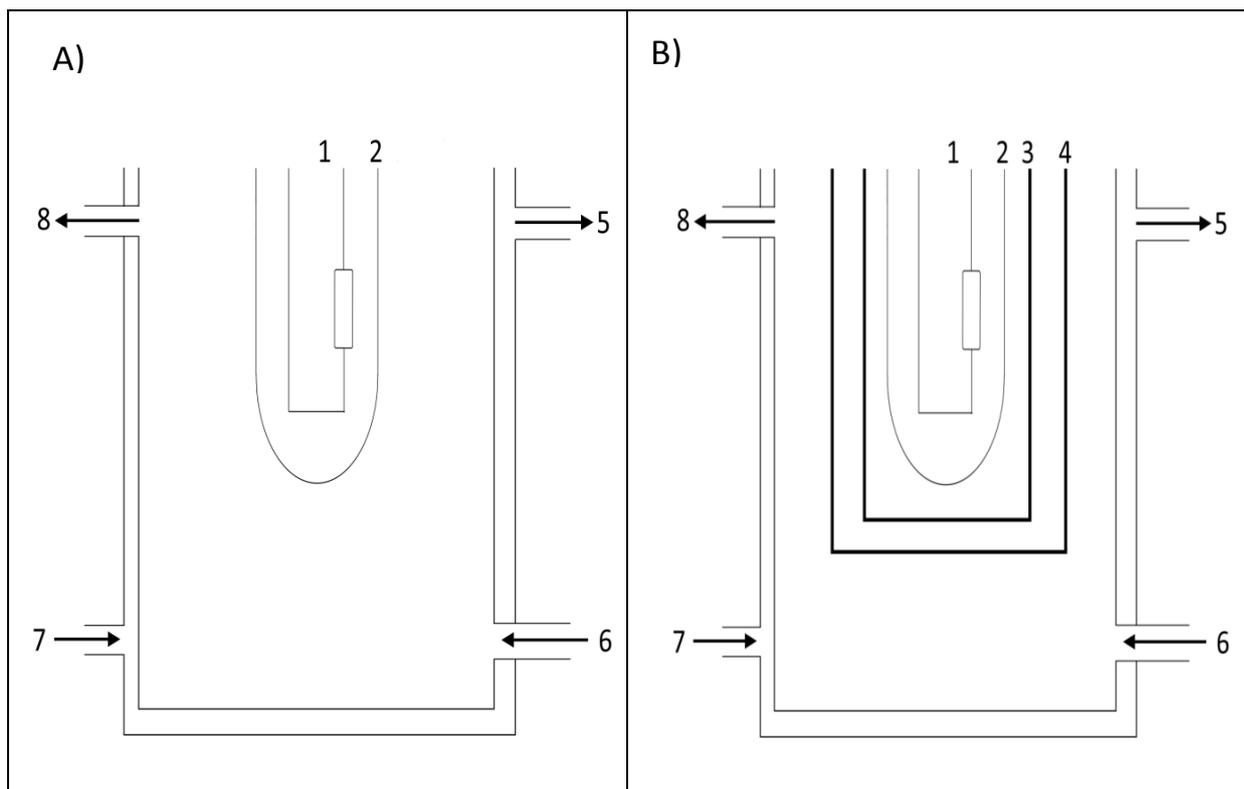


Figura 8 - Reator para o processo de FD (A) e para os processos de FEO e FH (B), onde 1 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 2 é o bulbo de quartzo, 3 é o cátodo de Ti/TiO₂, 4 é o ânodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, 5 a saída do fluido de arrefecimento, 6 é a entrada de efluente, 7 a entrada de fluido de arrefecimento e 8 é a saída de efluente.

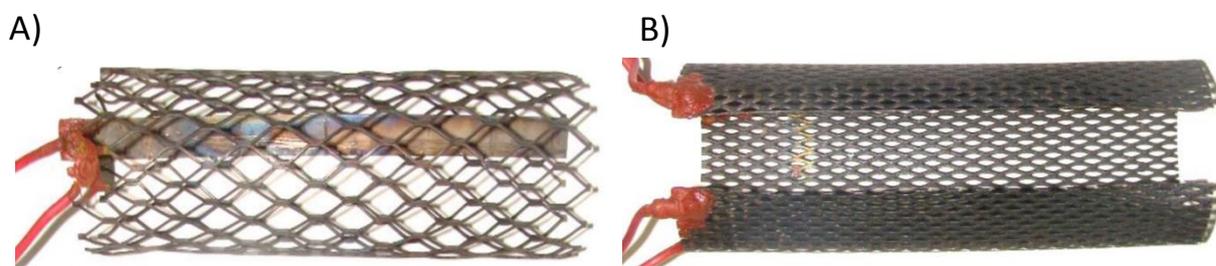


Figura 9 - Cátodo de Ti/TiO₂ com área superficial geométrica de 118 cm² (A). Ânodo do tipo ADE® composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ com área superficial geométrica de 475,2 cm² (B).

Como fonte de radiação UV, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 250 W (Fig. 10 A) e seu respectivo reator, sem o bulbo de vidro e acoplada a um tubo de quartzo (Fig. 10 B), afim de transmitir toda radiação possível para o meio reacional. A radiação UV é um parâmetro importante para os processos fotoassistidos, porque desencadeia as reações fotolíticas e fotocatalíticas. A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de $\lambda = 40$ a 400 nm, podendo ser dividida em ⁽⁹⁰⁾:

- UV vácuo – 40 a 200 nm;
- UV C – 200 a 280 nm;
- UV B – 280 a 315 nm;
- UV A – 315 a 400 nm.



Figura 10 - Lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (A) e bulbo de quartzo (B).

Existem muitas fontes de radiação que podem ser empregadas, porém as lâmpadas de vapor de mercúrio são muito utilizadas por terem baixo custo, facilidade de

funcionamento, boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e boa eficiência espectral.

O espectro de emissão depende da pressão dos gases no bulbo interno, assim, essa sendo de alta pressão apresenta um espectro de emissão caracterizado por cobrir toda a região UV⁽⁹⁰⁾.

4.3 Radiação UV

A caracterização do espectro de emissão da lâmpada de 250 W foi realizada utilizando um espectrômetro *Princeton Acton Spectra Pro 2300*, com auxílio de uma fotomultiplicadora.

Na Figura 11 é possível observar o espectro de emissão da fonte de radiação com picos de emissão no comprimento de onda de 254 nm, na região do UV C, um pico mais intenso em 365 nm e outro em 385 nm, ambos na região do UV A. Também é constata-se que existe emissão de fótons em qualquer comprimento de onda verificado (190 – 400 nm) na região do UV.

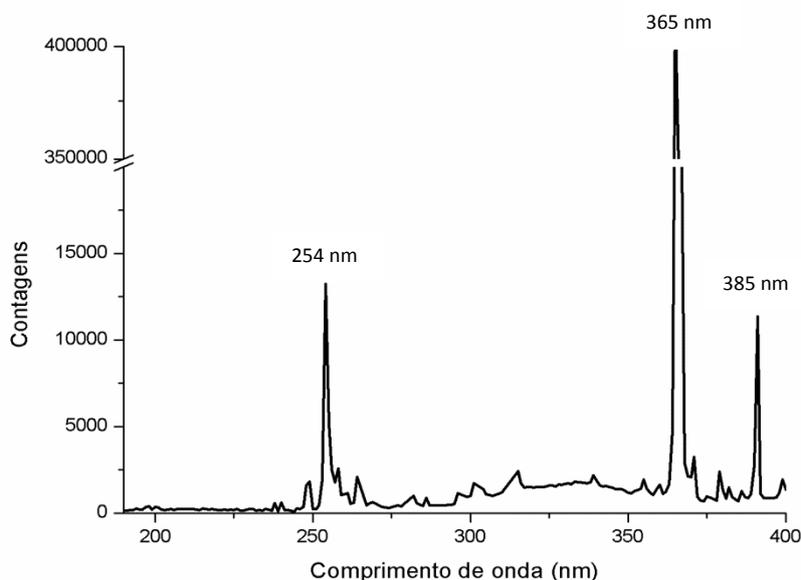


Figura 11 - Intensidade de bandas de emissão para lâmpadas de 250 W de vapor de mercúrio de alta pressão.

Nos processos fotomediados as fontes de radiação podem ser colocadas no eixo central do reator, com os eletrodos/catalisadores dispostos de forma concêntrica, ao entorno da lâmpada, o que proporciona a irradiação negativa, favorecendo a máxima irradiação da superfície catalítica. Desta forma, também é possível irradiar a face do ânodo que está interagindo com o cátodo (no caso da FEO), sendo este o modo em que se tem maior eficiência de irradiação UV, emitida pela fonte externa, sobre o material fotoativo ⁽⁹¹⁾. A disposição da fonte de radiação e eletrodos/catalisadores é observada na Figura 12 e 13.

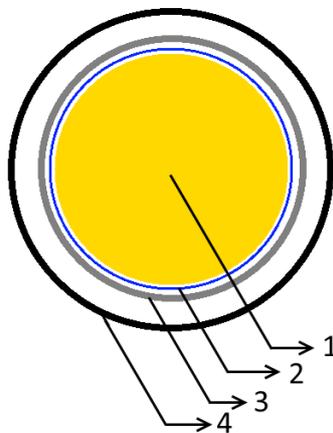


Figura 12 - Vista superior do reator, no qual 1 é a lâmpada, 2 o bulbo de quartzo, 3 é o cátodo e 4 indica o ânodo.

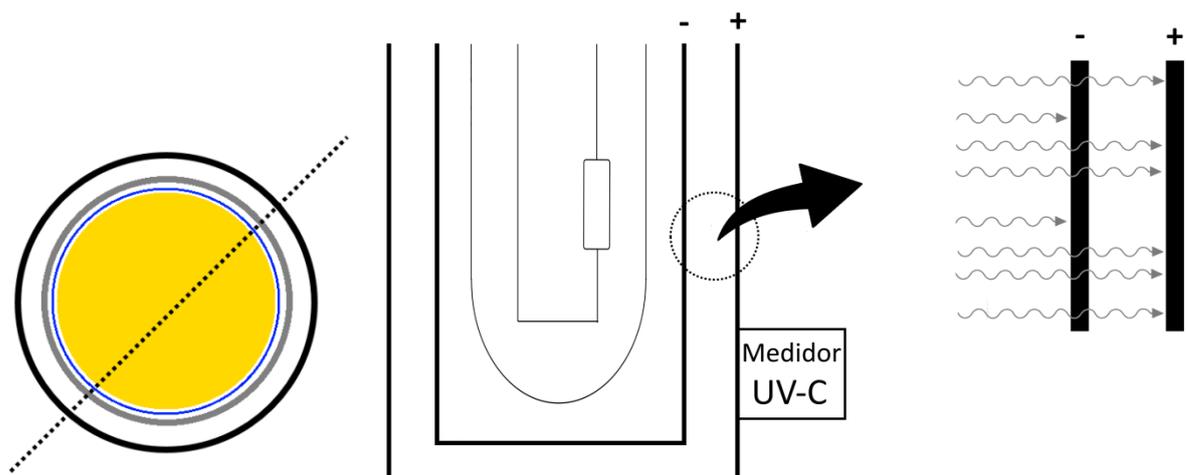


Figura 13 - Esboço com vista superior e corte do reator, indicando a irradiação negativa no ânodo e o medidor UV C.

A intensidade da radiação ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) UV-C proporcionada pela lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 250 W, sobre o eletrodo/catalisador, foi medida utilizando o aparelho *UV light meter*, da *Instrutherm MRUR-203* conforme Figura 13.

Com isso, determinou-se o tempo de exposição à radiação UV-C, conforme equação (92):

$$t_e = \frac{t_t \times V_u}{V_t} \quad (\text{I})$$

Onde t_e é o tempo de irradiação em minutos; t_t é o tempo total do experimento; V_u é o volume útil do reator; V_t é o volume total de efluente a ser tratado.

Com o tempo de exposição é possível calcular a Fluência de radiação UV-C à qual o efluente é submetido, por meio da equação:

$$F = I \times t_e \quad (\text{II})$$

Onde F é a Fluência de radiação UV; I é a intensidade de radiação UV-C em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.4 Voltametria Cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica (VC) foram realizados com uma solução contendo $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do retardante de chama TBF com e sem o eletrólito de suporte Na_2SO_4 . O eletrodo de trabalho foi do tipo ADE® composto por $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com área de $1,5 \text{ cm}^2$, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado com KCl . Os experimentos voltamétricos foram realizados entre os potenciais de 0 a 1,4 V vs. Ag/AgCl iniciando e terminando em 0 V, com capilar de Luigi e velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, conforme estudo de Silva, 2013⁽⁵⁷⁾. O potenciostato utilizado foi um *Autolab PGSTAT 302*.

4.5 Ensaios de Oxidação

Para realização dos ensaios oxidativos realizou-se os processos de Fotoeletrooxidação (FEO), Fotocatálise Heterogênea (FH) e Fotólise Direta (FD), com suas respectivas condições

que caracterizam cada processo conforme exibido na Tabela 3. Os parâmetros para conduzir os ensaios foram propostos com base nos estudos realizados por Silva, 2013 ⁽⁵⁷⁾.

Tabela 3 – Processos oxidativos e oxidativos avançados com suas respectivas configurações.

Processo	Eletrodo/Catalisador	i (mA.cm ⁻²)	Fonte de Radiação (W)	Tempo (min)
FEO	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	5	250	0, 2, 5, 10, 20, 40, 80, e 140
FH	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	-	250	0, 2, 5, 10, 20, 40, 80, e 140
FD	-	-	250	0, 2, 5, 10, 20, 40, 80, e 140

4.6 Caracterização das soluções

As amostras foram coletadas antes e depois do tratamento por diferentes processos oxidativos (POs) e oxidativos avançados (POAs) e caracterizadas por espectroscopia de UV/Visível, pH, carbono orgânico total (COT), brometo total (BrT), Fitotoxicidade e Genotoxicidade. Os gases gerados no processo de FEO foram lavados e analisou-se a água utilizada no lavador, afim de avaliar possível emissão de gás bromo, porque este gás é tóxico.

4.6.1 UV/Visível

As análises por espectroscopia de UV/visível foram realizadas utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm, e os espectros obtidos entre os comprimentos de onda 190-300 nm, em um espectrofotômetro *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd*. Com base nos resultados de UV/visível a eficiência de degradação ($Ed\%$) pode ser calculada em relação aos valores de absorbância, conforme a equação ⁽⁹³⁾:

$$Ed_{\%} = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100 \quad (III)$$

Onde $Ed_{\%}$ é a porcentagem da eficiência de degradação, Abs_i é a absorbância inicial e Abs_f é a absorbância final.

4.6.2 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando um *pHmetro DM-22 Digimed* previamente calibrado com soluções de calibração (tampões de pH 11,0, 7,0 e 4,0).

4.6.3 Carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pelo método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC) em aparelho *TOC-L CPH Shimadzu*. O NPOC representa o carbono orgânico não purgável e refere-se a átomos de carbono orgânico que estão presentes em uma amostra sob a forma não volátil.

4.6.4 Cromatografia iônica

A cromatografia iônica (CI) foi realizada para detecção de ânion brometo (Br^-), o equipamento utilizado foi *Dionex ICS-3000 DC*, coluna *IonPac® AS23 2x250 mm*, eluente composto por 4,5 mM de Na_2CO_3 + 0,8 mM de $NaHCO_3$ e limite de detecção de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, o sinal foi obtido com detector de condutividade elétrica.

4.6.5 Ensaios de toxicidade

Os processos oxidativos e oxidativos avançados são métodos que tem como aspecto negativo a possível formação de compostos intermediários de reação e/ou subprodutos tóxicos, sendo que estes, em alguns casos, podem apresentar maior toxicidade que o contaminante precursor. Então, após os ensaios de FD, FH e FEO foram realizados ensaios de fitotoxicidade aguda nas amostras Inicial, 10 e 140 min. Também foi ensaiada a água destilada e deionizada com eletrólito suporte na mesma concentração utilizada nos ensaios.

Sementes de alface (*Lactuca sativa*) e bulbos de cebola (*Allium cepa*) foram utilizadas como organismo-teste para avaliar a fitotoxicidade e genotoxicidade. Os ensaios foram baseados no *Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests* (ASTM) ⁽⁹⁴⁾ e

Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guideline 208 (OECD) ⁽⁹⁵⁾. Para as análises estatísticas utilizou-se o *software* PAST® (v.3.12), análise de variância (ANOVA), post hoc Tuckey, considerando significância ($p < 0,05$).

4.7 Determinação da cinética de reação

Com a determinação do COT em diferentes tempos de tratamento a cinética da reação de mineralização de TBF pode ser calculada pela equação de *Langmuir-Hinshelwood* (LH) ⁽⁹⁶⁾. Estudos demonstram que a degradação de alguns compostos orgânicos obedecem à cinética de primeira ordem para sistemas em recirculação e com baixas concentrações de substrato ($< 100 \text{ mg.L}^{-1}$) ^{(97) (98)}. Sendo assim, tem-se que:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t_e \quad (\text{IV})$$

Onde k é a constante, C_0 é o COT da amostra inicial, C é o COT da amostra final e t_e é o tempo de exposição.

Com a determinação da cinética de mineralização do TBF, é possível calcular o tempo de meia vida do TBF presente na solução. A meia vida de uma substância reagente é o tempo necessário para que metade da quantidade original presente reaja. Ao final de uma meia vida, apenas meia parcela dos átomos ou moléculas originais permanecem. A meia vida está relacionada com a constante da velocidade, para uma reação de primeira ordem, de acordo com a expressão ⁽⁹⁹⁾:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (\text{V})$$

4.8 Avaliação do consumo energético

Com a cinética estabelecida, é possível calcular a energia elétrica consumida (E_{EO}) por cada processo para mineralizar o contaminante contido em um determinado volume de efluente. ⁽¹⁰⁰⁾.

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t_e \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad (VI)$$

Onde P é a potência (kW); V é o volume tratado (L).

4.9 Lavador de gases

Para identificar uma possível emissão de gás bromo durante o ensaio de FEO, preparou-se um lavador de gases, conforme demonstrado na Figura 14. O dispositivo é constituído por uma bomba a vácuo que realiza a sucção dos gases provenientes das reações e posteriormente os borbulha, com auxílio de difusor, em um recipiente contendo 200 mL de água destilada e deionizada em pH 11 para aumentar a solubilidade do Br^- , ajustado com uma solução de hidróxido de sódio a 2 M. As amostras foram coletadas conforme os tempos de amostragem, e em seguida analisadas por cromatografia iônica.

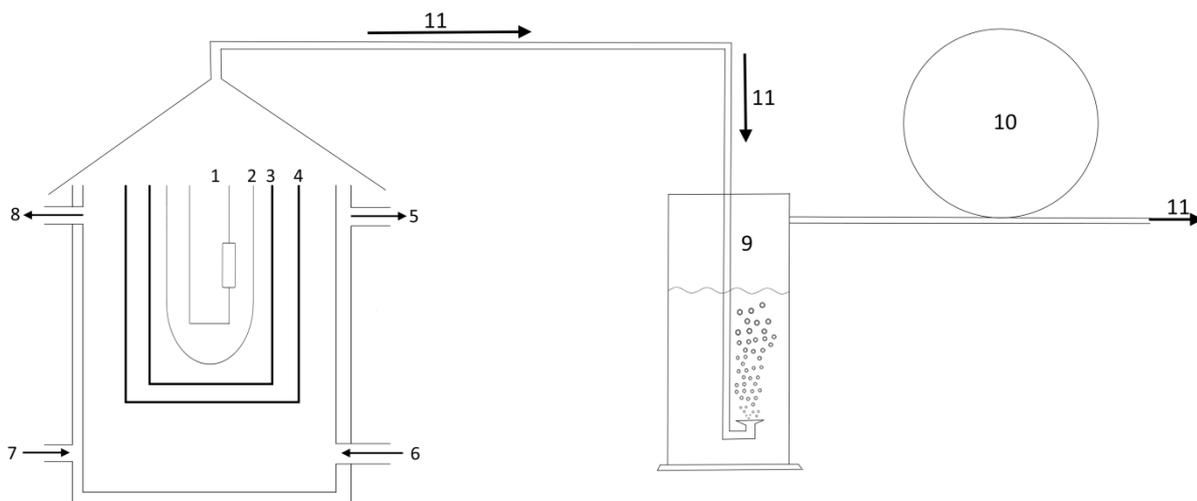


Figura 14 - onde 1 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 2 é o bulbo de quartzo, 3 é o cátodo de Ti/TiO_2 , 4 é o ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, 5 a saída do fluido de arrefecimento, 6 é a entrada de efluente, 7 a entrada de fluido de arrefecimento, 8 é a saída de efluente, 9 é o borbulhador, 10 representa a bomba a vácuo e 11 o fluxo dos gases.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os dados coletados ao longo dos ensaios, discutindo os resultados e correlacionando-os com estudos já realizados, afim de compreender o comportamento do TBF para os ensaios propostos.

Em sistema oxidativos a conversão de carbono orgânico em inorgânico é o principal objetivo, entretanto na maioria dos casos não é possível mineralizar completamente as moléculas orgânicas, o que significa a formação de produtos de degradação, estes produtos são aceitos quando apresentam comportamento inócuo.

5.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é um método útil para verificar os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução, por meio de respostas de corrente em função do potencial aplicado em um eletrodo, em determinada solução. A medição da corrente, que resulta quando o potencial é variado, pode fornecer percepções sobre as reações que ocorrem na superfície do eletrodo ou processos de transferência de carga proveniente das espécies em solução ⁽⁵⁷⁾.

Na Figura 15 está apresentado o voltamograma obtido no ensaio, não foram observados picos anódicos ou catódicos que representam a eletroatividade do TBF com a superfície do eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ nos potenciais varridos. A atividade demonstrada no voltamograma é referente ao eletrólito de suporte, representando a oxidação dos ânions sulfato, com posterior redução.

Potenciais acima de 1,3 V podem causar dificuldades relativas à competição com a reação de evolução de oxigênio, apesar de vários compostos orgânicos possuírem potencial de oxidação nesta região, o que leva à diminuição de eficiência da degradação eletroquímica por transferência direta de elétrons ⁽¹⁰¹⁾. No trabalho de Aquino Neto e De Andrade ⁽¹⁰²⁾, o herbicida glifosato também não apresentou eletroatividade na superfície do eletrodo de $Ti/Ru_{0,3}Pb_{0,7}O_2$.

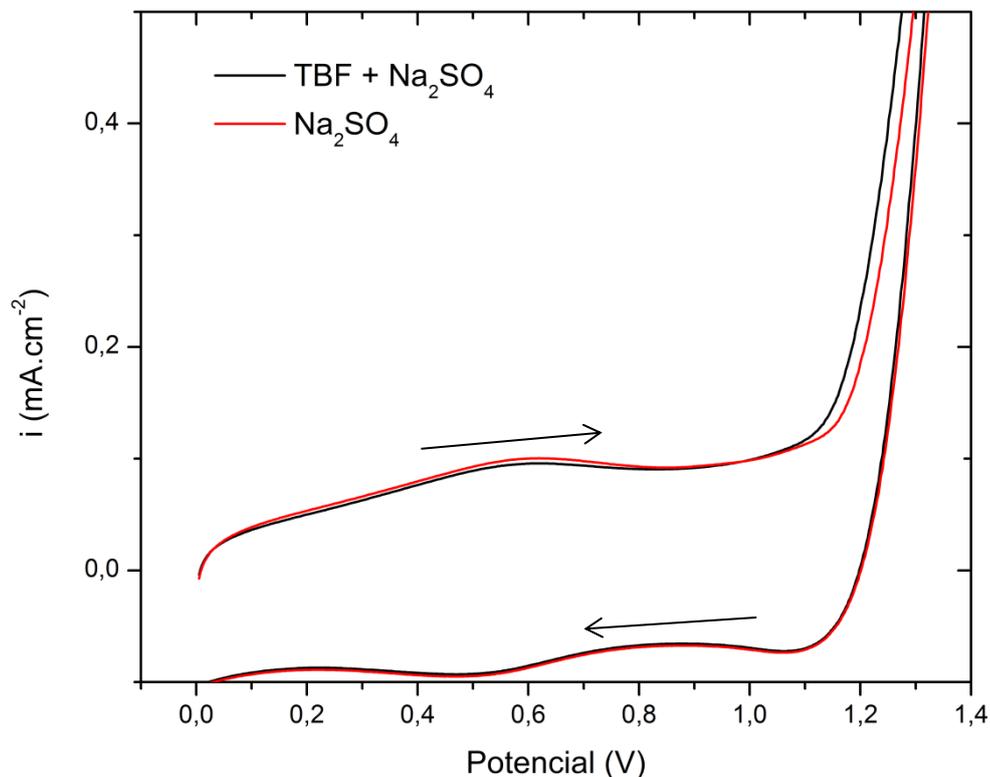


Figura 15 - Perfil voltamétrico do ADE® Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em solução de TBF 8 mg.L⁻¹ + Na₂SO₄ 1 g.L⁻¹ e Na₂SO₄ 1 g L⁻¹. Vs Ag/ACI v = 50 mV.s⁻¹

Em função dos resultados obtidos com a VC, verifica-se que nos potenciais varridos e nesta velocidade, o TBF não apresenta troca direta de elétrons com o eletrodo de trabalho, por este motivo a eletrooxidação não deverá ser eficiente, em relação aos demais processos, na degradação do contaminante. Apesar de haver a geração de radicais oxidantes, como o HO•, este processo não foi realizado.

5.2 Radiação em processos fotomediados

As características de emissão, geometria da fonte luminosa, intensidade de radiação e fluência de radiação são parâmetros muito importantes em processos fotomediados. Neste trabalho foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão, que

apresentam um espectro de emissão caracterizado por cobrir toda a região do espectro UV (UV-A, UV-B e UV-C) com picos em 254 nm e 365 nm, o que acaba por favorecer tanto a absorção dos compostos orgânicos por fotólise direta (banda de emissão na região UV-C 254 nm), quanto a excitação do semicondutor (banda de emissão na região UV-A 365 nm).

O formato do reator favorece a irradiação negativa, proporcionando absorção da radiação UV pelo sistema reacional contido no volume do reator cilíndrico, produzindo maior aproveitamento da radiação UV emitida pela fonte de radiação UV, pois a intensidade de radiação que chega à superfície do ânodo/catalisador diminui com o aumento do raio do reator. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das medidas da intensidade de radiação UV-C sobre a superfície do ânodo/catalisador.

Tabela 4 - Medidas de intensidade de radiação UV-C sobre o ânodo/catalisador.

Lâmpada (W)	Condição líquida	Radiação UV-C ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
250	Água + Na_2SO_4	8,94
	Água + Na_2SO_4 + TBF	7,81

Com os dados obtidos pode-se constatar que a solução inicial contendo o retardante de chama TBF diminuiu a incidência de radiação UV-C sobre o ânodo/catalisador, porque absorve $1,13 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Isso significa que o TBF sofre fototransformação direta, no entanto a FH é favorecida porque $7,81 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ chegam até a superfície do ânodo/catalisador fazendo parte dos processos de reação de degradação catalítica do TBF.

Empregando-se a equação I (pág. 45) é possível calcular o tempo de exposição dos processos fotomediados, o qual foi de 56 minutos. Com o tempo de exposição e com a utilização da equação II (pág. 45) foi calculada a Fluência (F) UV-C, que indica a quantidade de energia irradiada que flui através do efluente para o meio reacional, atingindo e excitando o catalisador, bem como, participando da fototransformação direta. O valor obtido foi de $30 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Quanto mais energia flui para o seio da solução significa maior atividade catalítica e capacidade de fototransformar os contaminantes.

5.3 Caracterização por UV/Vis

As amostras iniciais e tratadas pelos processos de FD, FH e FEO foram caracterizadas por espectroscopia de UV/Visível. Essa técnica pode ser aplicada a sistemas conjugados, onde a absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível é dependente da estrutura eletrônica molecular das amostras⁽¹⁰³⁾.

O espectro da amostra inicial e as tratadas pelos processos de FD, FH e FEO ao tempo final de 140 min estão demonstradas na Figura 16. No espectro das soluções iniciais de todos os experimentos, observa-se três picos na região entre 190 - 350 nm, com absorção em 315, 245 e 211 nm referentes ao TBF. Para concentrações abaixo de 10 mg.L^{-1} deve-se utilizar o pico apresentado em 211 nm, embora esta banda possa sofrer interferência de subprodutos que absorverem nesta região, é a mais indicada nesta situação por apresentar maior absorbância⁽¹⁰⁴⁾.

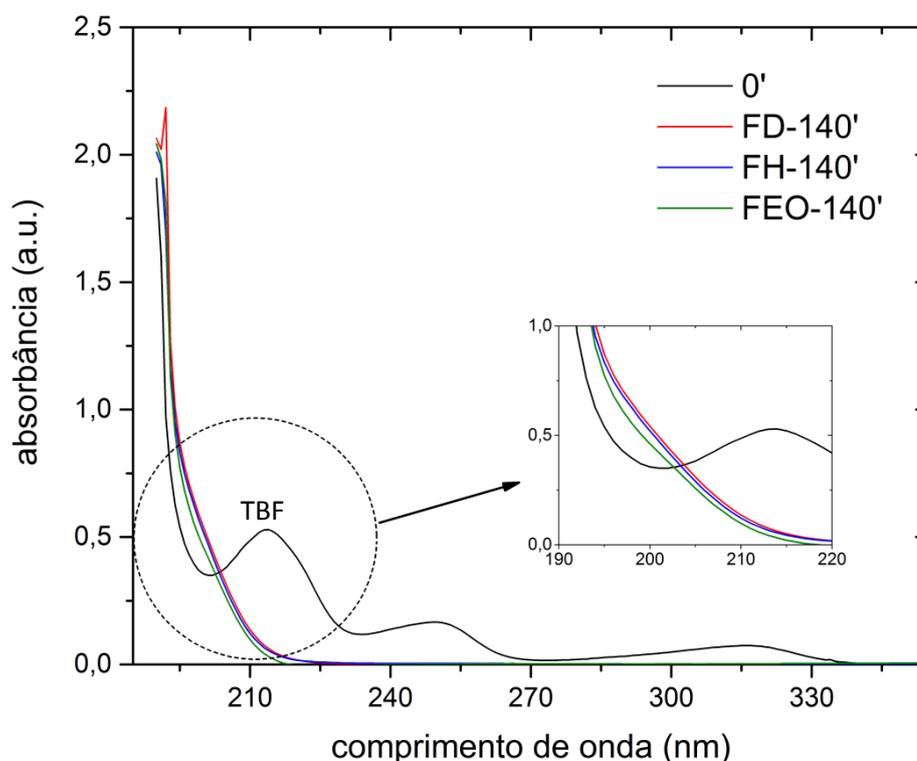


Figura 16 - Comparação referente à absorbância das amostras finais de cada tratamento.

Na Figura 16 observa-se que após 140 minutos de tratamento as bandas correspondentes ao TBF desaparecem, em todas as configurações. Não há diferença visual na remoção das bandas para FD, FH e FEO, no entanto, utilizando a equação III (pág. 46) a eficiência de degradação foi calculada mostrando que a FEO (84 %) apresentou eficiência de degradação semelhante à FH (83 %), a FD (77,5 %) não foi tão eficiente, ou seja, o catalisador é importante para estes processos e contaminante.

Na Figura 17A é apresentada o espectro UV/Vis em todos os tempos de tratamento para o processo de FD. É possível visualizar a atenuação das bandas em 2 min de tratamento, demonstrando a fotosensibilidade do TBF. Ao comparar o segundo minuto de todos os tratamentos, percebe-se maior eficiência no processo de FD, fato que pode ser atribuído à maior penetração da radiação no seio da solução, pois não há emprego de eletrodos e/ou catalisador. A degradação é mais dependente da radiação nos primeiros instantes. Em seguida, com 20 min de ensaio praticamente não se percebe mais distinção entre os demais tratamentos até 140 min, possivelmente a concentração de TBF cai consideravelmente ao ponto de não haver mais absorção característica.

Já na Figura 17B é apresentado o espectrograma para o processo de FH. O comportamento é distinto em relação à FD nos minutos iniciais, após este período, a degradação do contaminante demonstra ser equivalente para ambos processos. Portanto, é possível dizer que a presença de catalisador não aumenta a remoção das bandas de absorção no período inicial, porém ao final do tratamento resulta em maior eficiência de degradação.

A Figura 17C exibe o espectro das amostras tratadas pela FEO, a qual demonstra remoção das bandas de forma semelhante à FH, inclusive nos primeiros minutos de tratamento. A presença do catalisador juntamente com aplicação de potencial entre o ânodo e cátodo não incrementou a redução nas bandas de absorção nos tempos iniciais, ao final do teste a degradação do poluente por meio da FEO e FH foi similar. O ensaio de VC já havia demonstrado que a degradação eletroquímica não seria eficiente neste caso, o que reforça a semelhança na degradação.

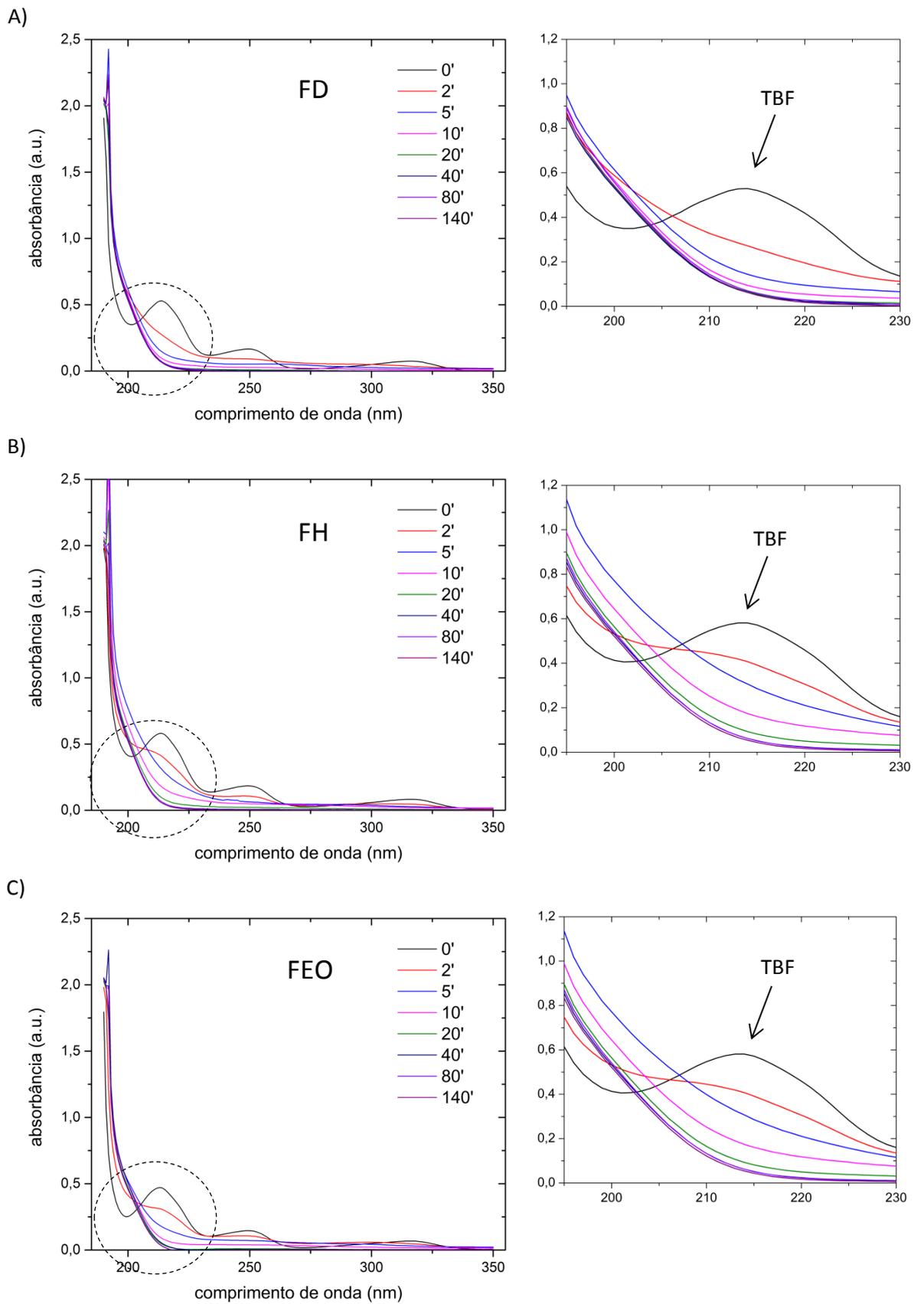


Figura 17 - Espectro UV/Vis das amostras submetidas aos processos de FD (A), FH (B) e FEO (C).

Todos os tratamentos aplicados resultaram em semelhantes remoção das bandas de absorção para o TBF, mostrando a susceptibilidade do poluente à este tipo de processos. As ligações entre o bromo e o anel aromático são primeiramente rompidas, descaracterizando a estrutura do TBF frente à sua absorção característica ⁽¹⁰⁵⁾.

Considerando-se os espectrogramas após o início dos testes, observa-se um aumento das bandas de absorção nos menores comprimentos de onda, o que mostra a possível remanescência de estruturas orgânicas, com grupos funcionais como carbonila ($=C=O$ $\lambda_{\text{máx}}$ 195 nm), carboxila ($-\text{COOH}$ $\lambda_{\text{máx}}$ 200 – 210 nm), éster ($-\text{COOR}$ $\lambda_{\text{máx}}$ 205 nm), aldeído ($-\text{CHO}$ $\lambda_{\text{máx}}$ 210 nm) e inorgânicas com o brometo (Br^- $\lambda_{\text{máx}}$ 208 nm) ⁽¹⁰³⁾. Posterior à remoção do bromo, a possível estrutura resultante é o fenol ($\lambda_{\text{máx}}$ 270 nm), que pode seguir a decomposição sugerida por Xavier, 2012 ⁽⁶⁵⁾ resultando principalmente em ácidos orgânicos.

5.4 Caracterização por carbono orgânico total

O Carbono orgânico total (COT) é um parâmetro muito importante em análises de água e efluentes, o qual mensura a massa de carbono orgânico por unidade de volume de líquido. O carbono orgânico é representado por ligações entre átomos de carbono, este tipo de ligação está presente e constitui a maioria dos CPE, por isso utiliza-se o COT para avaliar a mineralização em processos oxidativos. A redução do COT representa a mineralização do composto orgânico, ou seja, a parcela que foi oxidada a CO_2 , água e íon inorgânicos. Porém, raramente os POAs conseguem atingir a mineralização completa, o que significa a remanescência de produtos de degradação.

Na Figura 18 é possível observar o comportamento da mineralização do TBF em cada processo. A FD exhibe remoção de COT de forma mais intensa nos primeiros 40 min, tendendo a estabilizar no decorrer do tempo, entretanto, ao final de 140 min a mineralização alcançada foi de aproximadamente 48 %.

Os dados de mineralização para os ensaios de FH (Fig. 18) também apresentam redução mais acentuada do COT até os primeiros 40 min, após esse período a mineralização

ocorre de forma mais lenta. O comportamento é semelhante ao apresentado pela FD, porém com eficiência superior, ao final dos 140 min a mineralização atingida foi cerca de 54%.

Os ensaios de FEO mostraram que a conversão do TBF em CO_2 , água e íons inorgânicos (Fig. 18) apresenta maior intensidade nos primeiros 80 min, sendo o comportamento semelhante à FH até 40 min. Com o passar do tempo a mineralização tende a estabilizar de forma similar à FD e FH. No processo de FEO obteve-se o maior percentual de mineralização ao final dos 140 min, aproximadamente 62 %.

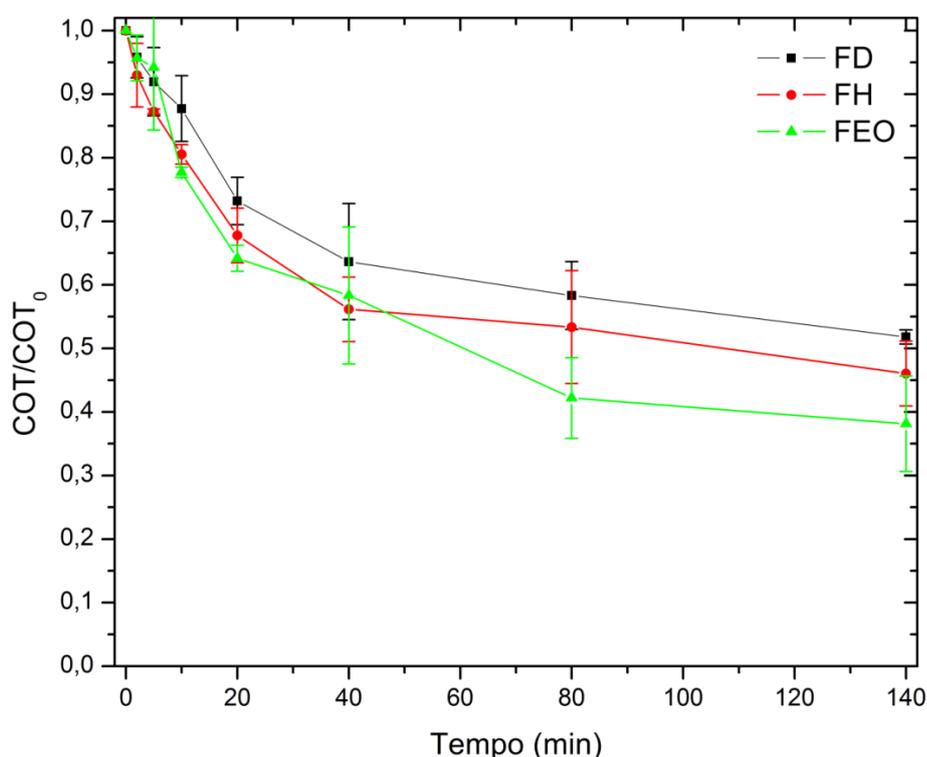


Figura 18 - Comparação dos tratamentos de FEO, FH e FD na remoção do COT.

Na Tabela 5 está mostrada a comparação entre a degradação e a mineralização ao final de 140 min de ensaio. É possível observar um comportamento similar entre os tratamentos em termos de degradação, o que reforça a susceptibilidade do TBF à radiação UV, entretanto a degradação não resulta em semelhante mineralização. O processo de FD

resultou na menor degradação e mineralização em relação aos demais processos, porém com diferença menor na degradação.

A semelhança no comportamento da degradação para os processos de FH e FEO, com diferente mineralização pode ser explicado por existir moléculas orgânicas que não são detectadas no comprimento de onda utilizado na identificação do TBF, ou em concentrações muito baixas ao ponto de não serem detectadas na espectroscopia, fazendo com que não apareçam bandas no espectro analisado, porém gerem COT.

Com os dados da Tabela 5 também é possível inferir que, mesmo sem ter eletroatividade, o TBF foi mais mineralizado pelo processo de FEO, visto que a diferença de potencial evita a recombinação do par e^-/h^+ , proporcionando mais radicais $HO\bullet$ para o meio reacional, os quais também são provenientes da descarga da água na superfície do ânodo, e/ou porque posteriormente os subprodutos possam apresentar eletroatividade nas condições propostas.

Tabela 5 - Comparação entre a degradação ($Ed\%$) e a mineralização (COT).

Processo	$Ed\%$	Redução COT (%)
FD	$77,5\pm 2$	48 ± 1
FH	83 ± 3	54 ± 5
FEO	84 ± 4	62 ± 7

Na Figura 19 está demonstrado o comportamento da remoção de COT apresentando modelo cinético de primeira ordem até os primeiros 20 min, e posteriormente pseudo primeira ordem. Este foi o modelo de reação que mais se ajustou aos processos testados, na qual o logaritmo neperiano da concentração sobre a concentração inicial resulta inicialmente em uma reta linear até 20 min e posteriormente uma curva polinomial até 140 min.

A reação inicia de forma linear (primeira ordem), ao momento que há formação de subprodutos, estes participam de reações e interferem nas interações subsequentes,

passando a ser de pseudo primeira ordem. O tratamento que demonstrou maior fidelidade ao modelo proposto foi a FEO, entretanto dificilmente os POAs se adaptam fielmente a modelos cinéticos.

Ao observar a Figura 19, percebe-se que existe alteração no comportamento da reação de degradação, constatada pela linearidade da reação (k_1) até 20 min. A velocidade é mais intensa e linear nos primeiros minutos de reação pois há, principalmente, duas espécies reativas. Posteriormente a velocidade diminui e o comportamento da reação também, tal fenômeno é acompanhado do aumento de Br^- em solução (o que será discutido na figura 20, pág. 65), o qual retarda a cinética de reação (k_2)⁽¹⁰⁶⁾. A redução, na velocidade de degradação após 20 min também pode ter outros motivos, entre eles a menor concentração da substância reagente, formação de subprodutos menos ativos ao método aplicado, necessitando de mais tempo para reagir.

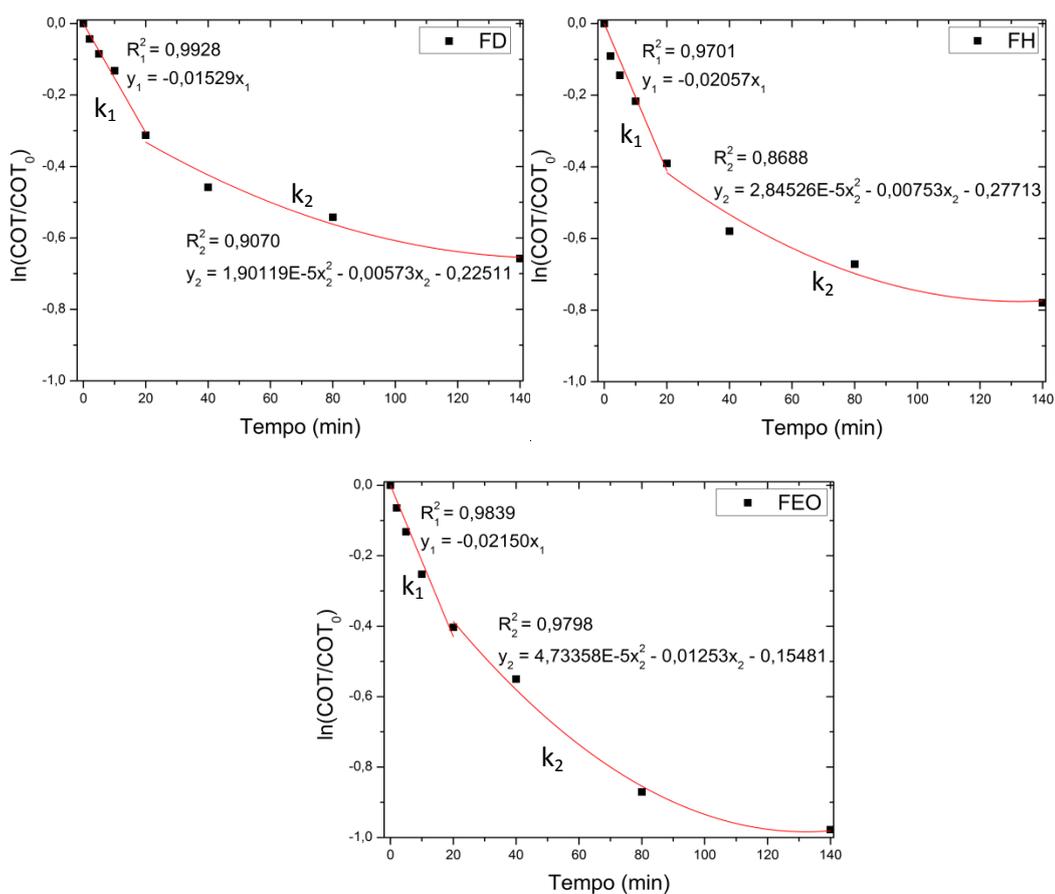


Figura 19 - Comportamento das reações do COT quando submetidas ao modelo de primeira (k_1) e pseudo primeira (k_2) ordem.

Afim de melhor comparar os processos de tratamento visando a remoção de TBF, a Tabela 6 foi elaborada contendo os valores calculados de eficiência de mineralização, de energia consumida (E_{EO}), da constante de velocidade de reação (k) e do tempo de meia vida ($t_{1/2}$).

Ao observar a Tabela 6, percebe-se que a FEO apresenta maior mineralização, menos consumo energético, maior velocidade nas reações de mineralização e menor tempo de meia vida para o contaminante. Então, considerando-se os parâmetros avaliados, a FEO demonstra melhor rendimento energético e reacional nas condições propostas, seguida da FH e FD.

Tabela 6 - Mineralização, eficiência energética, constante cinética e tempo de meia vida em relação à matéria orgânica (COT).

Configuração	Redução de COT (%)	E_{EO} (kWh.m ⁻³)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
FEO	62	127	0.02150	0.004689	99,24
FH	54	150	0.02057	0.003208	124,46
FD	48	179	0.01529	0.002879	147,47

5.5 Determinação de pH nas soluções

Os ensaios de FD, FH e FEO foram conduzidos em pH levemente alcalino, muito próximo da neutralidade, pois foi o resultado da dissolução da alíquota da solução mãe com pH alcalino. Conforme observado na Tabela 7, o potencial hidrogeniônico apresentou relativamente pouca variação ao longo dos ensaios, provavelmente os processos geraram quantidade e estruturas semelhantes passíveis de alterar o pH.

A redução do pH durante os ensaios de oxidação pode ser atribuída à formação de produtos intermediários, tais como hidrocarbonetos alifáticos, ácido maleico, fumárico e oxálico em reações que ocorrem na superfície do ânodo e do cátodo^{(65) (107)}, ainda, os produtos de degradação do TBF podem envolver outras substâncias com caráter ácido,

como o ácido hipobromoso (HBrO), bromídrico (HBr) e outros ácidos orgânicos ⁽¹⁰⁸⁾, o que pode contribuir na redução do pH final.

Os tratamentos apresentaram similar acidificação, sendo a FEO ligeiramente mais ácida ao final. A FD e FH demonstraram ao longo do ensaio redução do potencial hidrogeniônico semelhante, sendo que a FH começou com pH levemente superior em relação às demais. Neste sentido, a FEO pode ter apresentado acidificação devido à maior hidrólise da água no ânodo, produzindo prótons (H⁺) em solução.

Tabela 7 - Variação do pH ao longo dos ensaios.

Tempo (min)	FD	FH	FEO
Inicial	7,69	8,44	7,35
140	6,50	6,58	6,31

O pH pode influenciar significativamente na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, entre as razões pode-se destacar, principalmente, a alteração eletrostática das interações de compostos carregados com a superfície do TiO₂ ⁽¹⁰⁹⁾. O ponto de carga zero (pH_{pzc}) para TiO₂ é cerca de 6. A superfície de TiO₂ é carregada negativamente, quando o pH é maior do que o pH_{pzc}, e carregada positivamente quando é menor. As reações são como se segue ⁽¹¹⁰⁾:



Deste modo, o pH levemente alcalino da solução de trabalho deixa o TBF ionizado, passível de solubilização, carregado negativamente ⁽⁴⁴⁾. Com isso, pode haver até mesmo um afastamento do sitio ativo, visto a repulsão entre o TBF ionizado negativamente e o efeito provocado pelo pH de carga zero na superfície do catalisador

5.6 Cromatografia iônica na detecção de brometo

A cromatografia iônica (CI) é um método muito utilizado para detecção de íons, tanto cátions quanto ânions, os quais são separados ao passar por uma coluna com resinas de troca iônica, dependendo do tempo de interação com a coluna tem-se a espécie de cada íon. Com a degradação da estrutura orgânica do TBF, o bromo que constitui a molécula passa a estar presente no meio reacional sob forma do ânion Br^- , então para detectá-lo submeteu-se as amostras à CI.

Na figura 18 é possível observar o comportamento do brometo total (BrT). As amostras iniciais não demonstraram a presença de BrT, sendo possível afirmar que todo brometo presente nos tempos de amostragem subsequentes são provenientes da ruptura das ligações com a estrutura original. Com 2 min de tratamento já há um considerável incremento de BrT na solução, sendo também possível observar que no mesmo tempo (2 min) existe diferença na liberação do brometo, sendo o processo de FEO que resultou em maior desprendimento de BrT, seguido do processo de FH e FD, este comportamento se repete no quinto minuto.

Nos tempos seguintes, percebe-se um aumento na concentração de BrT até 40 min, já em 80 min existe queda na concentração de BrT, a qual pode ser explicada pela oxidação e especiação do bromo em compostos como BrO^- , BrO^{2-} e BrO^{3-} , os quais não estão sob forma de BrT (Br^-) passíveis de análise e posteriormente podem participar de reações, como oxidante, reduzindo-se e voltando a estar em forma de brometo (Br^-).

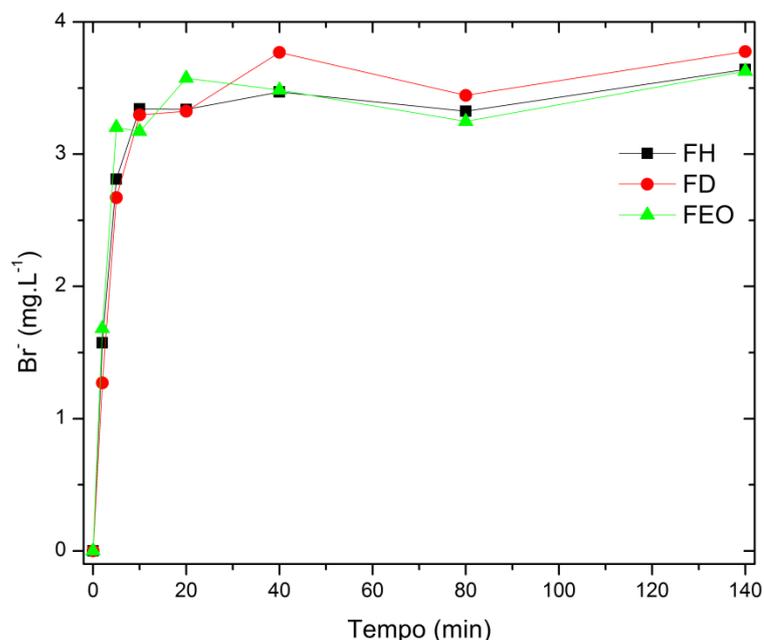


Figura 20 - Comportamento da concentração de Br^- durante os processos.

A Figura 21 apresenta a comparação entre o BrT e COT . É possível observar o aumento da concentração do BrT já nos primeiros instantes bem como o decréscimo do COT . O comportamento dos dois parâmetros é semelhante, acontecem de forma intensa nos primeiros minutos de ensaio. Porém em 40 min o brometo já está em solução com a máxima concentração demonstrada até o final dos processos e o COT ainda está progredindo.

Na Figura 21 também é possível verificar diminuição na concentração de BrT em 80 min, fato que pode ser atribuída à interação dos radicais $\text{Br}\bullet$ com compostos orgânicos ainda presente, formando novas ligações com compostos orgânicos remanescentes. O processo de FD apresentou maior incremento na concentração de BrT e menor mineralização ao tempo final de tratamento. Para isso ocorrer, após 40 min uma parcela do BrT deve ser oxidado a $\text{Br}\bullet$ até o 80 min. Posteriormente, quando há maior mineralização o bromo desprende novamente de estruturas orgânicas mais simples e retorna para o meio aquoso sob forma iônica, demonstrado pelo aumento na concentração de brometo.

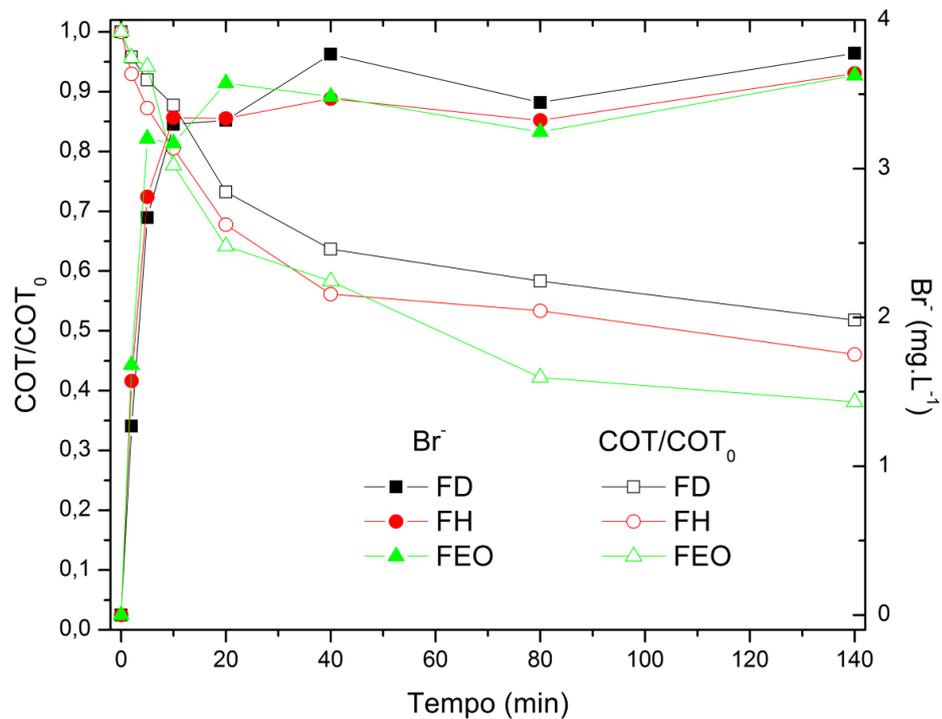
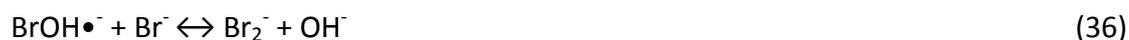
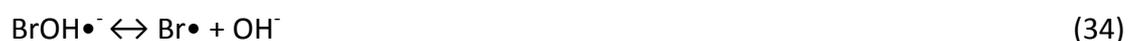


Figura 21 - Comparação da concentração de Br^- e COT para cada tratamento ao longo do tempo.

As reações químicas que envolvem o elemento bromo, nas condições proporcionadas pelos processos avaliados, demonstram espécies transitórias complexas. Seus óxidos, radicais, moléculas e subprodutos apresentam instabilidade termodinâmica para formação e decomposição destas estruturas, sendo que dependem de muitas variáveis ⁽¹¹¹⁾.

O TBF demonstrou alta foto sensibilidade. O desprendimento do bromo presente na estrutura carbônica acontece nos primeiros momentos de irradiação, disponibilizando brometo (Br^-) para o meio, com isso, pode ocorrer a formação de bromo molecular (Br_2), que é posteriormente hidrolisado a outros compostos como ácido hipobromoso (HBrO) e bromídrico (HBr). Além disso, o ácido hipobromoso pode ser simultaneamente oxidado para outras espécies bromadas como hipobromito (BrO^-), bromito (BrO^{2-}) ou bromato (BrO^{3-}) ⁽¹⁰⁸⁾ ⁽¹¹²⁾.

O brometo pode reagir com os radicais oxidantes $(\text{SO}_4^-)\bullet$ e $\text{HO}\bullet$, tendo como principal subproduto $\text{Br}\bullet$ (reações. 32 e 33), que posteriormente retarda a velocidade das reações de degradação e reage com substratos disponíveis para formar intermediários polibromados tóxicos⁽¹⁰⁶⁾. As equações descrevem algumas especiações e transformações do bromo (reações. 34 - 37) ⁽¹⁰⁶⁾. Por outro lado, este tipo de halogênio pode proporcionar espécies oxidantes como hipobromito (BrO^-), entretanto com baixo potencial de oxidação em relação aos demais radicais envolvidos.



As reações descritas (reações 32 – 37) são dependentes de condições extras, entre elas pH e constantes de equilíbrio das espécies envolvidas, podendo ocorrer espontaneamente⁽¹⁰⁶⁾.

No processo de FEO, o potencial no ânodo para manter a densidade de corrente estabelecida de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi superior a 2 V Vs H , com base no voltamograma (figura 15, pág. 51). O brometo apresenta potencial de descarga $E^0_{(\text{BrO}^-/\text{Br}^-)} = 1,08 \text{ V}$ e $E^0_{(\text{Br}\bullet/\text{Br}^-)} = 2,00 \text{ V Vs H}$ ⁽¹¹¹⁾. Assim, é plausível a descarga do brometo no ânodo, o que poderia gerar tanto Br^0 , resultando em gás bromo (Br_2), quanto $\text{Br}\bullet$.

Para avaliar a possível formação de gás bromo proveniente da descarga de Br^- no ânodo, analisou-se por cromatografia iônica a água do lavador de gases, nos tempos de coleta 0 (inicial), 2, 5, 10, 20, 40, 80 e 140 min, afim de detectar BrT .

Com o sistema proposto não detectou-se BrT, conseqüentemente não há significativo desprendido de gás bromo para atmosfera nas condições testadas. Esta informação mostra que o bromo gás, se formado, permanece em solução, não desprendendo-se sob forma de gás, até por que este gás apresenta alta solubilidade em água. Outro fator que pode evitar a descarga do Br⁻ é a alta capacidade de especiação do bromo, tornando-o não disponível para tal reação.

Na Figura 20 (pág. 65) também é possível observar semelhante relação entre a concentração de BrT nos tratamentos FH e FEO, reforçando que, nas condições testadas, não há evidências de perda de bromo sob forma de gás na FEO, pois ambos processos apresentam concentrações semelhantes de BrT ao final do processo (140 min). Cabe inferir que o potencial aplicado é muito superior ao necessário para tais reações, sugerindo que estas reações podem não ser necessariamente favorecidas.

5.7 Toxicidade

Ensaio com organismos testes foram utilizados neste estudo para avaliar a possível formação de intermediários e produtos de degradação tóxicos após o tratamento das soluções de TBF pelos processos de FD, FH e FEO. Estes processos são muito eficazes na degradação de compostos orgânicos tóxicos, porém inúmeros trabalhos científicos verificaram a geração de intermediários mais tóxicos que a substância inicial. Nesse contexto torna-se interessante o uso destes ensaios para complementação dos resultados das análises químicas⁽¹¹³⁾.

5.7.1 Ensaio de Fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Para os ensaios em *Lactuca sativa*, utilizaram-se sementes da espécie, as quais foram expostas às soluções iniciais, 10 min, ao final de 140 min e também à uma solução de Na₂SO₄ 1 g.L⁻¹ representando as condições do eletrólito de suporte, mantendo-se um grupo controle, com água deionizada. Os ensaios foram conduzidos em triplicatas, e as sementes foram incubadas por um período de 120h, sob temperatura de 22,0°C ± 2,0, no escuro. Ao término deste período, foram avaliados os parâmetros germinação e crescimento da raiz.

Na Figura 22 e na Tabela 8 estão apresentados os resultados do percentual de germinação e desenvolvimento das raízes, em centímetros, relacionados ao grupo controle e a solução de Na₂SO₄. A germinação (Fig. 22A) não foi alterada, em relação ao controle, pelas amostras testadas. Este fato pode ser explicado porque a quebra da dormência da semente e a posterior germinação são as etapas menos sensíveis deste ensaio ⁽¹¹⁴⁾.

Ainda na Figura 22B, percebe-se que os processos de FEO e FH não foram fitotóxicos, porém o crescimento radicular foi afetado pelo grupo FD 10 e 140 min, em relação ao controle. A Tabela 8 indica que há diferença significativa neste grupo ($p \leq 0,05$), revelando fitotoxicidade para estes organismos, ou seja, a FD tornou o efluente mais fitotóxico para este organismo. Outro aspecto relevante é que a solução inicial de TBF não apresentou fitotoxicidade, no percentual de germinação e nem no crescimento radicular da *Lactuca sativa*, conforme observado na Figura 22.

Tabela 8 – Comparação entre o percentual de germinação e crescimento radicular para cada processo . Valores marcados com * indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) com relação ao grupo controle.

Grupo	% Germinação	Crescimento radicular (cm)	<i>p</i> ≤ 0,05
Controle	98,0±2,9	1,5±0,2	-
Na ₂ SO ₄	95,0±7,0	1,2±0,1	-
TBF	93,0±2,6	1,8±0,1	0,17
FH 10	98,3±2,8	1,8±0,1	0,57
FH 140	98,3±2,8	1,9±0,2	0,30
FEO 10	96,3±6,4	1,8±0,1	0,43
FEO 140	91,0±2,8	1,6±0,1	1,00
FD 10	95,0±0,0	1,1±0,1*	0,05
FD 140	95,0±5,0	1,0±0,1*	0,03

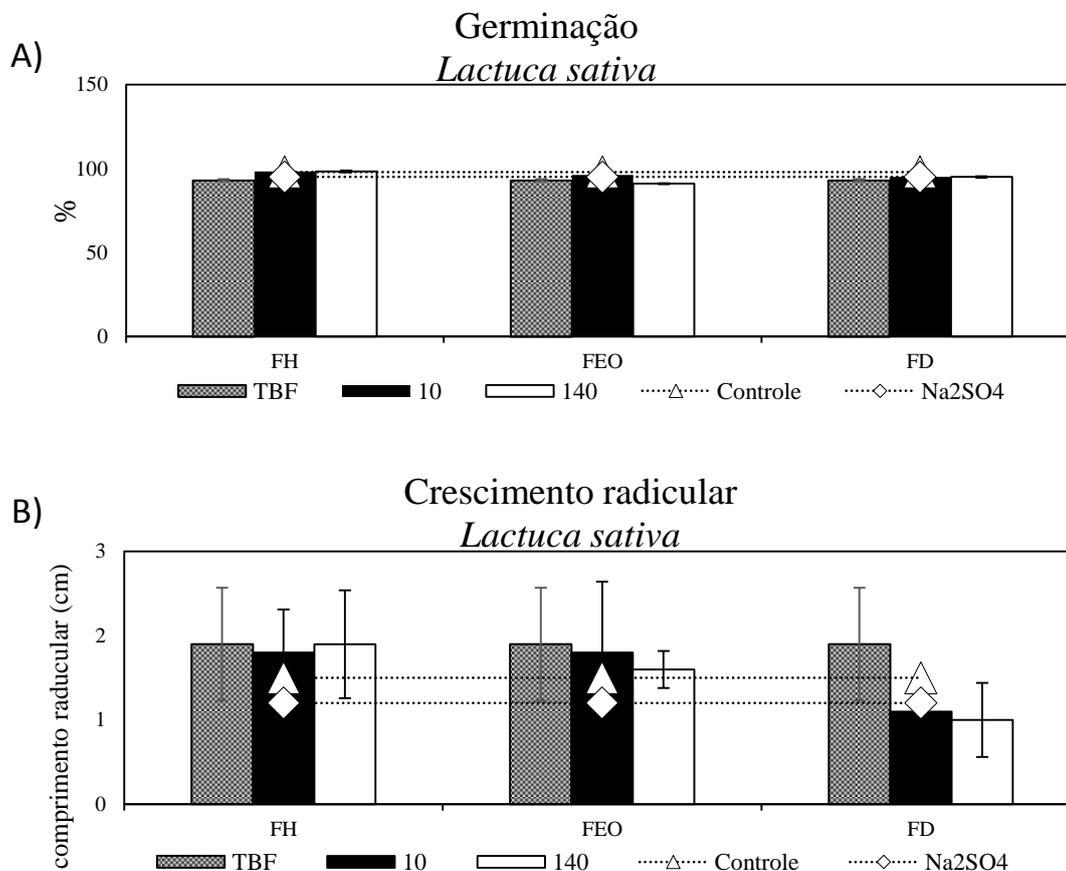


Figura 22– Percentual de germinação (A) e crescimento radicular (B) para *Lactuca sativa* exposta às amostras.

5.7.2 Ensaio de Fitotoxicidade e Genotoxicidade com *Allium cepa*

Os ensaios em *Allium cepa* avaliam a fitotoxicidade e genotoxicidade dos efluentes. Para estimular o crescimento das raízes, antes do início do ensaio os bulbos de cebolas foram mantidos em água por um período de 24h. Os parâmetros observados foram o crescimento radicular e as alterações cromossômicas.

Os resultados apresentados na Figura 23 não demonstram fitotoxicidade para o organismo *Allium cepa*, as raízes se desenvolveram sem significativa diferença em relação ao controle, porém a solução inicial de TBF ficou muito próxima ao limiar de fitotoxicidade, com $p = 0,07$, como observado na Tabela 9. Os bulbos expostos às soluções de FH e FD apresentaram um aumento no crescimento radicular com relação ao tempo de degradação,

já o grupo exposto ao tratamento por FEO apresentou desenvolvimento radicular semelhante, independentemente do tempo de degradação.

Tabela 9 - Comparação entre o crescimento radicular em cada processo.

Grupo	Crescimento radicular (cm)	p <i>≤0,05</i>
Controle	3,6±1,6	-
Na ₂ SO ₄	2,7±0,3	0,73
TBF	1,9±0,6	0,07
FH 10	2,4±0,5	0,40
FH 140	2,8±0,6	0,85
FEO 10	2,3±0,8	0,35
FEO 140	2,0±0,2	0,11
FD 10	2,1±0,1	0,16
FD 140	2,7±0,4	0,73

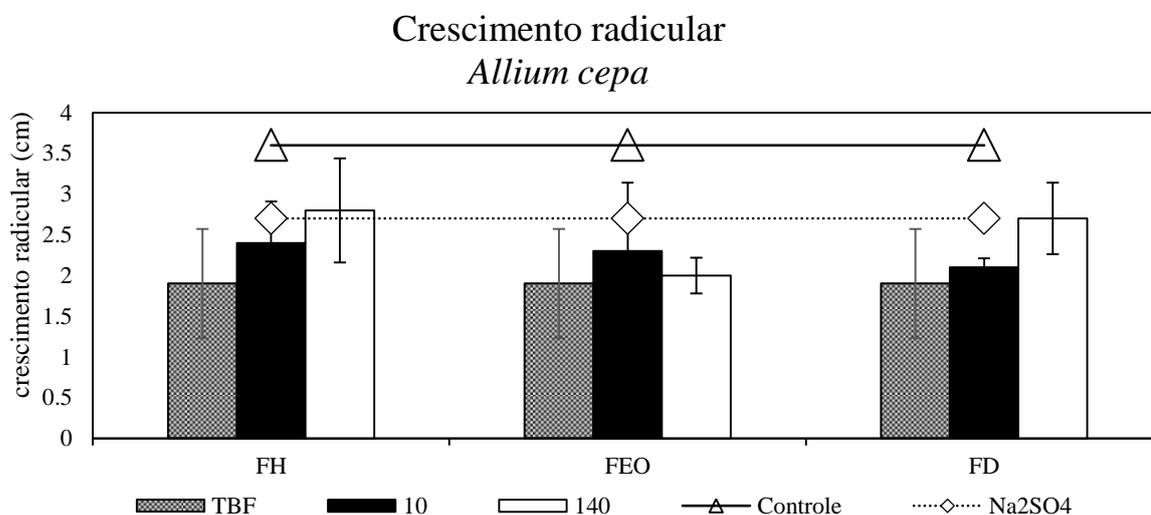


Figura 23 – Ensaio de fitotoxicidade para Allium cepa.

Os dados obtidos nos ensaios de genotoxicidade estão exibidos na Figura 24, na qual é possível verificar que o grupo exposto a solução de TBF apresentou uma maior frequência

de alterações cromossômicas, sendo considerada genotóxica. Após os ensaios, todos os processos promoveram a diminuição na frequência de alterações cromossômicas, evidenciando a degradação dos compostos com potencial genotóxico. Entretanto a FH e FD ainda apresentam compostos com potencial genotóxico no tempo de 10 min em relação ao grupo controle, após 140 min a frequência de alterações cromossômicas diminuiu em valores comparáveis aos do grupo controle.

O grupo exposto ao FEO não apresentou diferenças significativas em comparação com o grupo controle, tanto no tempo intermediário quanto após 140 minutos, indicando que esta tecnologia promove a degradação dos compostos potencialmente genotóxicos e não promove a geração de subprodutos mesmo em seu tempo intermediário, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Comparação da frequência de alterações cromossômicas em cada amostra. Valores marcados com * indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) com relação ao grupo controle.

Grupo	Frequência de alterações cromossômicas	<i>p</i> $\leq 0,05$
Controle	0,044±0,026	-
Na ₂ SO ₄	0,094±0,014	0,54
TBF	0,328±0,070*	0,00001
FH 10	0,144±0,033*	0,00665
FH 140	0,077±0,037	0,92
FEO 10	0,121±0,041	0,078
FEO 140	0,091±0,047	0,64
FD 10	0,171±0,032*	0,00034
FD 140	0,048±0,009	0,98

Allium cepa

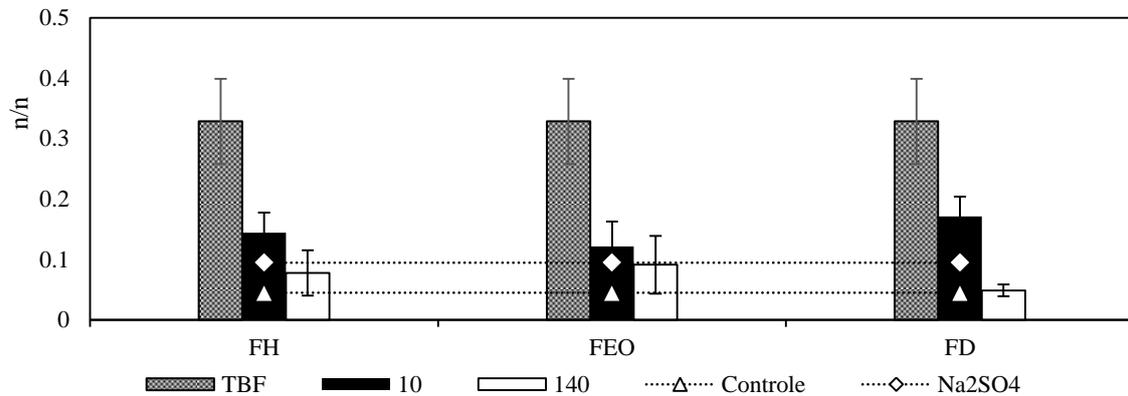


Figura 24 – Genotoxicidade para *Allium cepa* por frequência de alterações cromossômicas nas amostras testadas.

As informações obtidas com os ensaios reiteram a importância de uma avaliação não somente de toxicidade aguda, mas também quanto ao potencial mutagênico das soluções. Isto é evidente nas amostras onde não foi constatada toxicidade, as quais os grupos expostos apresentaram pleno desenvolvimento radicular, entretanto, observou-se potencial genotóxico conforme mostrado na Figura 25.

A)

B)

C)

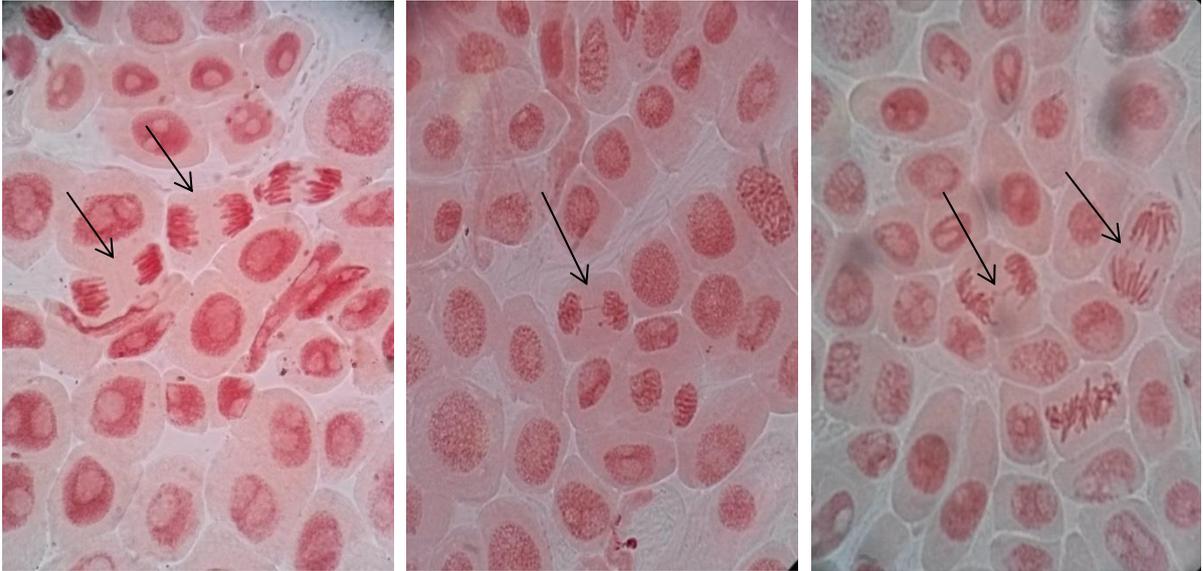


Figura 25 – Células em divisão sem anomalias (A). Divisão anômala entre os cromossomos, caracterizando um defeito em forma de ponte (B). Células com anomalias cromossômicas em forma de ponte.

O comportamento genotóxico foi apresentado pela FH 10 min e pela solução inicial de TBF, os quais não demonstraram fitotoxicidade para a *Lactuca sativa* porém foram potencialmente genotóxicos. A exposição a agentes genotóxicos promove um aumento no aparecimento de mutações e acúmulo destas, a longo prazo afeta os mecanismos celulares podendo causar perda de controle celular, neoplasias e apoptose celular ⁽¹¹⁵⁾.

Constata-se também que as soluções de FD em 140 min não apresentaram potencial genotóxico e nem fitotóxico para a *Allium cepa*, porém apresentou fitotoxicidade para o organismo *Lactuca sativa*. Esta situação evidencia a necessidade de utilizar diferentes tipos de organismos para avaliar a toxicidade de efluentes.

6 Conclusões

Os processos de FD, FH e FEO apresentam condições de degradar e mineralizar o contaminante de preocupação emergente TBF, porém a FEO mostrou maior eficiência e efeito sinérgico quando campada à FH e FD. O TBF demonstrou fragilidade à radiação UV, apresentando degradação com apenas 2 minutos de ensaio. A diferença na degradação do TBF, avaliada por UV/Vis, entre os tratamentos difere pouco.

O processo de FEO apresenta mineralização de 62%, seguida pela FH com 54% e FD 48%. Além disso, o melhor rendimento energético para mineralização é apresentado também pela FEO (127 kWh.m^{-3}), posteriormente FH (150 kWh.m^{-3}) e FD (179 kWh.m^{-3}). O processo de FEO apresenta maior velocidade de reação para os dois modelos cinéticos e menor tempo de meia vida. O pH apresentou leve queda em relação ao início, indicando a formação de subprodutos com caráter ácido.

As análises de BrT confirma a imediata degradação com desprendimento do bromo da estrutura orgânica, indicando que a degradação inicia pelo desprendimento do bromo, restando a estrutura aromática que é degradada posteriormente. A FD apresenta maior concentração de BrT ao final do ensaio, seguido pela FEO e FH com concentração semelhante. Também verificou-se que o bromo não se desprende da solução e não sai do reator sob forma de bromo gasoso.

Considerando-se os processos avaliados neste estudo, através de análises físico químicas e de toxicidade, conclui-se que o tratamento mais adequado para o TBF é a FEO, pois além de apresentar maior mineralização, não produz intermediários tóxicos para os organismos testados.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Analisar os subprodutos desta degradação por GC-MS (Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massas), para poder elucidar os passos e mecanismos de degradação.

Testar diferentes fontes e intensidades de radiação, bem como na FEO, diferentes densidades de corrente. Na FH testar outros tipos de catalisadores, e até mesmo produzi-los.

Observar a influencia de diferentes concentrações de eletrólito de suporte na reação de degradação e mineralização do TBF.

Testar a interferência do brometo nos POAs com diferentes concentrações.

Avaliar a degradação em meios com concentrações diferentes às testadas neste trabalho.

Realizar eletrooxidação nas mesmas condições testadas para avaliar possíveis efeitos sinérgicos.

8 Referências

1. VENIER, M.; AUDY, O.; VOJTA, Š.; BEČANOVÁ, J.; ROMANAK, K.; MELYMUK, L.; KRÁTKÁ, M.; KUKUČKA, P.; OKEME, J.; SAINI, A.; DIAMOND, M. L.; KLÁNOVÁ, J. Brominated flame retardants in the indoor environment — Comparative study of indoor contamination from three countries. *Environment International*, v. 94, p. 150–160, 2016.
2. EPA. **Emerging Contaminants and Federal Facility Contaminants of Concern**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>>. Acesso em: 20 jun. 2016.
3. KAJIWARA, N.; HIRATA, O.; TAKIGAMI, H.; NOMA, Y.; TACHIFUJI, A.; MATSUFUJI, Y. Leaching of brominated flame retardants from mixed wastes in lysimeters under conditions simulating landfills in developing countries. *Chemosphere*, v. 116, p. 46–53, 2014.
4. DE WIT, C. A.; HERZKE, D.; VORKAMP, K. Brominated flame retardants in the Arctic environment — trends and new candidates. *Science of The Total Environment*, v. 408, n. 15, p. 2885–2918, 2010.
5. MURGOLO, S.; YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; CURRI, M. L.; MASCOLO, G. A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. *Chemical Engineering Journal*, 2016.
6. TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 3, p. 197–2001, 2004.
7. EZECHIAŠ, M.; COVINO, S.; CAJTHAML, T. Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 110, p. 153–167, 2014.
8. YANG, H.; SONG, L.; TAI, Q.; WANG, X.; YU, B.; YUAN, Y.; HU, Y.; YUEN, R. K. K. Comparative study on the flame retarded efficiency of melamine phosphate, melamine phosphite and melamine hypophosphite on poly(butylene succinate) composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 105, p. 248–256, 2014.
9. JOHNSEN, A. R.; WICK, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, v. 133, n. 1, p. 71–84, 2005.
10. EZECHIAŠ, M.; SVOBODOVÁ, K.; CAJTHAML, T. Hormonal activities of new brominated flame retardants. *Chemosphere*, v. 87, n. 7, p. 820–824, 2012.
11. CHEN, Y.; LI, J.; CHEN, L.; CHEN, S.; DIAO, W. Brominated Flame Retardants (BFRs) in Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Plastics and Printed Circuit Boards (PCBs). *Procedia Environmental Sciences*, v. 16, p. 552–559, 2012.
12. MÜLLER, M. H. B.; POLDER, A.; BRYNILDSRUD, O. B.; LIE, E.; LØKEN, K. B.; MANYILIZU, W. B.; MDEGELA, R. H.; MOKITI, F.; MURTADHA, M.; NONGA, H. E.; SKAARE, J. U.; LYCHE, J. L. Brominated flame retardants (BFRs) in breast milk and associated health risks to nursing infants in Northern Tanzania. *Environment International*, v. 89–90, p. 38–47, 2016.

13. GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.
14. NORMAN. **Emerging Substances**. Disponível em: <<http://www.norman-network.net/?q=node/19>>.
15. BLETSOU, A. A.; JEON, J.; HOLLENDER, J.; ARCHONTAKI, E.; THOMAIDIS, N. S. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 66, p. 32–44, 2015.
16. DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.
17. KUZMANOVIĆ, M.; GINEBREDA, A.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Science of The Total Environment*, v. 503–504, p. 289–299, 2015.
18. DASARI, A.; YU, Z.-Z.; CAI, G.-P.; MAI, Y.-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 9, p. 1357–1387, 2013.
19. DE WITT, C. A. *Brominated flame retardants*. Stockholm, Sweden: Swedish environmental protection agency, 2000.
20. CRUZ, R.; CUNHA, S. C.; CASAL, S. Brominated flame retardants and seafood safety: A review. *Environment International*, v. 77, p. 116–131, 2015.
21. STRID, A.; SMEDJE, G.; ATHANASSIADIS, I.; LINDGREN, T.; LUNDGREN, H.; JAKOBSSON, K.; BERGMAN, Å. Brominated flame retardant exposure of aircraft personnel. *Chemosphere*, v. 116, p. 83–90, 2014.
22. LEONETTI, C.; BUTT, C. M.; HOFFMAN, K.; MIRANDA, M. L.; STAPLETON, H. M. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and 2,4,6-tribromophenol in human placental tissues. *Environment International*, v. 88, p. 23–29, 2016.
23. ALAEE, M. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International*, v. 29, n. 6, p. 683–689, 2003.
24. Worldwide flame retardants market to reach 2.8 million tonnes in 2018. *Additives for Polymers*, v. 2015, n. 4, p. 11, 2015.
25. PLAČKOVÁ, M.; SVOBODOVÁ, K.; CAJTHAML, T. Laccase activity profiling and gene expression in PCB-degrading cultures of *Trametes versicolor*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 71, p. 22–28, 2012.

26. NYHOLM, J. R.; GRABIC, R.; ARP, H. P. H.; MOSKELAND, T.; ANDERSSON, P. L. Environmental occurrence of emerging and legacy brominated flame retardants near suspected sources in Norway. *Science of The Total Environment*, v. 443, p. 307–314, 2013.
27. GORGA, M.; MARTÍNEZ, E.; GINEBREDÁ, A.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Science of The Total Environment*, v. 444, p. 51–59, 2013.
28. STIBOROVA, H.; VRKOSLAVOVA, J.; PULKRABOVA, J.; POUSTKA, J.; HAJSLOVA, J.; DEMNEROVA, K. Dynamics of brominated flame retardants removal in contaminated wastewater sewage sludge under anaerobic conditions. *Science of The Total Environment*, v. 533, p. 439–445, 2015.
29. NYHOLM, J. R.; LUNDBERG, C.; ANDERSSON, P. L. Biodegradation kinetics of selected brominated flame retardants in aerobic and anaerobic soil. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 6, p. 2235–2240, 2010.
30. KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 40, n. 1, p. 241–258, 2015.
31. SJODIN, A. A review on human exposure to brominated flame retardants? particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environment International*, v. 29, n. 6, p. 829–839, 2003.
32. BIRNBAUM, L. Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environment International*, v. 29, n. 6, p. 855–860, 2003.
33. FROMME, H.; BECHER, G.; HILGER, B.; VÖLKELE, W. Brominated flame retardants – Exposure and risk assessment for the general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 219, n. 1, p. 1–23, 2016.
34. BERGER, R. G.; LEFÈVRE, P. L. C.; ERNEST, S. R.; WADE, M. G.; MA, Y.-Q.; RAWN, D. F. K.; GAERTNER, D. W.; ROBAIRE, B.; HALES, B. F. Exposure to an environmentally relevant mixture of brominated flame retardants affects fetal development in Sprague-Dawley rats. *Toxicology*, v. 320, p. 56–66, 2014.
35. SU, G.; SAUNDERS, D.; YU, Y.; YU, H.; ZHANG, X.; LIU, H.; GIESY, J. P. Occurrence of additive brominated flame retardants in aquatic organisms from Tai Lake and Yangtze River in Eastern China, 2009–2012. *Chemosphere*, v. 114, p. 340–346, 2014.
36. COVACI, A.; HARRAD, S.; ABDALLAH, M. A.-E.; ALI, N.; LAW, R. J.; HERZKE, D.; DE WIT, C. A. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environment International*, v. 37, n. 2, p. 532–556, 2011.
37. SUZUKI, G.; TAKIGAMI, H.; WATANABE, M.; TAKAHASHI, S.; NOSE, K.; ASARI, M.; SAKAI, S. Identification of Brominated and Chlorinated Phenols as Potential Thyroid-Disrupting Compounds in Indoor Dusts. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 5, p. 1794–1800, 2008.
38. EUROPEAN CHEMICALS BUREAU. 2,2',6,6'-TETRABROMO-4,4'-ISOPROPYLIDENEDIPHENOL (TETRABROMOBISPHENOL-A or TBBP-A) Part II – Human Health. Italy: [s.n.].

39. HOWE, P. D.; MALCOLM, H. M. **2,4,6-Tribromophenol and other simple brominated phenols**. Geneva: World Health Organization, 2005.
40. FLODIN, C.; WHITFIELD, F. B. 4-Hydroxybenzoic acid: a likely precursor of 2, 4, 6-tribromophenol in *Ulva lactuca*. ***Phytochemistry*, v. 51, n. 2, p. 249–255, 1999.**
41. NOYES, P. D.; LEMA, S. C.; MACAULAY, L. J.; DOUGLAS, N. K.; STAPLETON, H. M. Low Level Exposure to the Flame Retardant BDE-209 Reduces Thyroid Hormone Levels and Disrupts Thyroid Signaling in Fathead Minnows. ***Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 17, p. 10012–10021, 2013.**
42. SZABO, D. T.; RICHARDSON, V. M.; ROSS, D. G.; DILIBERTO, J. J.; KODAVANTI, P. R. S.; BIRNBAUM, L. S. Effects of Perinatal PBDE Exposure on Hepatic Phase I, Phase II, Phase III, and Deiodinase 1 Gene Expression Involved in Thyroid Hormone Metabolism in Male Rat Pups. ***Toxicological Sciences*, v. 107, n. 1, p. 27–39, 2008.**
43. TAKIGAMI, H.; SUZUKI, G.; HIRAI, Y.; SAKAI, S. Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. ***Chemosphere*, v. 76, n. 2, p. 270–277, 2009.**
44. KURAMOCHI, H.; KAWAMOTO, K.; SAKAI, S. Effects of pH on the water solubility and 1-octanol–water partition coefficient of 2,4,6-tribromophenol. ***J. Environ. Monit.*, v. 10, n. 2, p. 206–210, 2008.**
45. CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. ***Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1–2, p. 1–18, 2009.**
46. XIAO, Y.; ARAUJO, C. D.; SZE, C. C.; STUCKEY, D. C. Toxicity measurement in biological wastewater treatment processes: A review. ***Journal of Hazardous Materials*, v. 286, p. 15–29, 2015.**
47. DA SILVA, S. W.; BORDIGNON, G. L.; VIEGAS, C.; RODRIGUES, M. A. S.; ARENZON, A.; BERNARDES, A. M. Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. ***Chemosphere*, v. 119, p. S101–S108, 2015.**
48. OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. ***Science of The Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.**
49. EDDY, M. ***Wastewater Engineering***. Mc Graw Hill ed. [s.l: s.n.].
50. MANSILLA, H.; CRISTINAYEBER, M.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. ***Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 273–278, 1997.**
51. OH, B.-T.; SEO, Y.-S.; SUDHAKAR, D.; CHOE, J.-H.; LEE, S.-M.; PARK, Y.-J.; CHO, M. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂). ***Journal of Hazardous Materials*, v. 279, p. 105–110, 2014.**

52. FU, P.; FENG, J.; YANG, T.; YANG, H. Comparison of alkyl xanthates degradation in aqueous solution by the O₃ and UV/O₃ processes: Efficiency, mineralization and ozone utilization. *Minerals Engineering*, v. 81, p. 128–134, 2015.
53. FU, P.; FENG, J.; YANG, H.; YANG, T. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O₃) in comparison with ozone and VUV photolysis. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 64–70, 2016.
54. CARLSON, J. C.; STEFAN, M. I.; PARNIS, J. M.; METCALFE, C. D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research*, v. 84, p. 350–361, 2015.
55. PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 331–349, 2012.
56. KHAN, M. M.; ANSARI, S. A.; PRADHAN, D.; ANSARI, M. O.; HAN, D. H.; LEE, J.; CHO, M. H. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 3, p. 637–644, 2014.
57. DA SILVA, S. W. DA. *Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais PPGE3M-UFRGS, 2013.
58. KUSVURAN, E.; SAMIL, A.; ATANUR, O. M.; ERBATUR, O. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, n. 3–4, p. 211–216, 2005.
59. PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, n. 2, p. 83–90, 1999.
60. MCCULLAGH, C.; SKILLEN, N.; ADAMS, M.; ROBERTSON, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 8, p. 1002–1017, 2011.
61. JING, L.; WANG, J.; QU, Y.; LUAN, Y. Effects of surface-modification with Bi₂O₃ on the thermal stability and photoinduced charge property of nanocrystalline anatase TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 3, p. 657–663, 2009.
62. GEORGIEVA, J.; ARMYANOV, S.; VALOVA, E.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Enhanced photocatalytic activity of electrosynthesised tungsten trioxide–titanium dioxide bi-layer coatings under ultraviolet and visible light illumination. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 3, p. 365–370, 2007.
63. KARLSSON, R. K. B.; CORNELL, A.; PETTERSSON, L. G. M. The electrocatalytic properties of doped TiO₂. *Electrochimica Acta*, v. 180, p. 514–527, 2015.

64. KARLSSON, R. K. B.; HANSEN, H. A.; BLIGAARD, T.; CORNELL, A.; PETTERSSON, L. G. M. Ti atoms in Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ mixed oxides form active and selective sites for electrochemical chlorine evolution. *Electrochimica Acta*, v. 146, p. 733–740, 2014.
65. XAVIER, J. L. N. *Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais PPGE3M-UFRGS, 2012.
66. DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, v. 27, n. 3, p. 380–388, 2007.
67. SELCUK, H.; BEKBOLET, M. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO₂ coated photoanode. *Chemosphere*, v. 73, n. 5, p. 854–858, 2008.
68. FERRAZ, E. R. A.; OLIVEIRA, G. A. R.; GRANDO, M. D.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. *Journal of Environmental Management*, v. 124, p. 108–114, 2013.
69. MENG, X.; ZHANG, Z.; LI, X. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 24, p. 83–101, 2015.
70. GEORGIEVA, J.; SOTIROPOULOS, S.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, N.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO₂/WO₃ coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, n. 2, p. 173–181, 2011.
71. SHANKAR, M. V.; ANANDAN, S.; VENKATACHALAM, N.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂. *Chemosphere*, v. 63, n. 6, p. 1014–1021, 2006.
72. CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; BOLDRIN ZANONI, M. V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research*, v. 98, p. 39–46, 2016.
73. NISSEN, S.; ALEXANDER, B. D.; DAWOOD, I.; TILLOTSON, M.; WELLS, R. P. K.; MACPHEE, D. E.; KILLHAM, K. Remediation of a chlorinated aromatic hydrocarbon in water by photoelectrocatalysis. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 1, p. 72–76, 2009.
74. MÜLLER, G. T.; GIACOBBO, A.; DOS SANTOS CHIARAMONTE, E. A.; RODRIGUES, M. A. S.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. *Waste Management*, v. 36, p. 177–183, 2015.
75. SCIALDONE, O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 26, p. 6140–6147, 2009.

76. GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos.** [s.l.] Instituto de Química de São Carlos, 2009.
77. SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13, p. 2009–2012, 1997.
78. RICHARDSON, S. D. Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 12, p. 4373–4402, 2008.
79. ZHANG, J.; SUN, B.; XIONG, X.; GAO, N.; SONG, W.; DU, E.; GUAN, X.; ZHOU, G. Removal of emerging pollutants by Ru/TiO₂-catalyzed permanganate oxidation. **Water Research**, v. 63, p. 262–270, 2014.
80. ARFANIS, M. K.; ADAMOPOULOS, P.; MOUSTAKAS, N. G.; TRIANTIS, T. M.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, 2016.
81. RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.
82. PEREIRA, V. J.; GALINHA, J.; BARRETO CRESPO, M. T.; MATOS, C. T.; CRESPO, J. G. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 89–96, 2012.
83. GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. **Chemical Engineering Journal**, 2016.
84. ZHANG, Y.; CHEN, J.; XIE, Q.; LI, Y.; ZHOU, C. Photochemical transformation of five novel brominated flame retardants: Kinetics and photoproducts. **Chemosphere**, v. 150, p. 453–460, 2016.
85. HORIKOSHI, S.; MIURA, T.; KAJITANI, M.; HORIKOSHI, N.; SERPONE, N. Photodegradation of tetrahalobisphenol-A (X=Cl, Br) flame retardants and delineation of factors affecting the process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3–4, p. 797–802, 2008.
86. CAO, M.; WANG, P.; AO, Y.; WANG, C.; HOU, J.; QIAN, J. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by a magnetically separable graphene–TiO₂ composite photocatalyst: Mechanism and intermediates analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 113–124, 2015.
87. SANTOS, M. S. F.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems – A review. **Water Research**, v. 88, p. 39–59, 2016.
88. RUBÍ-JUÁREZ, H.; COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M. A. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. **Separation and Purification Technology**, v. 167, p. 127–135, 2016.
89. VICENTE, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A.; RODRIGUEZ, S. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 127–135, 2011.

90. OPPENLÄNDER, T.; WILEY INTERSCIENCE (ONLINE SERVICE). **Photochemical purification of water and air**. Weinheim; [Cambridge]: Wiley-VCH, 2003.
91. BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Up-Scaling Photochemical Reactions. In: VOLMAN, D. H.; HAMMOND, G. S.; NECKERS, D. C. (Eds.). . **Advances in Photochemistry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., **1993**. p. 235–313.
92. MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. **33**, n. **2**, p. **384–388**, **2010**.
93. SILVA, C. P. DA; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Assessment of red dye degradation through photochemical process. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. **13**, n. **1**, p. **73–77**, **2008**.
94. ASTM. **Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/E1963.htm>>. Acesso em: 28 jul. 2016
95. OECD. **OECD guideline for the testing of chemicals proposal for updating guideline 208**, [s.d.].
96. KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. **9**, n. **1**, p. **82–84**, **2008**.
97. ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; ÁLVAREZ, P.; MENÉNDEZ, R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. **55**, p. **62–69**, **2013**.
98. WANG, L.; FU, J.; QIAO, Q.; ZHAO, Y. Kinetic modeling of electrochemical degradation of phenol in a three-dimension electrode process. **Journal of Hazardous Materials**, v. **144**, n. **1–2**, p. **118–125**, **2007**.
99. HAMAD, H. A.; SADIK, W. A.; ABD EL-LATIF, M. M.; KASHYOUT, A. B.; FETEHA, M. Y. Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO₂ nanoparticles. **Journal of Environmental Sciences**, v. **43**, p. **26–39**, **2016**.
100. BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on the removal of Malachite Green by US/UV/H₂O₂ process. **Desalination**, v. **249**, n. **1**, p. **99–103**, **2009**.
101. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. **40**, n. **17**, p. **3281–3289**, **2006**.
102. AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. **54**, n. **7**, p. **2039–2045**, **2009**.
103. SKOOG, D. A. **Fundamentals of analytical chemistry**. 9th Ed ed. Belmont, CA: Cengage - Brooks/Cole, 2012.

104. DE OLIVEIRA, J. S. DA S.; DA SILVEIRA, L. G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vivências*, v. 7, p. 14, 2011.
105. IGARASHI, M.; ZHU, Q.; SASAKI, M.; KODAMA, R.; ODA, K.; FUKUSHIMA, M. Catalytic oxidation of 2,4,6-tribromophenol using iron(III) complexes with imidazole, pyrazole, triazine and pyridine ligands. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 413, p. 100–106, 2016.
106. GUO, Y.; ZHOU, J.; LOU, X.; LIU, R.; XIAO, D.; FANG, C.; WANG, Z.; LIU, J. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 538–544, 2014.
107. VINU, R.; POLISETTI, S.; MADRAS, G. Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 3, p. 784–797, 2010.
108. KATAYAMA-HIRAYAMA, K.; TODA, N.; TAUCHI, A.; FUJIOKA, A.; AKITSU, T.; KANEKO, H.; HIRAYAMA, K. Degradation of dibromophenols by UV irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 6, p. 1284–1288, 2014.
109. MAENG, S. K.; CHO, K.; JEONG, B.; LEE, J.; LEE, Y.; LEE, C.; CHOI, K. J.; HONG, S. W. Substrate-immobilized electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: The effects of pH and dissolved organic matter characteristics. *Water Research*, v. 86, p. 25–34, 2015.
110. AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, v. 261, n. 1–2, p. 3–18, 2010.
111. POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Place of publication not identified: Nat’L Assoc. Of Corrosion, 1974.
112. VAJGLOVA, Z.; VESELY, M.; KRISTAL, J.; VYCHODILOVA, H.; TRISKA, J.; JIRICNY, V. Photochemical Degradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Micro Photo-Reactor. *Procedia Engineering*, v. 42, p. 1378–1382, 2012.
113. RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, 2011.
114. ŽALTAUSKAITĖ, J.; ČYPAITĖ, A. Assessment of landfill leachate toxicity using higher plants. *Environmental Research, Engineering & Management*, v. 46, n. 4, p. 42–47, 2008.
115. LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, v. 682, n. 1, p. 71–81, 2009.