

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**FOTOELETROOXIDAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL ETOXILADO
EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

SALATIEL WOHLMUTH DA SILVA

Porto Alegre

2013

SALATIEL WOHLMUTH DA SILVA
ENGENHEIRO DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

**FOTOELETROOXIDAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL ETOXILADO
EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

*Dissertação submetida ao Programa
de Pós Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em
Engenharia, modalidade Acadêmica.*

Orientadora: Prof^ª. Dra. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

2013

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:

Prof^a. Dr^a. Maria Alicia Ulla

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE – Facultad de Ingeniería Química – FIQ – Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET
Universidad Nacional del Litoral – UNL – Santa Fe capital, Argentina

Prof^a. Dr^a. Jane Ferreira Zoppas

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Universidade FEEVALE

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 14 de outubro de 2013.

Dedico essa dissertação de mestrado
aos meus pais e minha família.

AGRADECIMENTOS

Considerando esta dissertação de mestrado como resultado de uma caminhada que não começou na UFRGS, agradecer pode não ser tarefa fácil, nem justa. Para não correr o risco da injustiça, agradeço de antemão a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje. Agradeço, particularmente, a algumas pessoas pela contribuição direta na construção deste trabalho:

Aos meus pais Lucídio Antônio Soares da Silva e Lúcia Wohlmuth da Silva que nem sempre podendo, tiram de si para que pudessem me dar condições financeiras para chegar onde estou. Pela base educacional e caráter, dentre outras coisas.

À minha irmã Caroline Wohlmuth da Silva e ao seu marido Fábio Lúcio Lopez Zampieri, grandes amigos, por me acolherem quando não possuía lugar para morar, bem como pelo carinho, apoio e conselhos...

À minha companheira Mariana Jobim Benedetti pelo amor, companheirismo, incentivo e compreensão...

Ao professor Dr. Álvaro Meneguzzi que me conhecendo como pessoa e estudante passou todas as informações a respeito do mestrado na UFRGS – Demat – LACOR, indicando o contato da professora Dra. Andréa Moura Bernardes.

À professora Dra. Andréa Moura Bernardes, por me aceitar como orientado, mesmo não tendo experiência na área de trabalho, pelos ensinamentos, bem como por “la oportunidad de hacer la maestría ‘sándwich’ en la Universidad Nacional del Litoral (UNL) en el departamento de Ingeniería Química (Fiq), en el Centro Nacional de Catálisis (CENACA)”.

Ao professor Marco Antônio Siqueira pelas contribuições intelectuais, tanto na prática quanto na escrita.

A todos os AMIGOS do LACOR pela troca de conhecimento, pelo amparo nos maus momentos, pelo companheirismo e pelas risadas...

À CAPES e ao Cnpq pelo apoio financeiro.

“...os gravetos queimadores não são lenha para brasa...”

Dorotéo Fagundes

RESUMO

Os poluentes orgânicos emergentes (POE) são compostos químicos presentes numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de higiene, agrotóxicos, surfactantes, dentre outros, podendo ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas. Esses poluentes não são usualmente monitorados ou ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas apresentam risco à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre esses POE, podemos destacar o nonilfenol etoxilado, um surfactante não-iônico utilizado no desengraxe alcalino da indústria de galvanoplastia. Esse surfactante possui uma recalcitrância e toxicidade que aumenta com a diminuição do número de grupos etoxilados, processo que ocorre quando ele é biodegradado. Alguns dos produtos da biodegradação são o nonilfenol com 4, 3, 2 ou 1 grau de etoxilação e nonilfenol, este considerado disruptor endócrino imitando o hormônio natural 17β -estradiol. Tratamentos convencionais de efluentes e água não são eficientes para degradação completa desses compostos. O emprego de processos mais eficientes, como processos oxidativos e oxidativos avançados tais como a Eletrólise (E), Fotólise direta (F), Fotocatálise heterogênea (FH) e a fotoeletrooxidação (FEO), tecnologias limpas que utilizam o elétron e o fóton como reagentes, têm sido proposto como opção para a degradação desses compostos, evitando assim a contaminação dos recursos hídricos. Este trabalho foi realizado com uma solução baseada na composição de um efluente industrial contendo nonilfenol etoxilado com 4 graus de etoxilação. Os ensaios de FEO foram realizados em triplicata, variando-se a densidade de corrente, potência de lâmpada e o tempo de tratamento. Além disso, foram realizados, para efeito de comparação e elucidação de mecanismos, ensaios de eletrólise, fotólise direta e fotocatalise heterogênea. As amostras coletadas antes e após os processos oxidativos foram caracterizadas por diferentes métodos analíticos e por toxicidade. Verificou-se que no tempo de tratamento de 240 minutos as diferentes configurações de FEO não foram suficientemente eficazes na degradação de todo o poluente que se encontra na solução inicial, entretanto, a configuração FEO3 não gerou metabólitos mais tóxicos, não apresentou diferença de germinação e de crescimento de raiz, não apresentando também citotoxicidade e genotoxicidade em alface e em cebola, apresentando toxicidade apenas em peixes em uma concentração de 70,71%, o que pode ser evitado com o aumentando do tempo de tratamento, à vista disso, o processo de FEO torna-se uma opção na degradação do nonilfenol etoxilado e de outros POE, evitando assim que esses atinjam os recursos hídricos.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos emergentes. Nonilfenol etoxilado. Disruptores endócrinos. Processos Oxidativos Avançados. Fotoeletrooxidação.

ABSTRACT

The emerging organic pollutants (POE) are chemical compounds present in a variety of commercial products such as medicines, toiletries, pesticides, surfactants, among others, can be found in environmental and biological matrices. These pollutants are usually not monitored or have no corresponding regulatory legislation, but present risk to human health and the environment. POE Among these, we highlight the nonylphenol ethoxylate, one non-ionic surfactant used in degreasing alkaline electroplating industry. This surfactant has a recalcitrance and toxicity increases with the decrease of the number of ethoxylate groups, a process which occurs when it is biodegraded. Some of the products of biodegradation are nonylphenol with 4, 3, 2 or 1 degree of ethoxylation of nonylphenol and this considered endocrine disruptor mimicking the natural hormone 17β -estradiol. Conventional treatment of sewage and water are not efficient for complete degradation of these compounds. The use of more efficient processes, such as oxidation and advanced oxidation processes such as direct photolysis (F), Electrolysis (E), heterogeneous photocatalysis (FH) and photoelectrooxidation (FEO), clean technologies that utilize the electron and photon reagents have been proposed as an option to the degradation of such compounds, thereby avoiding the contamination of water resources. This work was carried out with a solution based on the composition of an industrial effluent containing nonylphenol ethoxylate with 4 degrees of ethoxylation. FEO assays were performed in triplicate, by varying the current density lamp power and treatment time. In addition, we performed, for comparison and elucidation of mechanisms, testing electrolysis, photolysis and photocatalysis heterogenous. The samples collected before and after the oxidative processes were characterized by different analytical methods and toxicity. It was found that treatment time of 240 minutes, the FEO different configurations were not efficient enough to degrade any pollutants that is in the initial solution, however, the configuration FEO3 not more toxic metabolites generated no significant difference in seed germination and root growth, no significant cytotoxicity and genotoxicity also in lettuce and onion, showing toxicity on fish only at a concentration of 70.71 %, which can be avoided by increasing treatment time, the sight, the process of FEO becomes an option in the degradation of nonylphenol ethoxylate and other POE, thus preventing it reaches the water.

Keywords: Emerging Organic Pollutants. Nonylphenol ethoxylate. Endocrine Disruptor. Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. A) Arranjo de moléculas do surfactante e B) Arranjo micelar ⁴	23
Figura 2. Estrutura química do NP ¹³	25
Figura 3. (A) Interação entre o disruptor endócrino e o receptor do hormônio natural e possíveis respostas biológicas; (B) Semelhança estrutural entre o hormônio natural 17 β -estradiol e o NP ³³	26
Figura 4. Biodegradação dos APEOs em seus metabólitos mais tóxicos ⁶	29
Figura 5. Níveis energéticos dos materiais semicondutores ⁵²	31
Figura 6. Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor ⁵²	32
Figura 7. Esquema dos mecanismos de oxidação do processo de FEO. (A) é a formação dos •OH na superfície do eletrodo e (B) é a oxidação dos compostos orgânicos ⁷⁹	38
Figura 8. Etapas de trabalho realizadas.....	40
Figura 9. Pontos testados e ajuste linear para verificar a concentração de 51 mg L ⁻¹ de NP ₄ EO na solução inicial.....	41
Figura 10. Reator para o processo de FEO, onde 1 é a entrada de arrefecimento, 2 é a saída de arrefecimento, 3 é a entrada do efluente, 4 é a saída do efluente, 5 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 6 é o bulbo de quartzo, 7 é o cátodo de Ti/TiO ₂ e 8 é o ânodo de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	42
Figura 11. Foto da montagem experimental utilizada para o processo de FEO.....	42
Figura 12. A) Cátodo de Ti/TiO ₂ com área superficial geométrica de 118 cm ² . B) Ânodo do tipo ADE [®] composto por Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ com área superficial geométrica de 475,2 cm ²	43
Figura 13. Seção transversal do reator anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x, exibindo irradiação negativa.....	43
Figura 14. Fontes luminosas de 250 W e 125 W, e o bulbo de quartzo.....	44
Figura 15. Curva de calibração para cálculo da DQO.....	47
Figura 16. Perfil voltamétrico do ADE [®] Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em solução de NP ₄ EO 51 mg L ⁻¹ e NP ₄ EO 51 mg L ⁻¹ + Na ₂ SO ₄ 0,2 mg L ⁻¹ . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 17. UV/Visível da amostra inicial e das amostras tratadas pelo processo de FEO.....	54
Figura 18. UV/Visível da amostra inicial e das amostras tratadas pelos processos paralelos à FEO (F, FH e E).....	55
Figura 19. UV/Visível da amostra inicial e das amostras F1, FH1, E2 e FEO3.....	57
Figura 20. DQO das amostras provenientes de diferentes tempos de tratamentos por FEO.....	58
Figura 21. COT das amostras provenientes de diferentes tempos de tratamentos por FEO.....	59
Figura 22. COT das amostras provenientes de diferentes tempos de tratamentos pelos processos paralelos a FEO.....	60
Figura 23. Comprovação da cinética de primeira ordem das reações de degradação do NP ₄ EO.....	62
Figura 24. Perfil cromatográfico do padrão de NP ₄ EO.....	64
Figura 25. Perfil cromatográfico do padrão de NP.....	64
Figura 26. Cromatograma da amostra inicial.....	64
Figura 27. Cromatograma da amostra FEO1.....	65
Figura 28. Cromatograma da amostra FEO2.....	65
Figura 29. Cromatograma da amostra FEO3.....	66
Figura 30. Cromatograma da amostra FEO4.....	66
Figura 31. A) Índice de germinação e B) Percentual de germinação. Organismo teste alface (<i>Lactuca Sativa</i>).....	69

Figura 32. Percentual de crescimento de raiz no organismo teste Alface (<i>Lactuca Sativa</i>).....	70
Figura 33. A) Índice mitótico entre o controle e as amostras tratadas por FEO. B) Índice mitótico entre o controle e a amostra inicial. Organismo teste alface (<i>Lactuca Sativa</i>).	70
Figura 34. A) Alterações cromossômicas das amostras tratadas por FEO em relação ao controle. B) Alterações cromossômicas entre o controle e a amostra inicial. Organismo teste alface (<i>Lactuca Sativa</i>).	71
Figura 35. Percentual de crescimento em relação ao controle no organismo teste cebola (<i>Allium cepa</i>).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos APs e APes ⁹	24
Tabela 2. Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados ⁴⁸	30
Tabela 3. Condições experimentais da fotoeletrooxidação: densidade de corrente aplicada (i), potência de lâmpada (W) e tempo de ensaio (t).	45
Tabela 4. Condições experimentais da fotólise direta: potência de lâmpada (W) e tempo de ensaio (t).	45
Tabela 5. Condições experimentais da fotocatalise heterogênea: potência de lâmpada (W) e tempo de ensaio (t).	45
Tabela 6. Condições experimentais da eletrólise: densidade de corrente aplicada (i) e tempo de ensaio (t).	45
Tabela 7. Medidas da intensidade de radiação UV.	53
Tabela 8. Redução do COT, consumo energético, cinética de reação e tempo de meia vida dos experimentos de FEO no tempo final de 240 minutos.	61
Tabela 9. Variação do pH nas soluções antes e após 240 minutos de tratamento por FEO.	62
Tabela 10. Descritivo estatístico dos ensaios em Alface.....	71
Tabela 11. Teste de Kolmogorov-Smirnov.	72
Tabela 12. Teste de Kruskal Wallis.....	72
Tabela 13. Teste de Mann-Whitney. Grupo vs controle.....	72
Tabela 14. Descritivo estatístico dos ensaios em Cebola.	74
Tabela 15. Registro de dados de ensaio da amostra contendo o eletrólito de suporte Na ₂ SO ₄	75
Tabela 16. Registro de dados de ensaio da amostra Branco.....	75
Tabela 17. Registro de dados de ensaio da amostra FEO ₃	76
Tabela 18. Dados estatísticos.	76
Tabela 19. Registro de dados de ensaio da amostra inicial.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE – Ânodo dimensionalmente estável

APE – Alquilfenol etoxilado

APEOs – Alquilfenóis polietoxilados

BC – Banda de condução

BG – *Band gap*

BV – Banda de valência

COT – Carbono Orgânico Total

DDB – Diamante dopado com boro

DQO – Demanda química de oxigênio

DNA – Ácido ribonucleico

E – Eletrólise

EPA – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

F – Fotólise

FEO – Fotoeletrooxidação

FH – Fotocatálise heterogênea

GC/MS – Espectroscopia gasosa acoplada a espectroscopia de massa

HLB – Balanço hidrófilo-lipófilo

K_{oc} – Coeficiente de particionamento da água em carbono orgânico

LAS – Alquilbenzeno linear sulfonado

$\log K_{ow}$ – Coeficiente de partição octanol-água

MO_x – Matéria orgânica

NP – Nonilfenol

NP₂EO – Nonilfenol com dois graus de etoxilação

NP₄EO – Nonilfenol com quatro graus de etoxilação

NP_nEO – Nonilfenol etoxilado

p_{ka} – constante de acidez

PO – Processos oxidativos

POAs – Processos oxidativos avançados

POE – Poluentes orgânicos emergentes

RNA – Ácido desoxirribonucleico

SLES – Lauril éter sulfato de sódio

UV – Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES.....	22
3.2	SURFACTANTES	22
3.3	ALQUILFENÓIS POLIETOXILADOS	23
3.3.1	Nonilfenol e seus etoxilados	24
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS.....	28
3.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	30
3.5.1	Processos Homogêneos.....	30
3.5.2	Processos Heterogêneos.....	31
3.6	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	32
3.7	ELETRÓLISE.....	34
3.8	FOTOELETROOXIDAÇÃO	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	SOLUÇÕES SINTÉTICAS	40
4.2	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	42
4.3	ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍLICA	44
4.4	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	45
4.5	ANÁLISES	46
4.5.1	UV/Visível.....	46
4.5.2	pH	46
4.5.3	Demanda química de oxigênio (DQO).....	46
4.5.4	Carbono orgânico total (COT).....	47
4.5.5	Cálculo da cinética de reação.....	48
4.5.6	Cálculo do consumo energético.....	48
4.5.7	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS)	48
4.5.8	Cálculo da intensidade de radiação UV e dose de radiação.....	49
4.5.9	Toxicidade e Fitotoxicidade.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

5.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	51
5.2	INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV NOS PROCESSOS FOTOMEDIADOS.....	53
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POR UV/VISÍVEL	54
5.4	DETERMINAÇÃO DA DQO E DO COT	57
5.5	DETERMINAÇÃO DO pH NAS SOLUÇÕES	62
5.6	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POR GC/MS	63
5.7	TOXICIDADE.....	68
5.7.1	Fitotoxicidade	69
5.7.2	Ecotoxicidade	74
6	CONCLUSÕES.....	78
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
8	TRABALHOS FUTUROS.....	80
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento decorrente de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação, a falta de consciência ambiental e o uso de uma série de compostos ou procedimentos incorretos que contribuem para o agravamento do problema. Dentro disso, o tratamento de efluentes industriais tóxicos é um assunto de grande interesse devido à magnitude dos impactos causados quando ocorre gerenciamento inadequado. Nos últimos anos a contaminação ambiental com poluentes orgânicos emergentes (POE) tem merecido crescente atenção. Os POE são compostos majoritariamente não regulados por legislações internacionais ou nacionais, cujos efeitos podem representar uma potencial ameaça para os ecossistemas e para a saúde humana. Os POE estão presentes nos seguintes nichos químicos: fármacos, toxinas das algas, biocidas, detergentes, retardantes do fogo, fragrâncias, plastificantes, produtos de higiene pessoal, entre outros. As principais fontes de poluição são os esgotos domésticos, águas residuais dos hospitais, explorações pecuárias, e indústria. Sua descarga diária e contínua nos cursos de água dão origem a níveis de contaminação elevados que superam a capacidade de autodepuração. Em geral, os POE exibem toxicidade aguda e podem provocar toxicidade crônica com efeitos na reprodução, fisiologia e crescimento dos seres vivos, sendo esses, alguns dos efeitos mais conhecidos.

Dentre os POE, podemos destacar o nonilfenol (NP), um composto xenobiótico recalcitrante, utilizado na fabricação de antioxidantes, lubrificantes e aditivos de óleo, sendo que a produção do surfactante nonilfenol etoxilado (NP_nEO), onde n é o grau de etoxilação, o seu principal uso, cerca de 65%¹. Esse surfactante possui um desempenho excepcional e, conseqüentemente, é amplamente utilizado na indústria, como detergente, emulsionante, agente umectante e dispersante, agente anti-estático, desemulsionante e solubilizante². No desengraxe alcalino da indústria de galvanoplastia utiliza-se o NP_nEO, que é um surfactante não-iônico que faz parte do grupo dos alquilfenóis polietoxilados (APEOs). Em função do grau de etoxilação, obtém-se produtos que exibem diferentes valores de balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) permitindo assim uma vasta gama de aplicação, a custos relativamente baixos. O NP_nEO é classificado pela *Environmental Protection Agency* como composto prioritário, pois seus metabólitos são bioacumulativos e xenoestrogênicos recalcitrantes. Quando encaminhado a processos de tratamento de efluentes convencionais, esses não são capazes de degradá-lo, mas

sim, de produzir seus metabólitos mais tóxicos tais como o nonilfenol com 4, 2 ou sem graus de etoxilação (NP₄EO, NP₂EO, NP), os quais são classificados como disruptores endócrinos. Tais compostos são semelhantes ao hormônio natural 17β-estradiol, podendo competir pelo sítio de ligação do hormônio perturbando o sistema hormonal de animais, inibindo ou estimulando o sistema endócrino.

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e processos oxidativos, baseados na mineralização dos poluentes. Os métodos envolvendo transferência de fase reduzem significativamente o volume do meio contaminado, obtendo duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado, ou seja, não resolve o problema dos poluentes orgânicos recalcitrantes. Os métodos oxidativos convencionais tem como vantagem o fato de destruir os poluentes e não somente transferi-los de fase. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos. Entre os mais utilizados, pode-se citar o tratamento biológico.

O tratamento biológico apresenta baixo custo, utilizando microrganismos, que promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos. O processo é sensível as condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo materiais tóxicos ou não biodegradáveis, e no caso do nonilfenol etoxilado produz metabólitos mais tóxicos que o composto inicial. Logo, a remoção desse poluente orgânico recalcitrante no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico e tais tecnologias convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente.

Nesse contexto os processos oxidativos avançados têm merecido destaque pela sua alta eficiência na degradação de compostos orgânicos mostrando-se como alternativa no tratamento de águas e efluentes. Esses são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie altamente oxidante, que em quantidades suficientes provocam a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob incidência de radiação UV. Dentre tais processos tem sido estudado o emprego de processos combinados fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos, destacando-se dentro desses a fotoeletrooxidação que nada mais é que a combinação do processo de eletrólise, fotólise direta e fotocatalise heterogênea, sendo considerada um processo limpo, pois os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons.

Este trabalho aplica a fotoeletrooxidação visando a degradação do surfactante NP₄EO e a aplicação dos processos em separado de eletrólise, fotólise direta e fotocatalise heterogênea, a fim de verificar suas contribuições e/ou sinergia para com o processo de fotoeletrooxidação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

A falta de informação, a não obrigatoriedade da monitorização dos POE, a ausência de metodologias de controle e de tecnologias de eliminação e tratamento são alguns dos fatores que contribuem para que os POE tenham merecido uma crescente atenção nos últimos anos. Com isso, esse trabalho tem como objetivo geral, a investigação do processo de fotoeletrooxidação (FEO) na degradação do POE NP₄EO a fim de minimizar os impactos ambientais e melhorar o gerenciamento dos recursos hídricos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ▲ Avaliar a capacidade de degradação do NP₄EO pelo processo de FEO utilizando um ânodo do tipo dimensionalmente estável (ADE[®]) composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e um cátodo composto por Ti/TiO₂;
- ▲ Avaliar se há formação de produtos intermediários mais tóxicos ou se há a mineralização completa do NP₄EO;
- ▲ Otimizar os parâmetros para o processo de FEO, visando a mineralização completa do NP₄EO ou produção de intermediários de reação não tóxicos;
- ▲ Verificar a influência em separado dos processos que compõe a FEO: fotólise direta, fotocatalise heterogênea e eletrólise;
- ▲ Sendo esse um xenoestrogênico recalcitrante, logra-se necessário investigar a toxicidade dos efluentes tratados por FEO.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES

A contaminação ambiental com poluentes orgânicos emergentes (POE) tem merecido crescente atenção nos últimos anos. Os POE são compostos maioritariamente não regulados por legislação internacional ou nacional, cujos efeitos podem representar uma potencial ameaça para os ecossistemas e para a saúde humana. Os POE incluem-se nos seguintes nichos químicos: fármacos, toxinas das algas, biocidas, **surfactantes**, subprodutos da desinfecção da água, retardantes do fogo, fragrâncias, plasticizantes, produtos de higiene pessoal, entre outros³. As principais fontes de poluição são os esgotos domésticos, águas residuais dos hospitais, explorações pecuárias, aquacultura e a indústria. Sua descarga diária e contínua nos cursos de água dá origem a níveis de contaminação elevados que superam a capacidade de autodepuração. Em geral, os POE exibem toxicidade aguda e podem provocar toxicidade crônica com efeitos na reprodução, fisiologia e crescimento dos seres vivos. Portanto os esforços em investigação requeridos são enormes. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA)¹ cita aproximadamente 87.000 substâncias que deveriam ser avaliadas quanto aos seus potenciais efeitos sobre o sistema endócrino, sendo o rol continuamente revisado e ampliado à medida que novos dados estão disponíveis.

A falta de informação, a não obrigatoriedade da sua monitorização, a ausência de metodologias de controle e de tecnologias de eliminação e tratamento são alguns dos fatores que contribuem para que os POE tenham merecido uma crescente atenção nos últimos anos.

3.2 SURFACTANTES

São compostos caracterizados pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Outra propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar agregados chamados micelas (fig. 1) que, geralmente, formam-se a baixas concentrações em água. Estas propriedades tornam os surfactantes adequados para uma ampla gama de

aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases.

Os surfactantes consistem de um grupo hidrofílico que está ligado a uma cadeia de hidrocarbonetos. O componente hidrofóbico é tipicamente uma grande cadeia equivalente a 8-18 átomos de carbono. Este grupo pode ser alifático, aromático ou uma mistura dos dois. Os surfactantes são geralmente classificados em quatro grupos, dependendo da carga do grupo hidrofílico: não-iônicos, aniônicos, catiônicos e anfotéricos⁴.

A presença de surfactantes em altas concentrações em estações de tratamento biológico produz espumas, o que causa problemas nas etapas de aeração e coagulação. Após o uso, surfactantes residuais e seus produtos de degradação são lançados em sistemas de tratamento de esgotos ou diretamente em águas superficiais⁵.

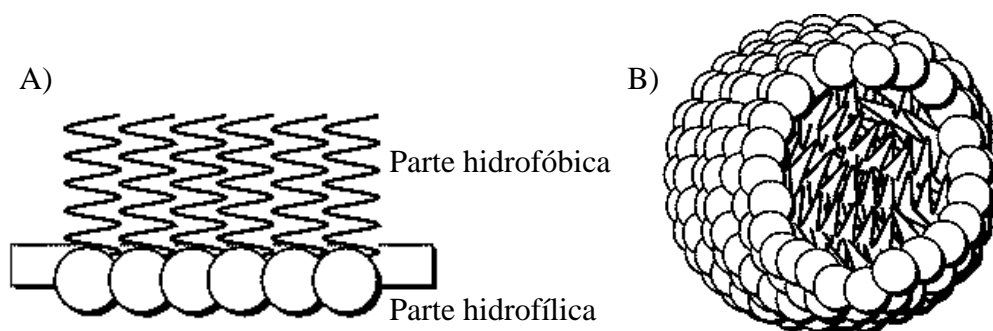


Figura 1. A) Arranjo de moléculas do surfactante e B) Arranjo micelar⁴.

3.3 ALQUILFENÓIS POLIETOXILADOS

Os alquilfenóis etoxilados (APEs) pertencem à classe de surfactantes não-iônicos fabricados através da reação do alquilfenol (AP) com óxido de eteno (EO), constituindo duas partes: a parte AP e o radical EO. Essa estrutura faz com que os APEs sejam solúveis em água contribuindo na dispersão da sujeira e gordura de superfícies, podendo ser usados como detergentes, agentes umectantes, dispersantes, emulsionantes, solubilizantes e agentes espumantes. Possuem amplas aplicações industriais, incluindo: papel e celulose, têxtil, revestimentos, defensivos agrícolas, óleos lubrificantes e combustíveis, metais e plásticos.

O APE comercial mais relevante é o nonilfenol etoxilado (NP_nEO), representando cerca de 80% da produção, das quais, 60% acabam no ambiente aquático^{6; 7}. APEs podem ser biodegradados através de um mecanismo que envolve a perda gradual das cadeias etoxi para

formar óxido de etileno, produtos carboxilados, nonilfenol (NP) e octilfenol (OP). Alguns estudos demonstram que esses metabólitos são mais tóxicos do que as substâncias de origem, possuindo a capacidade de mimetizar hormônios naturais por interagir com o receptor de estrógeno⁶. Os níveis desses metabólitos presentes no ambiente podem ser bem acima do limiar necessário para induzir a desregulação endócrina em animais. Esses resultados levantam a preocupação do público sobre o seu meio ambiente e efeitos na saúde humana⁸. As propriedades físico-químicas determinam o comportamento dos metabólitos no ambiente. A tabela 1 apresenta algumas dessas propriedades^{9; 10}

Tabela 1. Propriedades dos APs e APEs⁹.

Nome químico	Peso molecular	Solubilidade em água (mg L ⁻¹ a 20 °C)	logK _{ow}	K _{oc} (L kg ⁻¹)	Meia vida (dias)
NP	220,0	5,43	4,48	245,470	30; 35 – 58
Nonilfenol monoetoxilado (NP ₁ EO)	264,0	3,02	4,17	288,403	
Nonilfenol dietoxilado (NP ₂ EO)	308,0	3,38	4,21	151,356	
Nonilfenol trietoxilado (NP ₃ EO)	352,0	5,88	4,20	74,131	
Nonilfenol tetraetoxilado (NP ₄ EO)	396,0	7,65	4,30		

A fim de avaliar os riscos associados a essas substâncias, é necessário compreender a distribuição e destino dos APEs e dos seus metabólitos no ambiente. Esta avaliação incidirá sobre o conhecimento atual sobre o comportamento e destino dos metabólitos APE (NP, OP, NP₁₋₄EO) no ambiente.

3.3.1 Nonilfenol e seus etoxilados

O NP é um composto xenobiótico recalcitrante, formado por um anel de fenol e por uma cadeia de nove átomos de carbono na posição *para* (fig. 2). Sob condições ambientais, é um líquido viscoso e hidrofóbico com um valor de log K_{ow} de 4,48 e baixa solubilidade em água (fig. 2). Possui baixa mobilidade limitando sua capacidade de difundir-se na fase aquosa do solo e sedimentos¹¹. A pressão de vapor e a constante da lei de Henry para o NP são 2,07 10⁻² Pa e 8,39 10⁻¹ Pa m³ mol⁻¹ respectivamente, sugerindo que esse é um composto orgânico semi-volátil capaz de realizar troca água/ar¹² e, uma vez que o NP atinge a atmosfera pode ser transportado para os ecossistemas aquáticos e terrestres por deposição úmida¹³.

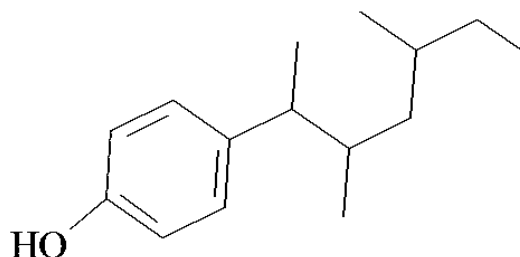


Figura 2. Estrutura química do NP ¹³.

Desde que o NP foi sintetizado pela primeira vez em 1940, o seu uso e produção têm aumentado de forma quase exponencial^{14; 15}. A produção anual de NP chegou a 154,2 mil toneladas nos EUA¹⁴, 73.5 mil toneladas na Europa¹⁶, 16,5 mil toneladas no Japão e 16 mil toneladas na China¹⁷ e, de acordo com as estatísticas mais recentes fornecidos pela Comissão Europeia de surfactantes orgânicos e seus intermediários¹⁸, a quantidade total de surfactantes excluindo sabão produzido na Europa ocidental em 2010 foi estimada em 2,94 milhões de toneladas. O NP é utilizado na fabricação de antioxidantes, lubrificantes e aditivos de óleo, sendo que a produção do surfactante NP_nEO é seu principal uso, cerca de 65%¹. Esse surfactante possui um desempenho excepcional e, conseqüentemente, é amplamente utilizado na indústria, como surfactante, emulsionante, agente umectante e dispersante, agente anti-estático, desemulsionante e solubilizante^{2; 19}.

A indústria de galvanoplastia utiliza o surfactante NP_nEO no desengraxante alcalino. Este, possui uma cadeia que segue a distribuição de *Poisson*, e uma recalcitrância que aumenta com a diminuição do número de grupos etoxilados²⁰. Devido ao uso extensivo como surfactante o NP_nEO atinge as estações de tratamento de efluentes e de águas residuais em quantidades substanciais, onde são biodegradados em seus metabólitos mais tóxicos^{21; 22; 23}. O destino do NP em diferentes nichos ambientais (águas, sedimentos, solo e ar) é controlado principalmente por suas propriedades físico-químicas e estas, por sua vez influenciam a sua degradação. Na camada superficial de águas naturais, a concentração de NP pode diminuir devido à fotólise induzida por luz solar²⁴, mas não em sedimentos que tem uma semi-vida prevista de mais de 60 anos²⁵.

A remoção de contaminantes de superfície é muito importante, visando reduzir sua concentração, já que as características químicas e biológicas dos aquíferos não são favoráveis para a degradação²⁶. As temperaturas das águas subterrâneas estão na gama psicrófila e ambas as fontes de carbono e oxigênio são limitadas. Como consequência, os recursos microbiológicos

de tal ecossistemas são limitados e os contaminantes sofrem taxas de degradação extremamente lentas, permitindo assim, que os contaminantes se dispersem até vários km da fonte de contaminação¹¹.

A primeira evidencia da atividade estrogênica dos alquilfenóis foi publicada por Dodds e Lawson²⁷. Soto, Justica, Wray e Sonnenschein⁸ acidentalmente observaram que o NP, empregue na produção de tubos de ensaio utilizados em seus experimentos, eram capazes de iniciar a proliferação de células tumorais da mama como se houvesse estrogênio presente. O NP imita o hormônio natural 17β -estradiol podendo competir pelo sítio de ligação do receptor de estrogênio (fig. 3A)^{28; 29} devido à sua semelhança estrutural (fig. 3B). O NP é composto por vários isômeros^{30; 31}, sendo que, pesquisas recentes têm focado em relacionar a atividade endócrina a estrutura molecular do isômero. Para que o NP exiba atividade endócrina o grupo fenólico-OH deve estar na posição *para* na cadeia lateral alifática ramificada³², o que significa que nem todos os isômeros do NP são capazes de induzir atividade estrogênica³³.

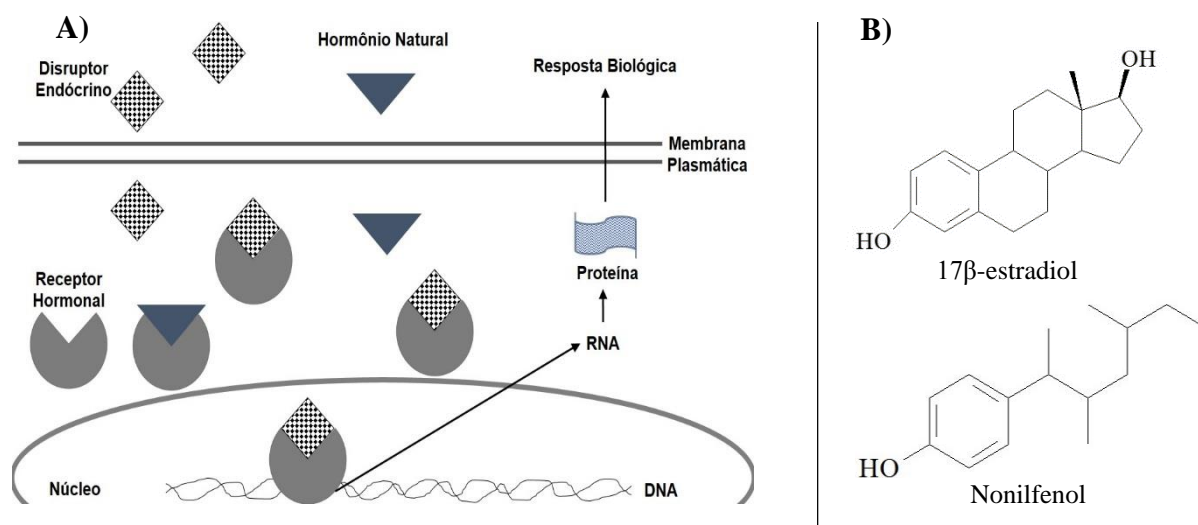


Figura 3. (A) Interação entre o disruptor endócrino e o receptor do hormônio natural e possíveis respostas biológicas; (B) Semelhança estrutural entre o hormônio natural 17β -estradiol e o NP³³.

O 17β -estradiol é um hormônio produzido naturalmente que influencia o desenvolvimento e manutenção das características sexuais femininas, maturação e função dos órgãos sexuais secundários, também envolvido no sistema neuroendócrino e do esqueleto²⁸. Recentemente foi estabelecido que o NP possui atividade antiandrogênica, ou seja, é capaz de interferir no funcionamento adequado dos andrógenos, o qual é essencial para o desenvolvimento do sistema reprodutivo masculino. O mecanismo sugerido não é por concorrência direta com o receptor do andrógeno, mas sim por múltiplas etapas de ativação do receptor do andrógeno³⁴.

No caso de xenoestrogenos, foi demonstrado em várias investigações de que o efeito de dois ou mais compostos com capacidade de desregulação do sistema endócrino, mesmo em baixas concentrações, podem ser aditivos ou sinérgicos, assim, é esperado que o NP desencadeie uma variedade de respostas nos organismos³⁵.

Com isso, a toxicidade do NP tem recebido atenção especial. O NP é capaz de interferir nos sistemas de regulação de diferentes tipos de células por meio de vários mecanismos, que incluem³⁶:

- ▲ Desencadear toxicidade em células respiratórias, provavelmente, alterando a permeabilidade da membrana mitocondrial³⁷;
- ▲ Afetar negativamente o transporte ativo de cálcio do retículo sarcoplasmático de células músculo esqueléticas em repouso³⁸;
- ▲ Inibir o crescimento e diferenciação de células do sistema neural de murinos e sua apoptose induzida³⁹;
- ▲ Aumentar a proliferação de células da glândula mamária⁴⁰;
- ▲ Alterar a cinética do ciclo celular, através da conversão de estruturas imaturas em estruturas maduras⁴⁰;
- ▲ Produzir associações teloméricas e aberrações cromossômicas⁴¹.

Todas estas observações demonstram a capacidade do NP interferir em vários tipos de células e órgãos, com diferentes modos de ação em concentrações tão baixas quanto $0,01 \text{ mg dia}^{-1}$ ⁴⁰, indicando que os efeitos do NP são muito variados e imprevisíveis, como consequência da sua capacidade de iniciar numerosas respostas. Com isso os ecossistemas aquáticos têm sido amplamente estudados, e os organismos preferidos para avaliação de toxicidade são algas, invertebrados e peixes. Devido a estas observações preocupantes, os países europeus começaram a tomar medidas contra compostos nonilfenólicos, em primeiro lugar, com a introdução de acordos voluntários entre a indústria e os governos para reduzir o uso e produção de derivados de NP⁴². Posteriormente o NP e seus etoxilados foram designados como substâncias perigosas prioritárias (PHS) na Diretiva 2000/60/CE⁴³.

NP_nEO está sendo substituído por outros surfactantes para uso doméstico na maioria dos mercados europeus, canadenses e japoneses, principalmente por álcoois etoxilados. Estes surfactantes são menos eficientes, mas considerados ambientalmente seguros, degradando-se mais rapidamente⁴⁴. Atualmente a *Environmental Protection Agency* (EPA)¹ aceitou os riscos do NP e preparou uma orientação para a qualidade da água do ambiente, recomendando concentrações abaixo de $6,6 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, muitos outros países, incluindo China, Índia e

países da América do Sul usam e produzem compostos nonilfenólicos em grandes quantidades, sendo que nenhuma ação foi tomada para reduzir ou eliminar seu uso.

Para tanto, faz-se necessário compreender a tratabilidade de compostos nonilfenólicos, sendo um fator crucial na previsão do destino ambiental destes compostos.

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS

Os processos oxidativos visam a mineralização dos poluentes orgânicos e não somente a transferência de fases. A mineralização dos poluentes pode ocorrer por métodos biológicos, físicos ou químicos, sendo que, dentre os mais utilizados, podemos citar o biológico. Este, é mais utilizado devido a possibilidade de tratar grandes volumes, baixo custo e versatilidade. Nesse tipo de tratamento, microrganismos promovem a conversão da matéria orgânica em constituintes inorgânicos. Os microrganismos podem ser divididos em aeróbios, que utilizam oxigênio molecular, produzindo CO_2 e H_2O ou anaeróbios, que não utilizam oxigênio molecular, levando a produção de CO_2 e CH_4 , cujo acceptor de elétrons pode ser uma das espécies químicas NO_3^- ou SO_4^{2-} ⁴⁵.

Ainda que muito utilizado, os tratamentos biológicos apresentam dificuldades operacionais, pois o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente (presença de compostos tóxicos xenobióticos, recalcitrantes), além de gerar grande quantidade de biomassa e de necessitar longo tempo para oxidação total da matéria orgânica⁴⁶.

Embora os processos oxidativos sejam, geralmente, o preposto no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial⁴⁷. Um exemplo deste inconveniente é a biodegradação do NP_nEO em seus metabólicos mais tóxicos, tais como, $\text{NP}_{4,0}\text{EO}$, o que pode ser visualizado na figura 4.

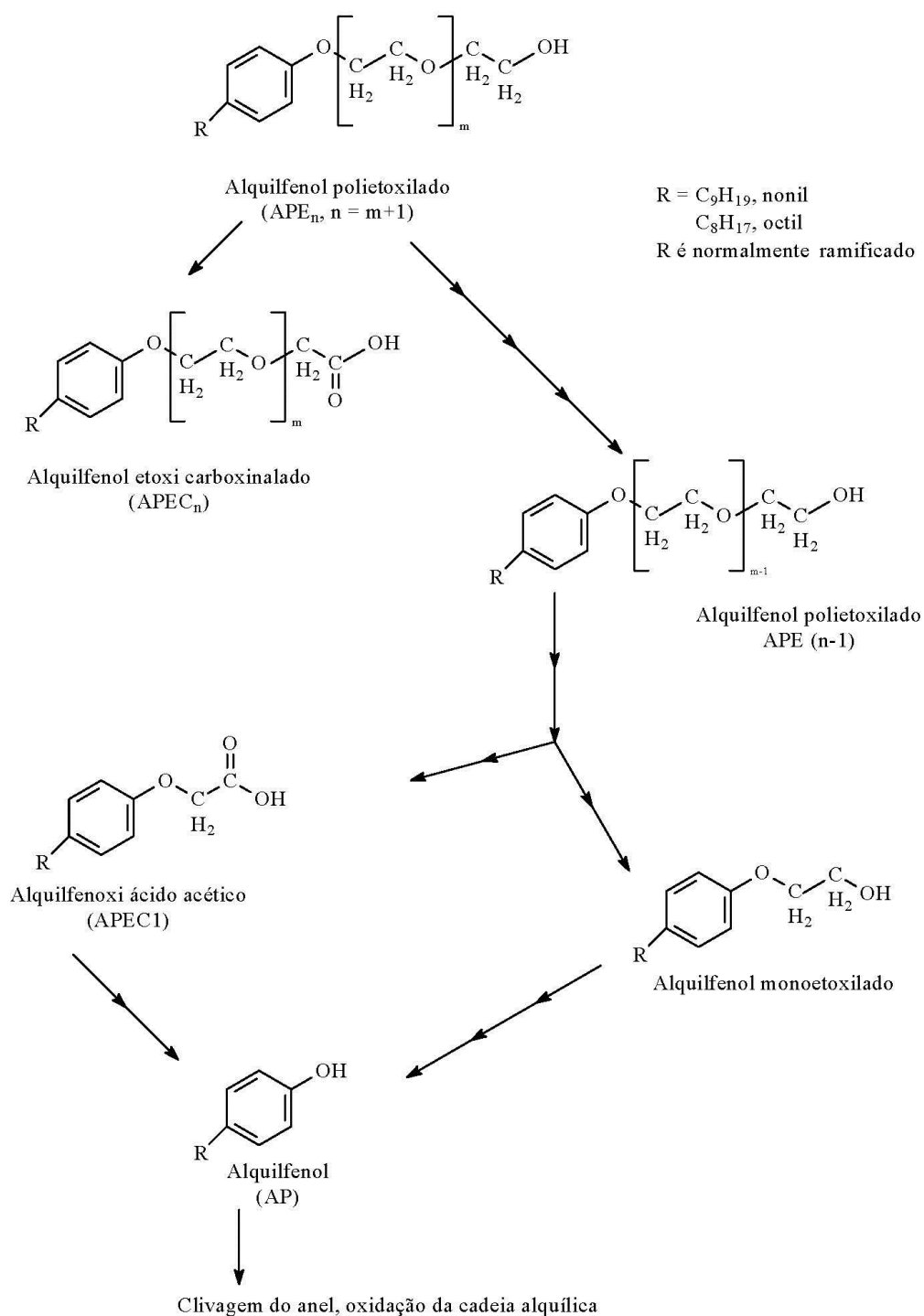


Figura 4. Biodegradação dos APEOs em seus metabólitos mais tóxicos⁶.

Levando em consideração que as matrizes de interesse são compostas de substâncias com alta toxicidade e/ou recalcitrância, torna-se necessário a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs são processos considerados limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida. Caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO₂, H₂O e ânions inorgânicos através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila (\bullet OH), que possui alto potencial de oxidação, como apresentado na tabela 2⁴⁸.

Tabela 2. Potencial eletroquímico dos agentes oxidantes mais utilizados⁴⁸.

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 \bullet OH pode ser gerado através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de rutênio (RuO₂) e irradiação ultravioleta (UV)⁴⁹.

As vantagens dos POA em relação a outros processos são:

- ▲ Mineralizam os poluentes recalcitrantes e/ou os tornam passíveis de biodegradação;
- ▲ Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- ▲ Possuem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- ▲ Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- ▲ Quando da produção de oxidante em suficiência, mineralizam os contaminantes não formando subprodutos;
- ▲ Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;

3.5.1 Processos Homogêneos

Os sistemas homogêneos não possuem catalisadores na forma sólida, e a degradação dos poluentes orgânicos pode ser efetuada por dois mecanismos: a **fotólise direta** e a **geração do \bullet OH**. Na **fotólise direta**, a luz é a fonte capaz de produzir a mineralização do poluente e/ou desinfecção. Em comparação com processos envolvendo o \bullet OH, tem, geralmente, menor

eficiência. A **geração do $\bullet\text{OH}$** pode ser realizada pela presença de oxidantes fortes, como o H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação UV, ou ainda, feixe de elétrons, plasma, radiólise, ultrassom.

3.5.2 Processos Heterogêneos

São sistemas que utilizam catalisadores, usualmente semicondutores, que aumentam a velocidade da reação. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas, a região de mais baixa energia, chamada banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de mais alta energia, chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais⁵⁰. Entre essas duas regiões existe a zona de “*band-gap*”. A energia de “*band-gap*” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Nos semicondutores, existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica, o que pode ser visualizado na figura 5⁵¹.

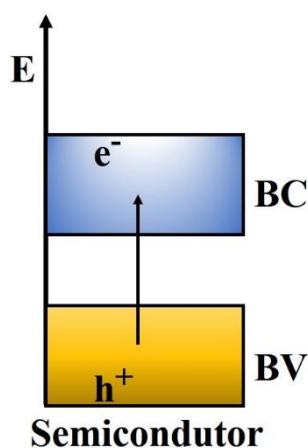


Figura 5. Níveis energéticos dos materiais semicondutores⁵².

A literatura menciona catalisadores semicondutores, tais como 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 propriedades⁵². Dentre esses, a oxidação eletroquímica vem se destacando, pois oferece opções viáveis para solucionar

problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos, sendo capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, podendo também funcionar em concomitância com outros processos. 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, que merece destaque entre os processos heterogêneos é a fotocatalise heterogênea (FH) que tem sido extensivamente estudada^{53; 54; 55}.

3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A FH consiste na catálise de reações fotoquímicas na superfície de um semiconductor, que envolve duas reações simultâneas, a oxidação por lacunas na BV e a redução por elétrons fotogerados na BC do semiconductor, respectivamente⁵⁶. Esse processo em solução aquosa ocorre em diferentes etapas (fig. 6):

- ▲ Transferência do reagente do seio da solução para a superfície do fotocatalisador;
- ▲ Adsorção do reagente;
- ▲ Reação química;
- ▲ Dessorção do reagente;
- ▲ Remoção dos produtos da região interfacial⁵⁷.

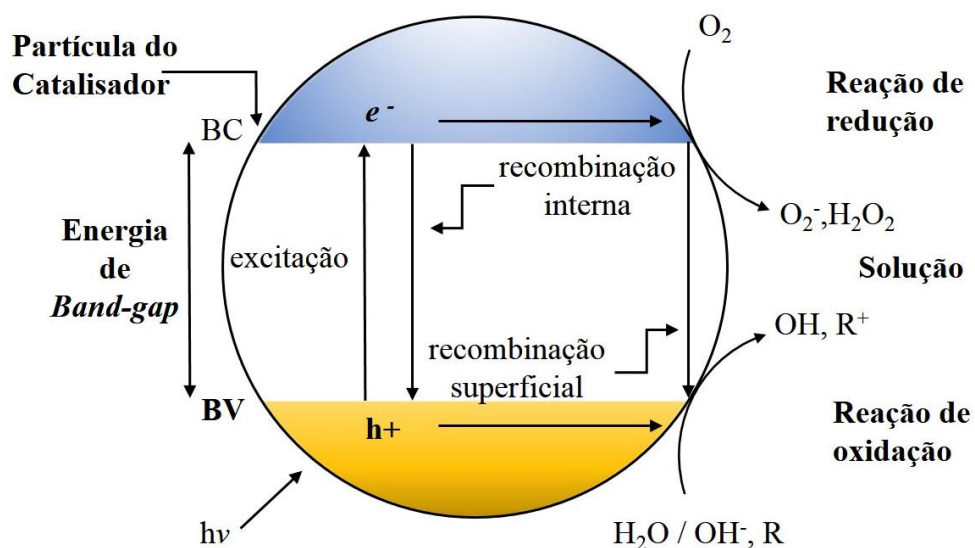


Figura 6. Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semiconductor⁵².

Cada uma dessas etapas pode se tornar determinante da velocidade do processo reacional dependendo da concentração do reagente, da mobilidade das espécies em solução, do tipo de adsorção e, no caso de sistemas eletroquímicos, de sobrepotenciais de ativação e ôhmico⁵⁸. A velocidade de degradação de compostos orgânicos na superfície de fotocatalisadores segue em geral mecanismos de reação interpretados por cinética de ordem zero e primeira ordem^{59; 60}.

Um dos semicondutores mais utilizados na FH para decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes, devido ao baixo custo de produção, não apresentar fotocorrosão, além de ser considerado inerte química e biologicamente e de considerável fotoatividade sob radiação ultravioleta tem sido o TiO_2 ⁶¹.

Além das propriedades citadas, o TiO_2 apresenta uma conveniente posição da borda da BV e da BC permitindo o desenvolvimento de reações de óxido-redução para muitas substâncias químicas. A atividade fotocatalítica se inicia com o processo de separação de cargas que ocorre sob irradiação UV.



A interação deste par com substâncias doadoras/receptoras de elétrons promove reações de oxidação e redução na superfície do semicondutor. Em geral, os elétrons reagem com oxigênio, enquanto as lacunas geram $\bullet\text{OH}$ em água⁶².



Com isso os elétrons gerados na BC podem reagir com o oxigênio produzindo superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (reação 5) e a sequência de reações promove a formação de peróxido de hidrogênio⁶³.

A principal desvantagem na utilização do TiO_2 como material fotocatalítico deve-se ao seu alto valor de *bandgap*, $E_{bg} = 3,2$ eV restringindo a fotoatividade⁵⁶. O aumento da atividade fotocatalítica de TiO_2 pode ser alcançada através da diminuição do seu intervalo de banda

proibida. A diminuição do *gap* pode ser alcançado através da utilização de dopantes aniônicos e catiônicos⁶⁴. Outra vantagem de se adicionar outros semicondutores inclui a minimização da recombinação das cargas fotogeradas, do par e^-/h^+ . Um dos semicondutores que vem sendo empregado junto com o TiO_2 para o incremento da atividade fotocatalítica, passível de polarização é o óxido de rutênio (RuO_2)^{64; 65; 66}.

3.7 ELETRÓLISE

A eletrólise consiste na aplicação de um potencial ou densidade de corrente em uma célula eletroquímica composta de um ou mais pares de eletrodos (ânodos e cátodos), gerando assim um campo elétrico. Os pares de eletrodos polarizados atuam nas reações de redução, que ocorrem no cátodo, e nas reações de oxidação, que ocorrem no ânodo. Essa, por si só, não se caracteriza por um POA, entretanto, com a utilização de materiais especiais, como eletrodos metálicos revestidos de óxidos de metais semicondutores, podem propiciar a geração de $\bullet OH$ fisicamente adsorvido na superfície anódica durante a eletrólise da água. A geração desse agente oxidante é realizada sem que ocorra a perda ou dissolução do material anódico, sendo por esse motivo denominados como ânodos dimensionalmente estáveis (ADE[®])⁶⁷.

Os ADE[®] são eletrodos de óxidos metálicos depositados sobre um substrato metálico. Dentre os substratos metálicos mais utilizados na fabricação dos ADE[®], podemos citar o titânio. Um dos óxidos ativos mais conhecidos é o RuO_2 , de estrutura rutilo. Possui propriedades electrocatalíticas seletivas e com capacidade de aumentar a estabilidade do material base, sendo considerado também um electrocatalisador ativo para a reação de desprendimento de oxigênio, além de apresentar alta atividade, ser eletricamente inerte, ter equilíbrio ideal entre a condutividade protônica e eletrônica.

Em conjunto com o Ti forma um óxido misto do tipo $Ti/Ti_{(1-x)}Ru_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$), sendo que com a composição entre 0-70 % de Ti, a resistividade do $Ti/Ti_{(1-x)}Ru_xO_2$ é inalterada. Este tipo de ânodo apresenta alta resistência mecânica, elevada área superficial e longa vida útil. Além disso, estes óxidos apresentam como característica uma morfologia homogênea, com uma grande área ativa. Com a utilização do RuO_2 há um aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 alcançado através da diminuição do seu intervalo de banda proibida, minimizando a recombinação das cargas fotogeradas, i.e. do par e^-/h^+ , caso a posição relativa das bordas das

BV e BC favoreçam o escoamento das cargas fotogeradas. Quando este é empregado, torna-se possível a diminuição da queda ôhmica, reduzindo assim os gastos com energia elétrica.

A oxidação anódica de contaminantes orgânicos em meio aquoso pode ocorrer por duas vias: conversão e combustão eletroquímica.

- ▲ Conversão eletroquímica: onde os compostos não biodegradáveis são transformados em compostos biodegradáveis.

Supondo que a superfície do ânodo é constituída por um óxido metálico (MO_x), o processo de oxidação começa pela descarga da água em meio ácido ou OH^- em meio básico para dar lugar a formação do radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo, como mostra a equação (9):



Em um segundo momento, o radical hidroxila pode reagir com o oxigênio presente no óxido anódico formando um óxido superior:



Pode-se assim, considerar que coexistem na superfície do ânodo dois estágios de oxigênio ativo, um quimicamente adsorvido e outro, o $\bullet\text{OH}$, fisicamente adsorvido. Na ausência de matéria orgânica oxidável, ambos os estágios de oxigênio ativo produzem O_2 , conforme:

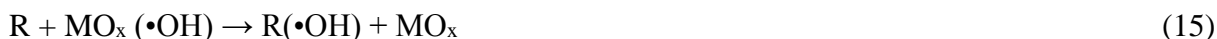


Na presença de matéria orgânica oxidável (R) pode-se ter a completa mineralização com a ação do radical hidroxila ou a interação com o oxigênio ativo quimicamente adsorvido, obtendo produtos da oxidação seletiva, conforme:



- ▲ Combustão eletroquímica: onde todos os contaminantes orgânicos são mineralizados.

Essa pode ocorrer por combustão direta, onde o composto orgânico é degradado a CO_2 em uma única etapa, ou combustão indireta, que compreende a hidroxilação (reação 15) e a desidrogenação (reação 16) de compostos orgânicos (R e R'H) com $\bullet\text{OH}$.





Nesse último passo o oxigênio pode reagir com o radical orgânico $\bullet R'$ resultando num radical hidroperóxido $R'OO\bullet$ (reação 17), o qual é suficientemente ativo para subtrair um hidrogênio de outro contaminante $R''H$ (reação 18). Os hidroperóxidos 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 CO_2 , água e íons inorgânicos.



67; 68; 69; 70

Pesquisas recentes têm apontado o emprego de processos combinados fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos ou complementares. A eletrólise pode ser assistida pela fotocatalise heterogênea quando a superfície do eletrodo apresentar fotoatividade, ou seja, desde que a célula de possua um ânodo do tipo ADE[®]. Um desses métodos tem sido extensivamente estudado, a fotoeletrooxidação (FEO)⁷¹.

3.8 FOTOELETROOXIDAÇÃO

O processo de FEO nada mais é que a combinação do processo de eletrólise, fotólise direta e fotocatalise heterogênea, ou seja, a aplicação de um potencial ou densidade de corrente, juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta que ilumina a superfície semicondutora do ânodo da célula eletroquímica⁷².

O semicondutor pode ser utilizado como um fotoanodo e, na presença de um contra eletrodo, pode ser polarizado, minimizando a recombinação do par e^-/h^+ e aumentando a eficiência fotocatalítica para oxidação de poluentes orgânicos. Esta configuração permite que o processo de fotocatalise heterogênea seja eletroquimicamente assistido (FEO), através da aplicação de um potencial externo⁷³. Como resultado, mais elétrons podem ser transportados pelo circuito externo. A polarização do eletrodo favorece as reações de oxidação na sua superfície, o que resulta em um gradiente de concentração que promove a difusão da espécie em solução até a superfície do fotocatalisador, aumentando a eficiência da reação de oxidação⁷⁴.

A FEO é considerada um processo limpo, pois os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons, apresentando algumas vantagens em relação a outros tratamentos:

- ▲ Não troca o contaminante de fase, mas transforma-o quimicamente (mineralização do contaminante);
- ▲ Extensivamente utilizada para contaminantes refratários, xenobiótico, xenoestrogênicos, não biodegradáveis;
- ▲ Não gera lodo;
- ▲ Não requer a adição de produtos químicos, como outros POAs.

Como desvantagens do processo, podemos citar:

- ▲ Possível formação de subprodutos mais tóxicos;
- ▲ Pode necessitar de grande tempo de retenção;
- ▲ Custo relativamente elevado em comparação à processos biológicos.

A FEO tem sido estudada por diversos autores para a degradação de compostos aromáticos refratários, organoclorados, efluente de papel e celulose, corantes da indústria têxtil, chorume de aterro sanitário e industrial^{71; 73; 75}.

O mecanismo de reação do processo de FEO é motivo de muitas discussões dentre os pesquisadores. As principais fontes de discussão entre esses, estão relacionadas à identificação da espécie iniciadora do processo, à região onde ocorre a oxidação, e às espécies intermediárias formadas^{52; 76}.

Como dito anteriormente, a oxidação anódica pode ocorrer por troca direta entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo ou de forma indireta pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo.

Quando a eletrólise é conduzida a potenciais tais que a evolução de oxigênio ocorre de forma simultânea, a oxidação indireta parece ser a principal rota⁵². A hipótese mais aceita atualmente para o mecanismo de reação da FEO está representada na figura 12^{77; 78}.

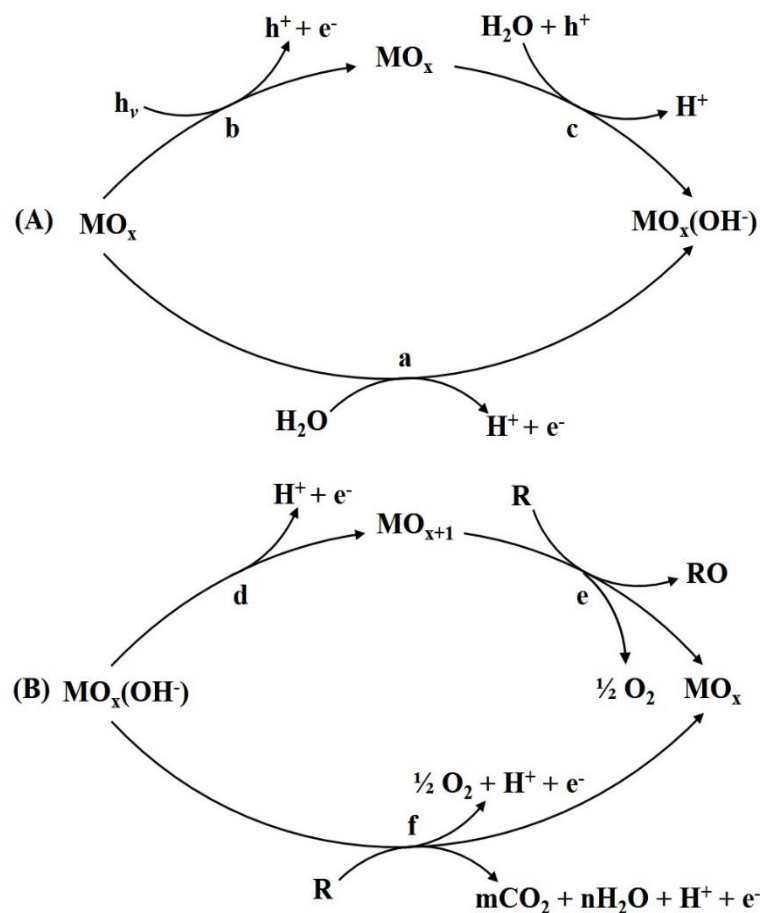
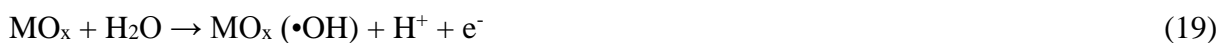


Figura 7. Esquema dos mecanismos de oxidação do processo de FEO. (A) é a formação dos $\bullet\text{OH}$ na superfície do eletrodo e (B) é a oxidação dos compostos orgânicos⁷⁹.

Na eletrólise, a descarga das moléculas de água na superfície do ânodo formam $\bullet\text{OH}$ fisicamente adsorvidos, de acordo com a reação 19:



De forma paralela, a incidência de radiação sobre o óxido promove elétrons para a banda de condução, ocorrendo a formação do par elétron/lacuna, conforme reação 20:



A formação da lacuna positiva (h^+) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com a reação 21:



Após a formação do $\bullet\text{OH}$ duas rotas são possíveis para a oxidação: direta ou gradativa⁷⁷.

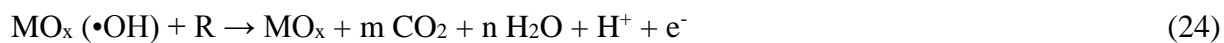
Na oxidação gradativa ocorre a promoção dos óxidos a óxidos superiores, reação 22:



Esses óxidos superiores oxidam os compostos orgânicos, conforme reação 23:



Na oxidação direta os $\bullet\text{OH}$ podem oxidar diretamente os compostos orgânicos, de acordo com a reação 24:



A evolução do oxigênio concorre com as reações (23 e 24)^{52; 67; 77}.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista os objetivos do presente trabalho, foram realizados ensaios de Fotoeletrooxidação (FEO) com uma solução baseada na composição de um efluente industrial contendo o surfactante NP₄EO, a fim de simular o efluente de desengraxante alcalino da indústria de galvanoplastia, variando as configurações da FEO (fonte de radiação UV e densidade de corrente). Realizou-se também, ensaios de fotólise direta, fotocatalise heterogênea e eletrólise separadamente para avaliar suas contribuições independentes e/ou efeitos sinérgicos para com processo de FEO. As etapas de trabalho realizadas estão apresentadas na figura 8.

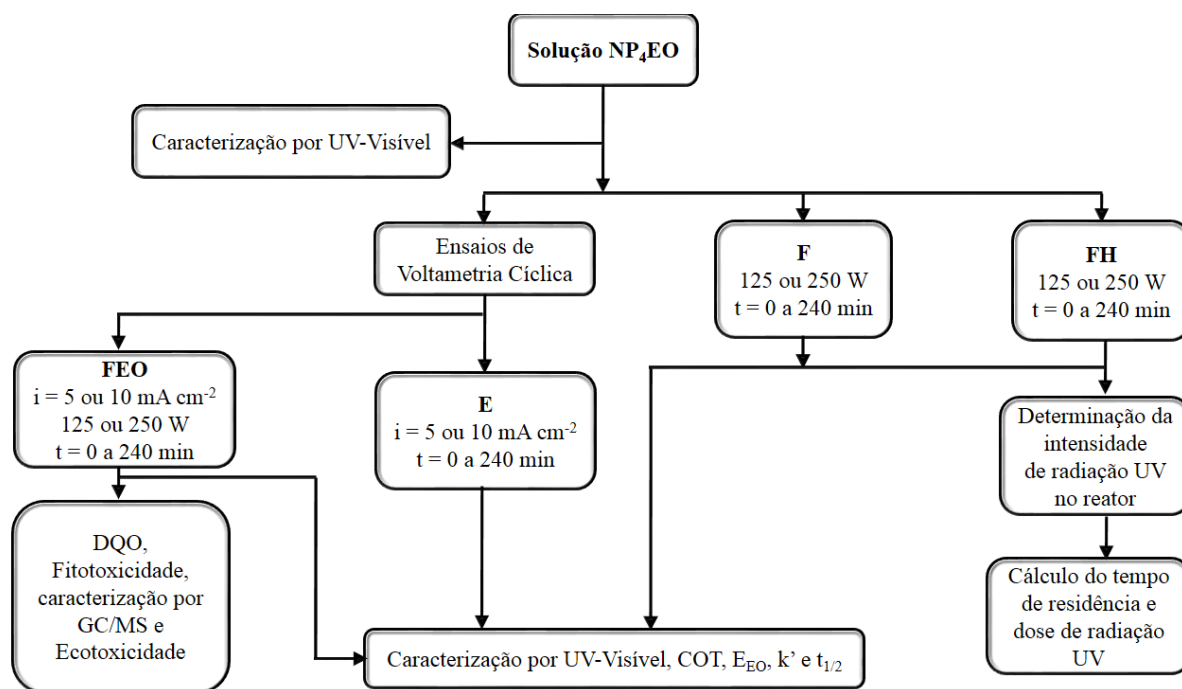


Figura 8. Etapas de trabalho realizadas.

4.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS

O reagente Ultralex NP40[®], de concentração 1,02 g mL⁻¹ de NP₄EO, usado comercialmente para preparar desengraxantes alcalinos, foi utilizado como fonte de NP₄EO. A solução mãe de 5100 mg L⁻¹ foi preparada retirando-se uma alíquota de 5 mL do produto comercial, diluindo-o em água destilada para um volume final de 5 L.

A solução inicial foi preparada retirando-se uma alíquota de 50 mL da solução mãe, diluindo-a em água destilada para um volume final de 5 L tendo a concentração final de 51 mg L⁻¹. Devido à baixa condutividade elétrica da solução, uma tensão mais elevada era necessária para atingir a densidade de corrente desejada, aumentando assim a energia consumida. Então, foi adicionado um eletrólito de suporte na solução para aumentar a condutividade elétrica, e a transferência de massa, diminuindo a energia consumida⁷¹. O Na₂SO₄ foi escolhido como eletrólito de suporte, porque pode oferecer altos níveis de ânions sulfato (SO⁴⁻), o que pode aumentar a transferência de carga. Além disso o SO⁴⁻ pode ser oxidado a ânions peroxissulfato (S₂O₈²⁻), que podem atuar não só como eletrólitos de suportes, mas também como agentes oxidantes⁷⁹. Uma concentração de 0,25 mg L⁻¹ do eletrólito de suporte foi adicionada a todas as soluções iniciais.

Para a confirmação da concentração de 51 mg L⁻¹ de NP₄EO na solução inicial foi realizada uma curva de concentração para determinação quantitativa em um espectrofotômetro *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd*, utilizando como padrão o reagente Ultranex NP40[®], de concentração 1,02 g mL⁻¹, cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm e leituras no comprimento de onda de 600 nm. Os pontos testados e o ajuste linear encontram-se na figura 9.

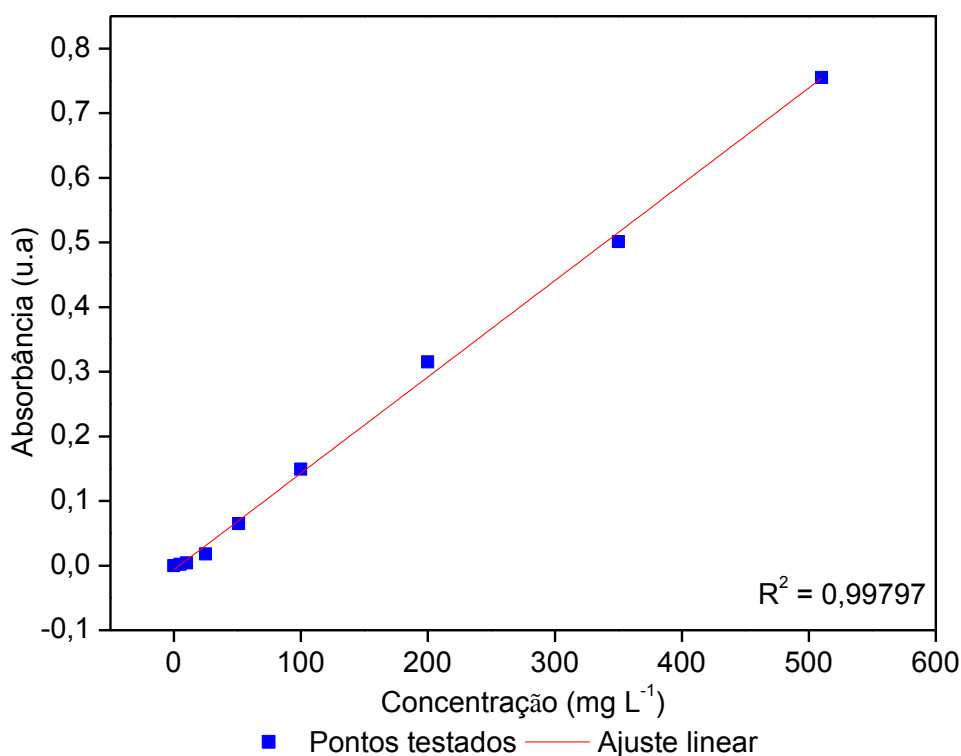


Figura 9. Pontos testados e ajuste linear para verificar a concentração de 51 mg L⁻¹ de NP₄EO na solução inicial.

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental está representado na figura 10 e 11.

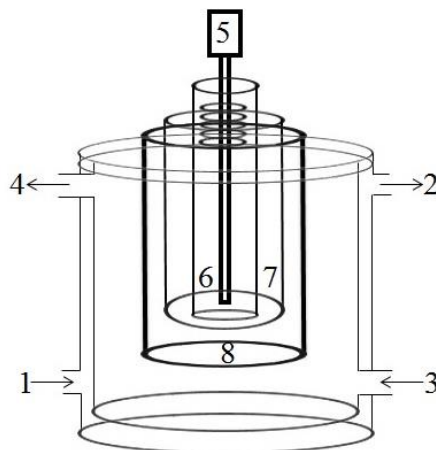


Figura 10. Reator para o processo de FEO, onde 1 é a entrada de arrefecimento, 2 é a saída de arrefecimento, 3 é a entrada do efluente, 4 é a saída do efluente, 5 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 6 é o bulbo de quartzo, 7 é o cátodo de Ti/TiO_2 e 8 é o ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.



Figura 11. Foto da montagem experimental utilizada para o processo de FEO.

O reator utilizado para os processos é de vidro borossilicato, anelar, com capacidade de 3 L, acoplado a um ultratermostato para controle da temperatura, operando em sistema de batelada com recirculação. Os eletrodos são semicondutores. O cátodo é de Ti/TiO_2 com área superficial geométrica de 118 cm^2 (fig. 12A) 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. 12B) colocados de forma concêntrica em torno da lâmpada permanecendo sob a incidência de radiação UV, com geometria de irradiação negativa (fig. 13)^{52; 80}, sendo esses limpos depois de cada experimento com uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluído em água destilada até uma concentração de 25%.

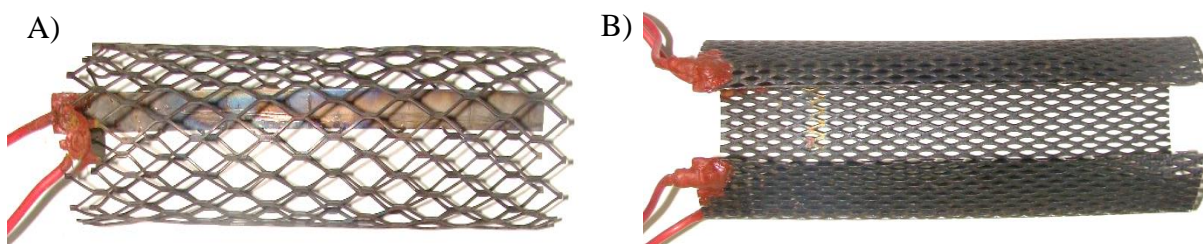


Figura 12. A) Cátodo de Ti/TiO₂ com área superficial geométrica de 118 cm². B) Ânodo do tipo ADE[®] composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ com área superficial geométrica de 475,2 cm².

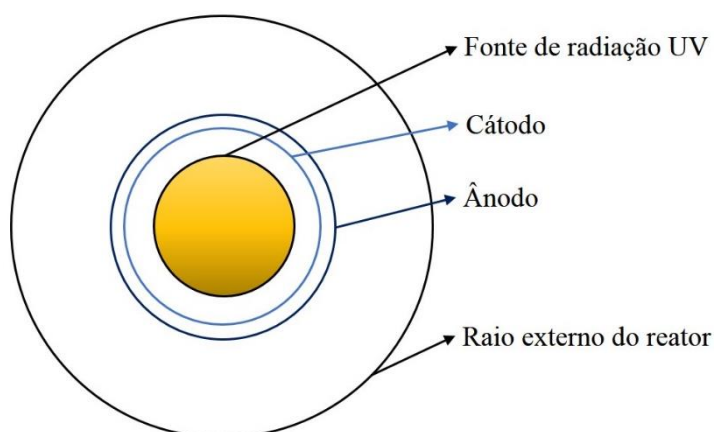


Figura 13. Seção transversal do reator anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x, exibindo irradiação negativa.

Como fonte de radiação UV, foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W e 250 W e seus respectivos reatores, sem o bulbo de vidro acoplada a um tubo de quartzo (fig. 14).

A irradiação UV é um parâmetro importante para os processos foto-mediados. Essa pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de $\lambda = 40$ a 400 nm, podendo ser dividida em⁸¹:

- ▲ UV vácuo – 40 a 200 nm;
- ▲ UV C – 200 a 280 nm;
- ▲ UV B – 280 a 315 nm;

▲ UV A – 315 a 400 nm;

Dentre as fontes de irradiação, as lâmpadas de vapor de mercúrio são muito utilizadas, isso se deve ao fato delas terem baixo custo, facilidade de funcionamento, boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e boa eficiência espectral (proporção de radiação emitida no UV), sendo que, o espectro de emissão depende fortemente da pressão dos gases dentro do bulbo interno. Essas, sendo de alta pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por cobrir toda a região UV⁶⁸.



Figura 14. Fontes luminosas de 250 W e 125 W, e o bulbo de quartzo.

As fontes de radiação UV geralmente são instaladas em volta de um reator tubular ou no eixo de um reator anelar, no primeiro caso tem-se uma irradiação positiva e no segundo caso tem-se uma irradiação negativa, onde a energia radiante emitida é absorvida pelo sistema reacional contido no volume do reator anelar, sendo essa, a forma em que se tem maior eficiência da radiação UV emitida pela fonte externa, como observado na figura 13⁸².

Um volume de 5 L da solução de trabalho é colocada no reservatório que alimenta o reator a uma vazão média de 1 L min^{-1} com auxílio de uma bomba peristáltica.

4.3 ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍLICA

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizadas com a solução sintética contendo o surfactante NP₄EO com e sem o eletrólito de suporte Na₂SO₄. O ânodo de trabalho era do tipo ADE[®] composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, com área de $1,5 \text{ cm}^2$, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência sendo de calomelano saturado. No caso do ânodo utilizado neste estudo,

o experimento voltamétrico foi realizado entre 0,4 – 1,4 V vs. ECS. O potenciostato utilizado foi da marca *EG&G Princeton Applied Reserch Modelo 273A*.

4.4 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de FEO, bem como os de F, FH e E, foram realizados em triplicata, e os parâmetros otimizados foram:

- ▲ **FEO:** densidade de corrente (i) e potência de lâmpada (W). As amostras foram coletadas conforme apresenta a tabela 3.

Tabela 3. Condições experimentais da fotoeletrooxidação: densidade de corrente aplicada (i), potência de lâmpada (W) e tempo de ensaio (t).

Experimentos	i (mA cm ⁻²)	W	t
FEO1	5	250	Inicial, 60, 120, 180, 240
FEO2	5	125	Inicial, 60, 120, 180, 240
FEO3	10	250	Inicial, 60, 120, 180, 240
FEO4	10	125	Inicial, 60, 120, 180, 240

- ▲ **F:** potência de lâmpada (W). As amostras foram coletadas conforme apresenta a tabela 4.

Tabela 4. Condições experimentais da fotólise direta: potência de lâmpada (W) e tempo de ensaio (t).

Experimentos	W	t
F 1	250	Inicial, 60, 120, 180, 240
F 2	125	Inicial, 60, 120, 180, 240

- ▲ **FH:** potência de lâmpada (W). As amostras foram coletadas conforme apresenta a tabela 5.

Tabela 5. Condições experimentais da fotocatalise heterogênea: potência de lâmpada (W) e tempo de ensaio (t).

Experimentos	W	t
FH 1	250	Inicial, 60, 120, 180, 240
FH 2	125	Inicial, 60, 120, 180, 240

- ▲ **E:** densidade de corrente (i). As amostras foram coletadas conforme apresenta a tabela 6.

Tabela 6. Condições experimentais da eletrólise: densidade de corrente aplicada (i) e tempo de ensaio (t).

Experimentos	i (mA cm ⁻²)	t
E 1	5	Inicial, 60, 120, 180, 240
E 2	10	Inicial, 60, 120, 180, 240

4.5 ANÁLISES

As amostras coletadas como descrito no tópico 4.4 foram caracterizadas por diferentes métodos analíticos, tais como: espectroscopia de UV/Visível, pH, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), sendo que a FEO com melhores resultados no UV/Visível, DQO e COT também foi caracterizada por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa (CG/MS).

4.5.1 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 260-300 nm, em um espectrofotômetro *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd.* Com base nos resultados por espectroscopia de UV/visível as eficiências de degradação (*Ed*) podem ser calculadas em relação aos valores de absorbância, conforme a equação:

$$Ed = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i \times 100} \quad (25)^{83}$$

onde: *Ed* é a eficiência de degradação; *ABS_i* é a absorbância inicial e *ABS_f* é a absorbância final.

4.5.2 pH

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

4.5.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO foi realizada pelo método colorimétrico de fluxo fechado segundo *Standard Methods*⁸⁴, com a modificação da adição de padrão, que nada mais é que a adição de quantidades conhecidas do analito na amostra, eliminando ou minimizando interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas, onde a matriz permanece quase inalterada após cada adição e a única diferença é a concentração do analito. Para que as DQOs fossem realizadas conforme o método colorimétrico de fluxo fechado segundo o *Standard Methods*⁸⁴ possam ser

quantificadas, foi necessário construir uma curva de calibração, utilizando o espectrofotômetro *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd.*

A construção da curva de calibração foi multipontual (11 pontos) realizada com uma concentração conhecida de biftalato de potássio $0,85 \text{ g L}^{-1}$ que possui uma DQO de $1000 \text{ mg de O}_2 \text{ L}^{-1}$, o que pode ser visualizado na figura 15.

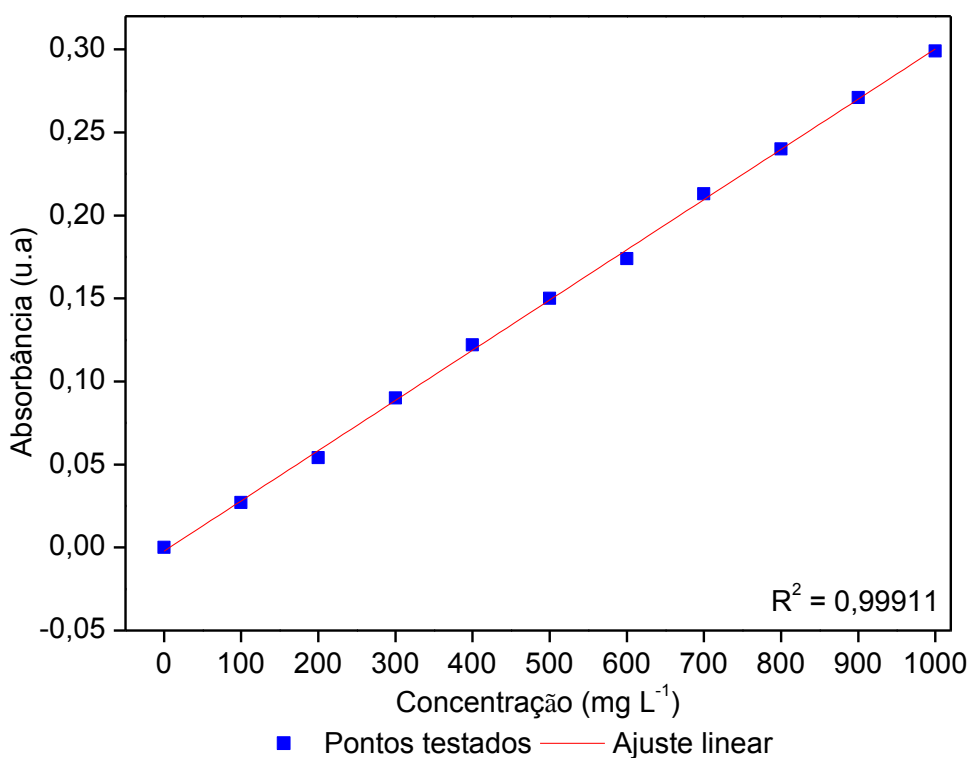


Figura 15. Curva de calibração para cálculo da DQO.

4.5.4 Carbono orgânico total (COT)

As análises de COT foram determinados 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.

4.5.5 Cálculo da cinética de reação

Com a determinação do COT, as cinéticas de reações de vários compostos orgânicos podem ser calculadas, sendo estas, descritas pela equação de *Langmuir-Hinshelwood* (LH). Muitos estudos mostram que a degradação de vários compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem para sistemas em recirculação e com baixas concentrações de substrato ($[S] < 100 \text{ mg L}^{-1}$)^{55; 59; 60; 85}. Neste caso tem-se que:

$$\ln \frac{C}{C_0} = K' \cdot t \quad (26)^{55}$$

onde: t é o tempo de exposição; K' é a constante de primeira ordem; C_0 é o COT da amostra inicial e C é o COT da amostra final.

Quando se trabalha com reações de primeira ordem, é mais conveniente o uso de meia vida em vez de constante de velocidade. A meia vida de uma substância reagente é simplesmente o tempo necessário para que metade da quantidade original presente reaja. Ao final de uma meia vida, 50% dos átomos ou moléculas originais permanecem. A meia vida está diretamente relacionada com a constante da velocidade para uma reação de primeira ordem, é dado pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K'} \quad (27)^{55}$$

4.5.6 Cálculo do consumo energético

Segundo Bolton, Bircher, Tumas e Tolman⁸⁶, a energia elétrica por ordem de magnitude por m^3 (E_{EO}), pode ainda ser calculada, sendo definida como a energia elétrica em quilowatt hora (kW h) requerida na degradação de um contaminante por uma por uma ordem de grandeza de 1 m^3 de água contaminada.

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad (28)^{86}$$

onde: P é a potência (kW); V é o volume tratado (L); t é o tempo do processo (min);

4.5.7 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS)

A GC/MS foi realizada usando o equipamento *GC/qMS Clarus 680 Perkin Elmer*, nas seguintes condições: Modo *SCAN* com faixa (m/z) de 35 – 400 μ e coluna *Elite 5 ms – 30 m x*

0,25 mm x 0,25 µm. As extrações foram realizadas conforme descrito por Ahel, Conrad e Giger⁸⁷.

4.5.8 Cálculo da intensidade de radiação UV e dose de radiação

A intensidade da radiação UV das lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão com potências de 125 W e 250 W foram medidas utilizando o aparelho *UV light meter*, da *Instrutherm MRUR-203*.

O tempo de exposição do efluente aos processos fotomediados foram realizados com base na equação:

$$t = \frac{t_t \times V_u}{V_t} \quad (29)^{88}$$

onde: t é o tempo de irradiação; 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 esse resultado podemos calcular a dose de radiação UV:

$$D = I \times t \quad (30)$$

onde: D é a dose de radiação UV; I é a intensidade de radiação UV; t é o tempo de irradiação.

4.5.9 Toxicidade e Fitotoxicidade

Como a aplicação do processo de FEO na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes pode gerar subprodutos ou produtos intermediários que apresentam toxicidade torna-se necessária a avaliação da toxicidade em diferentes níveis tróficos, enfatizando que o NP4EO e seus metabólitos são considerados disruptores endócrinos.

Foram realizados ensaios de fitotoxicidade aguda em todas as amostras inicial e provenientes do tratamento por FEO usando sementes de alface (*Lactuca sativa*) e de cebola (*Allium cepa*) como organismo-teste avaliando-se a toxicidade, crescimento radicular e genotoxicidade. Os ensaios foram baseados no *Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests* (ASTM)⁸⁹ e *Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guideline 208* (OECD)⁹⁰.

Ensaio de ecotoxicidade também foram realizados para avaliar os efeitos da amostra inicial e da amostra proveniente da FEO com melhor resultado na GC/MS. Foram realizados

ensaios de toxicidade aguda com o peixe *Pimephales promelas*, seguindo a metodologia da norma ABNT NBR 15088/2011⁹¹ e as amostras foram manuseadas conforme a ABNT NBR 15469/2007. Um ensaio de toxicidade foi realizado com a configuração FEO3 com água ultrapura (Branco), para verificar se o reator e aparatos utilizados poderiam conter contaminantes que causassem toxicidade. A concentração de 0,25 mg L⁻¹ do eletrólito de suporte Na₂SO₄ também foi ensaiada. Para a realização dos ensaios de toxicidade a dureza da água ultrapura foi ajustada para 40-48 mg L⁻¹ de carbonato de cálcio (CaCO₃), atendendo as necessidades do organismo-teste utilizado. Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos em CL(I)₅₀48h, calculados com o método *Trimmed Spearman-Kärber*⁹².

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os POAs um dos fatores mais importantes nas reações de degradação envolvidas é, não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico assegurado assim, que tanto o contaminante quanto quaisquer subprodutos formados tenham sido degradados, sendo que a degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo.

5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica útil para verificar os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução, através 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 valiosas percepções sobre as reações que ocorrem na superfície do eletrodo ou processos de transferência de carga decorrente das espécies em solução.

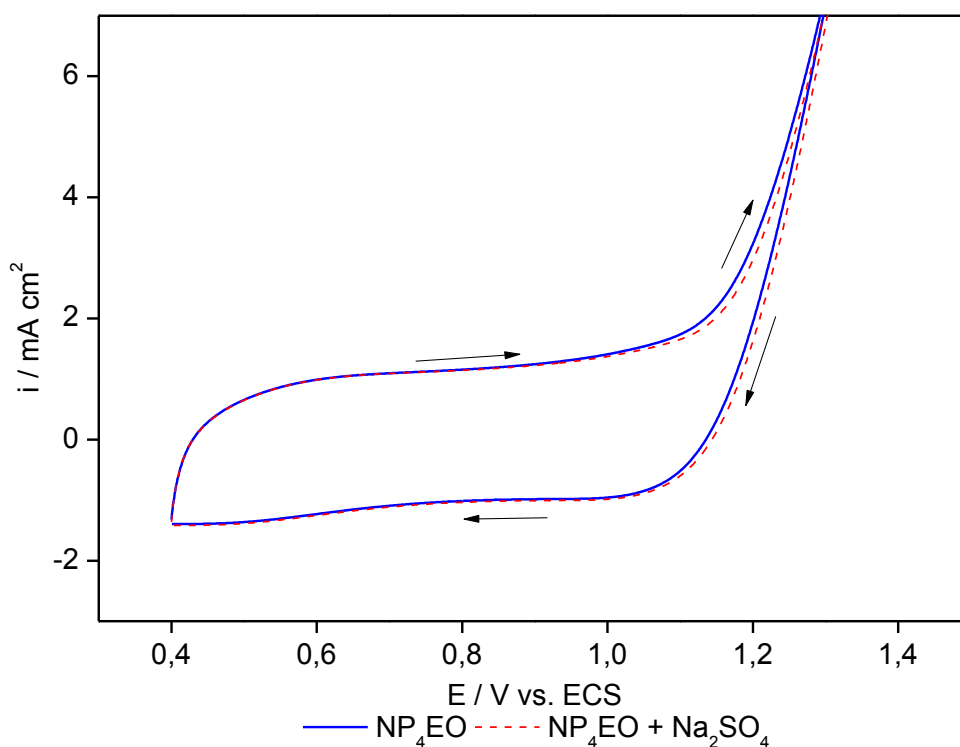


Figura 16. Perfil voltamétrico do ADE® Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ em solução de NP₄EO 51 mg L⁻¹ e NP₄EO 51 mg L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,2 mg L⁻¹. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na figura 16 não se observou picos anódicos ou catódicos, com ou sem a presença do eletrólito suporte Na₂SO₄. O não surgimento de picos de oxidação ou redução indica que o NP₄EO não é eletroativo na janela de potencial utilizada para este eletrodo. Ou seja, a eletroatividade do NP₄EO pode estar relacionada com o material utilizado como ânodo. A potenciais acima de 1,3 V, este efeito pode causar dificuldades relativas à competição com a reação de desprendimento de oxigênio, pois vários compostos orgânicos possuem potencial de oxidação nesta região, o que leva à diminuição de eficiência da degradação eletroquímica. No trabalho de Aquino Neto e De Andrade ⁹³, o herbicida glifosato também não apresentou eletroatividade na superfície do eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Pb_{0,7}O₂.

5.2 INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV NOS PROCESSOS FOTOMEDIADOS

As características de emissão e geometria da fonte luminosa são fatores decisivos para a eficiência de um reator fotoquímico. Neste trabalho foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio e essas, sendo de alta pressão, apresentam um espectro de emissão caracterizado por cobrir toda a região UV, o que acaba por favorecer tanto a absorção dos compostos orgânicos por fotólise direta (banda de emissão na região UV 254 nm), quanto a excitação do semiconductor (banda de emissão na região UV 365 nm).

O uso do reator anelar com irradiação negativa favorece a absorção da radiação UV pelo sistema reacional contido no volume do reator anelar, produzindo maior eficiência de radiação UV emitida por uma fonte extensa, até porque a irradiação que atinge o catalisador diminui com o aumento do raio.

Nas medidas da intensidade de radiação UV sobre a superfície do eletrodo foram obtidos os resultados apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Medidas da intensidade de radiação UV.

Lâmpada	Ambiente líquido	Radiação UV (mW cm ⁻²)
125 W	Água ultrapura	0,103
	Solução inicial	0,095
250 W	Água ultrapura	0,585
	Solução inicial	0,465

Pode-se verificar que a solução inicial contendo NP4EO não diminui significativamente a incidência de radiação UV sobre o ânodo, não afetando substancialmente a fotocatalise heterogênea. Observa-se que para a fonte de radiação de 250 W a diferença de absorção de radiação entre a água ultrapura e a solução inicial é maior do que essa diferença para a fonte de radiação de 125 W. Pode-se inferir então, que para esse caso, há um aumento na absorção de luz pela solução inicial quando do aumento da intensidade luminosa.

Utilizando-se da equação 29 podemos calcular o tempo de irradiação dos processos fotomediados, os quais apresentaram ser de 144 minutos. Com esse resultado e com a utilização da equação 30 calculou-se a dose de radiação UV. Para a lâmpada de 125 W obteve-se uma dose de radiação UV de 14 mWmin/cm² e para a lâmpada de 250 W obteve-se uma dose de radiação UV de 67 mWmin/cm², ou seja, a lâmpada de 250 W apresentou uma dose de radiação UV cerca de 5 vezes mais que a lâmpada de 125 W.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POR UV/VISÍVEL

A amostra inicial e as tratadas pelos processos de FEO, F, FH e E foram caracterizadas por espectroscopia de UV/Visível. Tal 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. Kim, Korshin e Velichenko ⁹⁴ utilizando espectroscopia de UV/Visível, varrendo na faixa de absorção de 250-295 nm observaram a presença de bandas do surfactante NP₄EO. Para tanto, as análises de UV/Visível foram realizadas com varreduras entre os comprimentos de onda de 250-295 nm. Os espectros da amostra inicial e as tratadas pelos processo de FEO estão demonstradas na figura 17.

No espectro das soluções iniciais de todos os experimentos observa-se bandas nas regiões entre 260-290 nm referentes ao surfactante NP₄EO, as quais também foram definidas por Márquez, Bravo, Chávez, Ysambertt e Salager ⁹⁵.

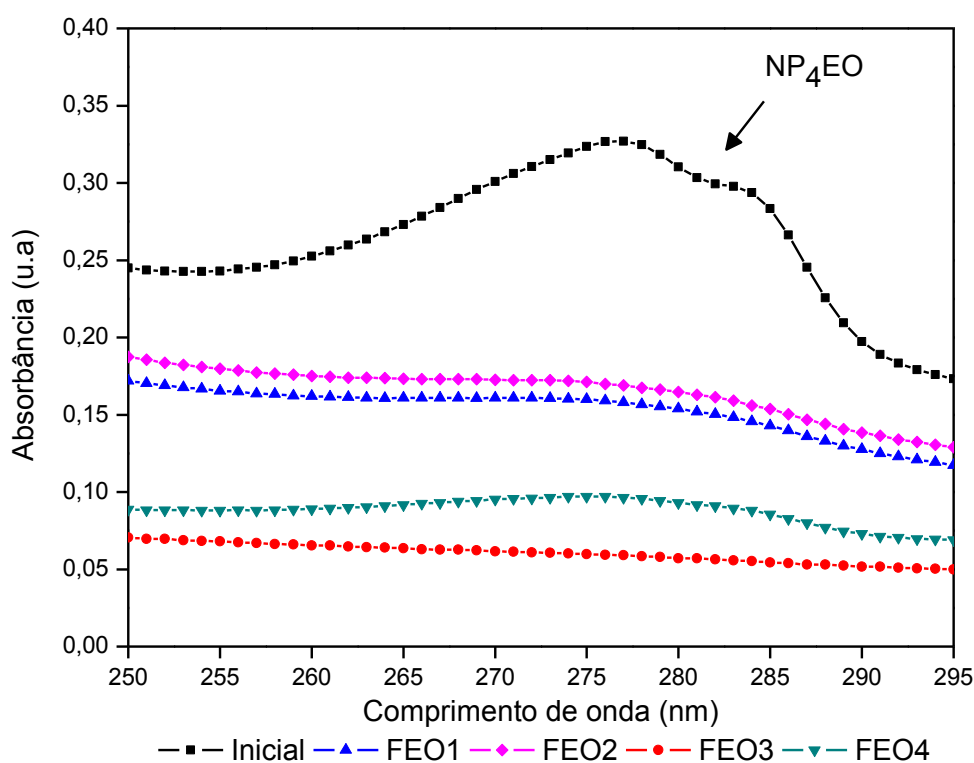


Figura 17. UV/Visível da amostra inicial e das amostras tratadas pelo processo de FEO.

Na figura 17 observa-se que após 240 minutos de tratamento por ambas configurações de FEO a banda correspondente ao NP₄EO desaparece. Verifica-se também que a configuração FEO3 é a que apresenta maior redução da banda e melhor eficiência de degradação (81,65 %)

seguida, em ordem de redução da banda e por eficiência de degradação pelas configurações FEO4 (70,34 %), FEO1 (51,07), FEO2 (47,61 %), respectivamente. Ou seja, as configurações que utilizaram maior intensidade de radiação UV (250 W) e maior aplicação de densidade de corrente (10 mA cm^{-2}) obtiveram melhores resultados. Os espectros das amostras inicial e das tratadas pelo processos paralelos, encontram-se na figura 18.

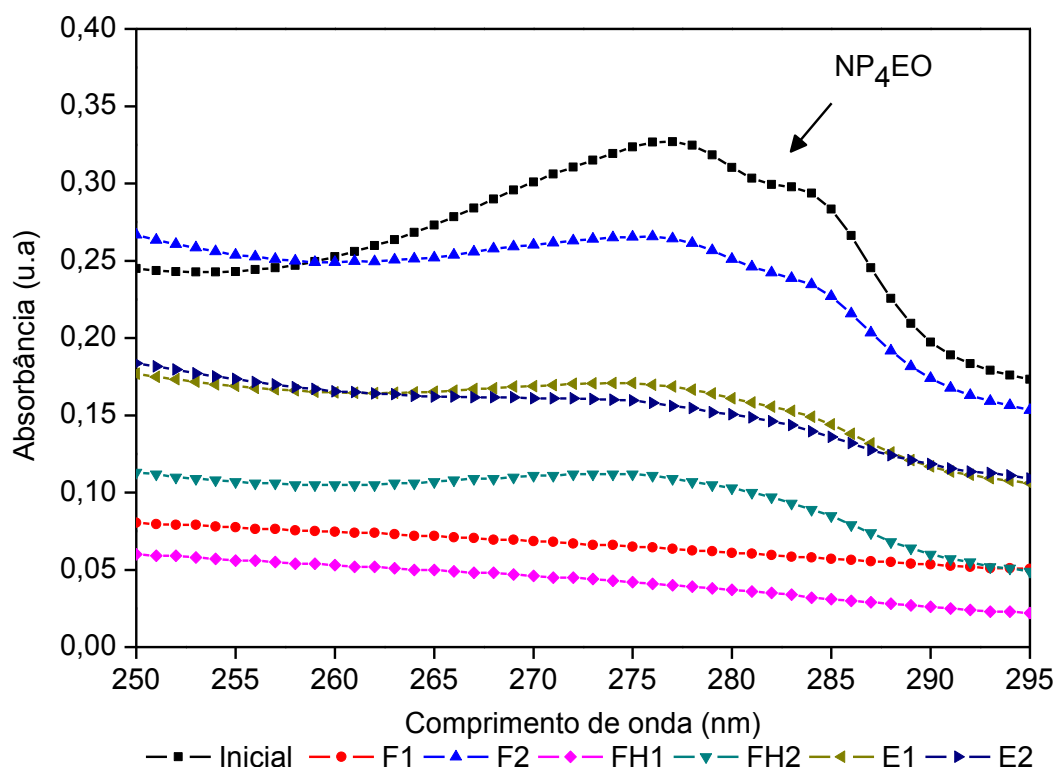


Figura 18. UV/Visível da amostra inicial e das amostras tratadas pelos processos paralelos à FEO (F, FH e E).

Nota-se na figura 18, a importância da fonte de radiação UV e de sua intensidade, não só na fotólise direta mas também na fotocatalise heterogênea para a redução da banda referente ao NP₄EO. Na fotólise direta, a fonte de radiação UV de 125 W não foi capaz de induzir o desaparecimento da banda referente ao NP₄EO. Já a fonte de 250 W obtém o desaparecimento da banda referente ao NP₄EO. Verifica-se ainda, a importância de tal intensidade na irradiação da superfície do semiconductor, pois quanto maior a intensidade de radiação UV sobre a superfície, maior foi a redução da banda referente ao NP₄EO. Podemos inferir ainda, que para a eletrólise, não há significativa diferença entre a aplicação de uma densidade de corrente de 5 ou 10 mA cm^{-2} , pois ambas reduzem substancialmente a banda referente ao NP₄EO.

A respeito da figura 18, podemos dizer ainda que aparentemente a fotólise direta e a fotocatalise heterogênea apresentam grande sinergia no processo de FEO para redução da banda

referente ao NP₄EO, enquanto que a eletrólise apresenta uma pequena contribuição. Sendo assim, na ordem de redução da banda referente ao NP₄EO e eficiência de degradação, se segue: FH 1 (87,16 %), F1 (80,12), FH 2 (65,75 %), E2 (51,22 %), E1 (47,83 %), F2 (18,81 %). Isso demonstra que o simples fato da adição do ânodo do tipo ADE[®] e do cátodo composto por Ti/TiO₂ melhorou o processo fotomediado, pois ambas as configurações FH1 e FH2 reduziram substancialmente a banda referente ao NP₄EO, mesmo utilizando a lâmpada de 125 W na configuração FH2. O mesmo não ocorreu na configuração F2 usando a lâmpada de 125 W, demonstrando a eficiente atividade catalítica do ânodo e do cátodo empregados nas configurações FH, sendo que as eficiências de degradação foram de 87,15 % para a configuração FH1 e de 65,74 % para a FH2. Isso pode ser explicado porque além da fotólise direta nos processos de FH, o surfactante adsorve na superfície dos eletrodos em estado micelar, ao invés de estado de monômero, por meio do grupo hidrofílico etoxilado na camada externa da micela. Com isso o •OH e a lacuna fotogerada oxidam o surfactante, ou seja, há três rotas de degradação, aumentando assim a degradação do NP₄EO.

Nota-se na fig. 19 que a banda referente ao NP₄EO encontra-se na região de absorção entre 260-300 nm perto da qual compostos orgânicos são favorecidos pela fotólise direta. Dentro disso, as bandas características de UV-C e UV-B, 200-280 nm e 280-315 nm, respectivamente podem estar ligada a emissão da lâmpada de 250 W, o que pode explicar a boa redução de banda e eficiência de degradação por F1, FH1 e FEO3. Observa-se ainda que a eletrólise obteve a menor redução de banda referente ao NP₄EO, quando comparada aos processos fotomediados F1, FH1 e FEO3.

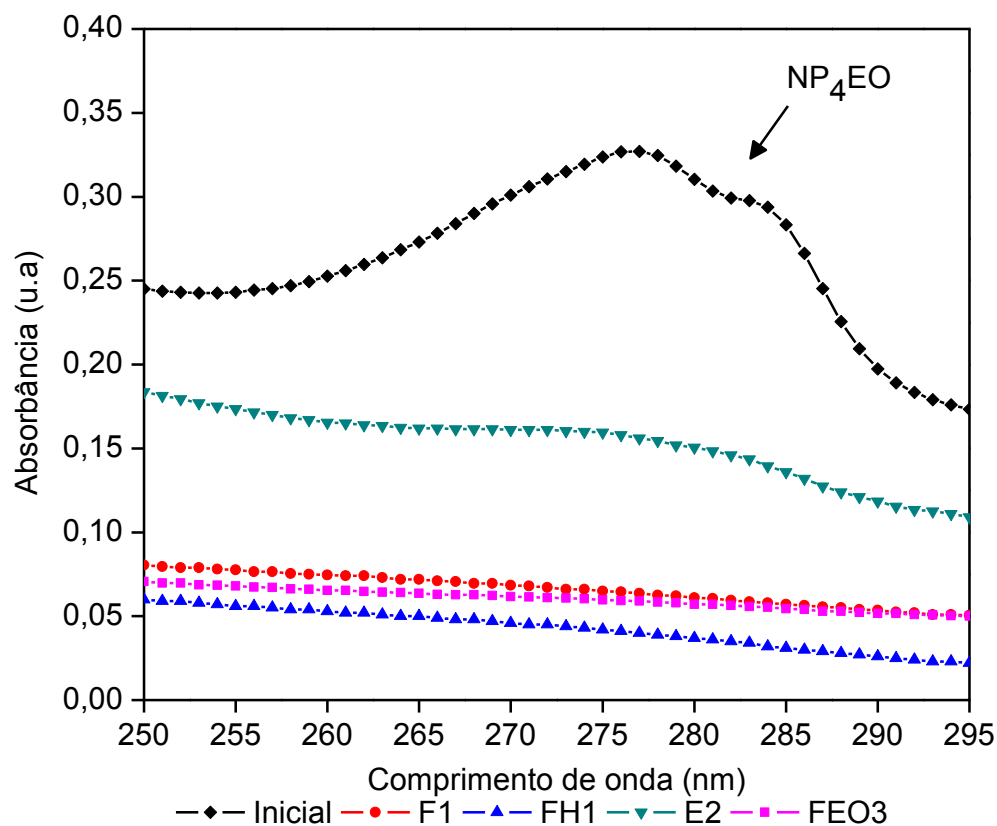


Figura 19. UV/Visível da amostra inicial e das amostras F1, FH1, E2 e FEO3.

Utilizando como método de análise a espectroscopia de UV/Visível, não se pode confirmar a completa mineralização do NP₄EO pois a referida análise possui limitações em sua detecção, conforme os desvios da lei de *Beer-Lambert*. Para tanto, torna-se necessário a avaliação da degradação e/ou mineralização completa do NP₄EO por métodos mais refinados, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e/ou GC/MS.

5.4 DETERMINAÇÃO DA DQO E DO COT

A DQO é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas que se oxidam sob condições definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor de efluentes industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. A substância química oxidante utilizada para essa finalidade foi o dicromato de potássio. O dicromato de potássio, apresenta grande poder oxidante e é estável tanto no estado sólido como em soluções.

Os métodos analíticos inerentes ao uso desse sal fundamentam-se empiricamente na oxidação de redutores por excesso conhecido de dicromato de potássio, a quente, em meio de ácido sulfúrico, catalisada por íons prata e na presença de mercúrio (II) como complexante/eliminador de cloretos.

Todas as amostras foram medidas no comprimento de onda de 600 nm, região do espectro eletromagnético onde o crômio (III) apresenta a maior absorção, sem que haja interferência do dicromato residual.

A técnica colorimétrica é simples pois exige somente a mistura da amostra com o reativo oxidante de dicromato de potássio/ácido sulfúrico para, após algum tempo sob aquecimento e resfriamento natural, medir-se a absorbância das soluções finais. Pelo exposto verifica-se que se pode gerar menos poluentes.

As DQOs das amostras provenientes dos tratamentos por FEO encontram-se na figura 20.

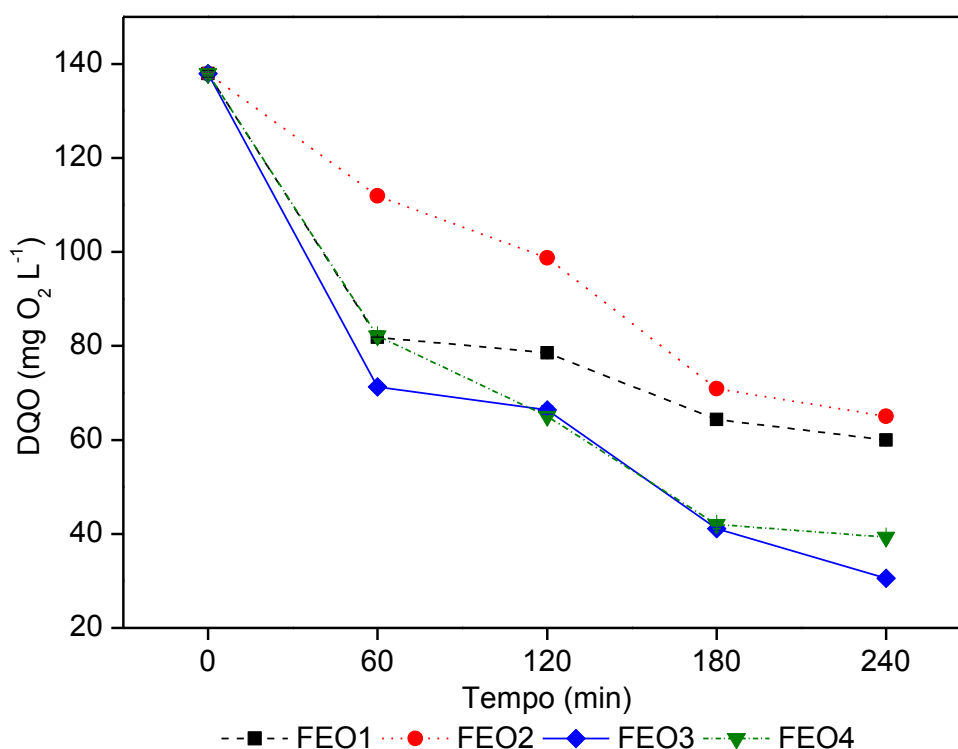


Figura 20. DQO das amostras provenientes de diferentes tempos de tratamentos por FEO.

Percebe-se na figura 20 que houve uma maior redução de DQO quando da utilização da configuração FEO3, seguindo em ordem de maior redução de DQO as configurações FEO4, FEO1 e FEO2. Este resultado já era esperado, indo ao encontro dos resultados da análise por

UV/Visível. Ou seja, a configuração com maior redução da banda no espectro UV/Visível, obteve também maior redução de DQO, podendo inferir assim, uma maior mineralização do composto a CO_2 e H_2O ou a moléculas com concentrações pequenas não detectáveis por DQO.

O carbono orgânico total (COT) é um parâmetro relevante para a determinação global da poluição orgânica de água e efluentes. Estabelecendo o conteúdo de matéria orgânica na solução, antes e após os tratamentos, monitorando o processo de mineralização da substância orgânica em função do tempo de tratamento, o que se pode visualizar na figura 21.

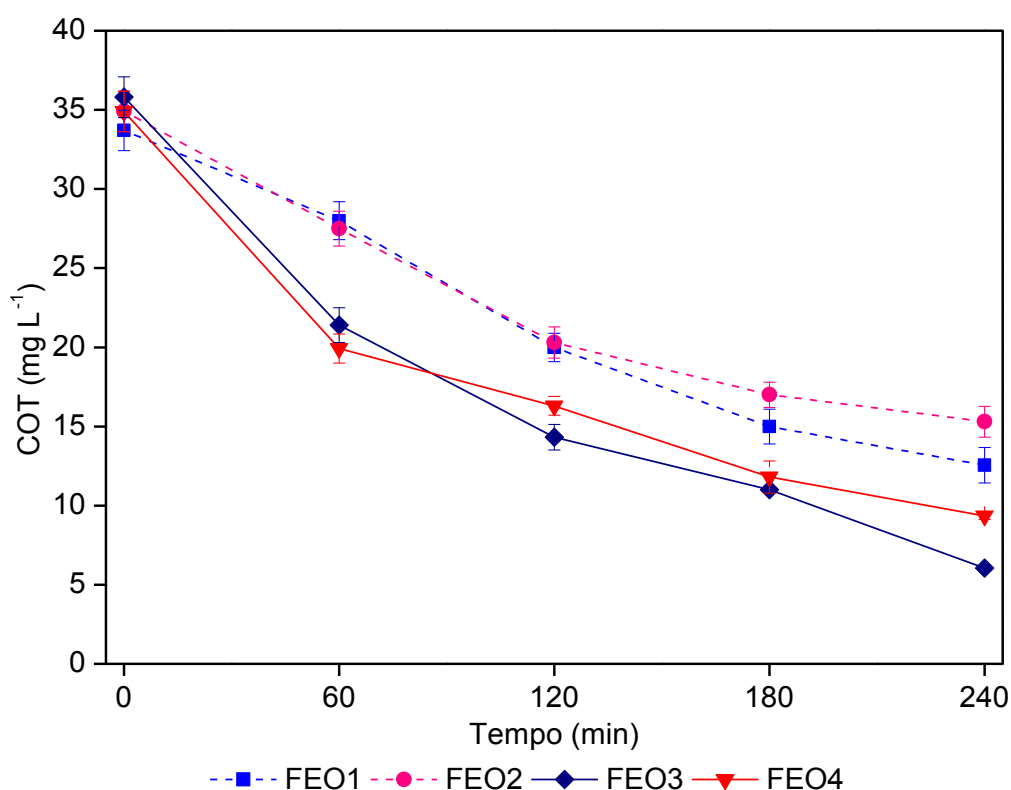


Figura 21. COT das amostras provenientes de diferentes tempos de tratamentos por FEO.

Podemos constatar na figura 21 que a amostra que obteve maior redução do parâmetro COT, foi a configuração FEO3, seguidas por FEO4, FEO1 e FEO2, indo a encontro dos resultados da DQO e do UV/Visível, ou seja, a configuração FEO3 obteve maior mineralização do NP_4EO .

Verifica-se na figura 22 que as configurações que obtiveram maiores redução de COT foram em ordem: E2, FH1, E1, F1, FH2 e F2, sendo que os resultados do COT diferem dos resultados do UV/Visível. O que pode ser explicado pelos diferentes processos oxidativos testados que geram diferentes rotas de degradação, logo espera-se que os produtos de degradação entre os processos de E1 e E2, F1 e F2, FH1 e FH2, FEO1, FEO2, FEO3 e FEO4 sejam diferentes se comparados entre si ou se comparados com outros processos. Portanto, a

diferença de resultados entre as análises de UV/Visível e o TOC, podem estar ligadas ao fato que algumas moléculas não absorvem na região do visível do espectro eletromagnético, ou estão em concentrações muito pequenas, fazendo com que esta região não apareça no espectro analisado, ou que alguns processos tenham mineralizado o NP₄EO (maior redução de COT) e outras tenham produzido produtos de degradação tais como álcoois, ácidos orgânicos, dentre outros. Sendo assim podemos inferir que a eletrólise apresenta grande sinergia ao processo de FEO para a mineralização do NP₄EO, enquanto que os processos fotomediados reduzem mais a banda referente ao NP₄EO no espectro de UV/Visível, inferindo assim, que estes geram produtos intermediários de degradação.

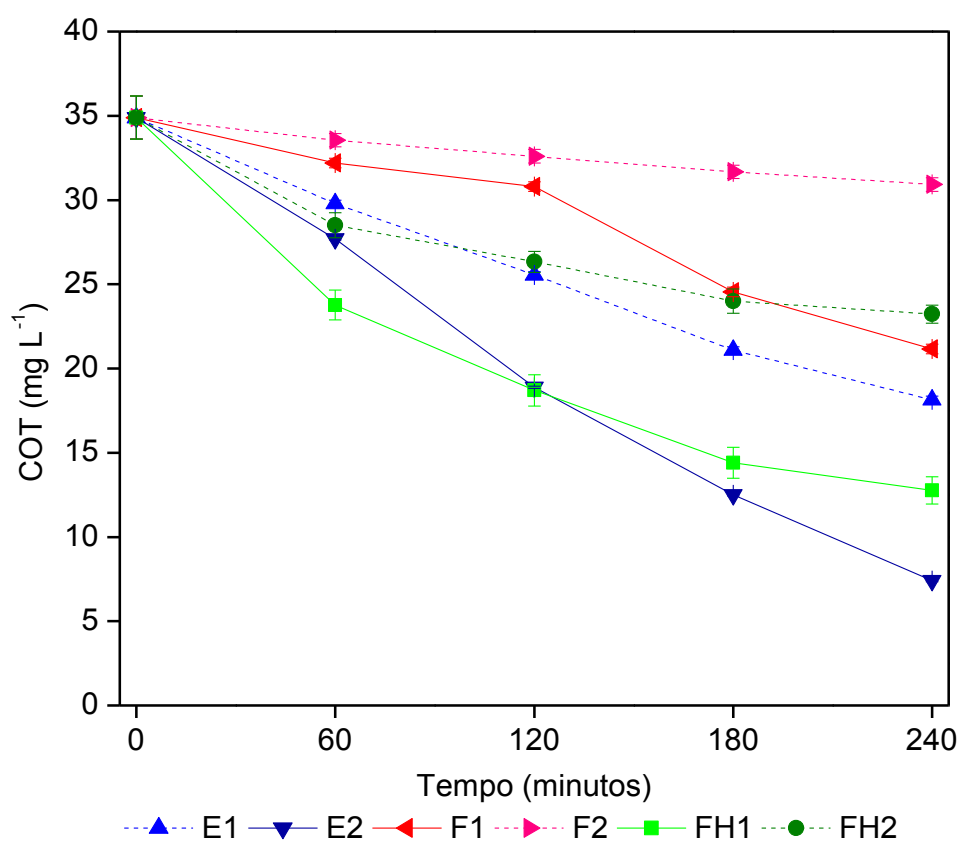


Figura 22. COT das amostras provenientes de diferentes tempos de tratamentos pelos processos paralelos a FEO.

Para realizar uma melhor comparação entre as eficiências de degradação, a energia E_{E0} também é um importante parâmetro, pois fornece o consumo energético associado com o processo de FEO e permite comparações entre as diferentes configurações testadas.

Tabela 8. Redução do COT, consumo energético, cinética de reação e tempo de meia vida dos experimentos de FEO no tempo final de 240 minutos.

Experimentos	Redução de COT (%)	Consumo Energético (E_{EO} kW h m ⁻³ ordem ⁻¹)	k' (min)	t _{1/2} (min)
FEO1	64,06	4,56	0,25	2,70
FEO2	56,18	3,63	0,20	3,35
FEO3	82,70	3,41	0,43	1,57
FEO4	73,25	3,28	0,32	2,10
E1	48,02	2,03	0,16	4,23
E2	78,78	1,72	0,38	1,78
F1	39,04	6,65	0,12	5,53
F2	11,45	13,69	0,03	22,78
FH1	63,45	1,65	0,25	2,75
FH2	33,47	8,17	0,10	6,8

Analisando os dados da tabela 8 verifica-se que a configuração FEO3 consegue uma maior redução de COT, mesmo com um consumo energético ligeiramente maior que a FEO4, por apresentar lâmpada de potência de 250W e densidade de corrente de 10mA cm⁻². Tal configuração é que apresenta maior cinética de reação e menor tempo de meia vida da substância no decorrer do tempo de tratamento, inferindo assim que essa configuração é apta para o tratamento de soluções sintéticas contendo o NP₄EO. Nota-se que há uma relação entre a configuração de FEO, a quantidade de redução de COT, em relação ao consumo energético, velocidade de reação e tempo de meia vida da substância.

Verifica-se ainda que os processos paralelos E2 e FH1 também surgem como opção ao tratamento de águas residuais contendo NP₄EO. O primeiro apresenta melhores resultados na mineralização completa do NP₄EO, enquanto que o segundo apresenta melhor redução do espectro de UV/Visível, ou seja, maior degradação do NP₄EO em subprodutos de degradação, explicando assim a sinergia para com o processo de FEO.

A figura 23 demonstra que a concentração do reagente NP₄EO diminui à medida que a reação de degradação se desenvolve seguindo assim uma cinética de primeira ordem.

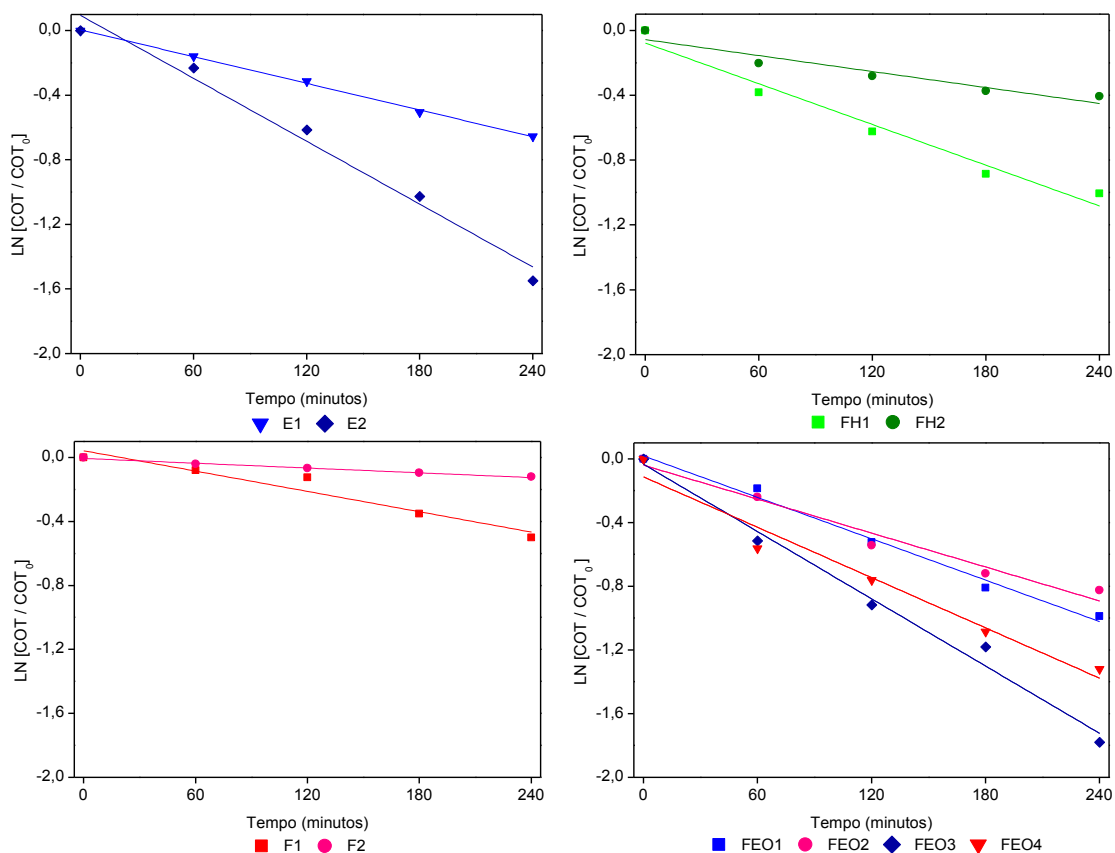


Figura 23. Comprovação da cinética de primeira ordem das reações de degradação do NP_4EO .

5.5 DETERMINAÇÃO DO pH NAS SOLUÇÕES

O pH da solução inicial é de 5,63 e das soluções tratadas por FEO e pelos processos paralelos, encontram-se na tabela 9. Nota-se uma pequena redução nos valores de pH da solução de trabalho para as soluções tratadas.

Tabela 9. Variação do pH nas soluções antes e após 240 minutos de tratamento por FEO.

Experimentos	pH _{final}
FEO1	4,55
FEO2	4,59
FEO3	4,19
FEO4	4,57
F1	4,04
F2	4,20
FH1	4,01
FH2	4,72
E1	4,96
E2	3,33

Segundo Yavuz e Koparal ⁹⁶, a diminuição do pH pode ser atribuída à formação de hidrocarbonetos alifáticos intermediários de oxidação tais como ácido maleico, fumárico e oxálico em reações colaterais que ocorrem na superfície do ânodo e do cátodo, ainda segundo Kim, Philip, Amiet e McCormick ⁹⁷ os produtos de degradação do NP₄EO são ácidos orgânicos o que pode contribuir na redução do pH.

Os valores de pH podem influenciar no estado de ionização dos compostos orgânicos e na carga superficial do TiO₂ o que pode influenciar na adsorção do composto orgânico à superfície do eletrodo, diminuindo assim a degradação do mesmo⁷¹.

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) para TiO₂ é cerca de 6⁷¹. 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 segue⁵³:



Portanto, o valor do pH poderia influenciar a adsorção dos poluentes orgânicos. Entretanto apesar do NP₄EO estar na forma de micela, o que pode acarretar na e adsorção sobre a superfície dos eletrodos, não se verifica no trabalho realizado influência do pH, pois variação muito baixa. Muitos estudos têm revelado que um pH ácido pode ser benéfico para a degradação de contaminantes orgânicos⁹⁸ e ainda de acordo com Socha, Chrzescijanska e Kusmierk ⁹⁹, no ânodo, para poluentes orgânicos, a taxa da primeira etapa de oxidação do substrato praticamente não depende do pH, na faixa de pH entre 3,5 e 10 a limitação da corrente da reação em função da concentração de íons hidrogênio é quase constante. Para pHs inferiores a velocidade de reação parece aumentar, logo para o trabalho realizado, nota-se que não há influência no pH na degradação do NP₄EO pelas configurações aqui testadas.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POR GC/MS

Foi realizada uma análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. A avaliação foi qualitativa por meio de identificação dos picos na amostra, tendo como base os perfis cromatográficos dos padrões de NP₄EO e NP, não sendo analisados ácidos orgânicos. Para a comparação dos perfis cromatográficos foram injetados padrões de NP₄EO (fig. 24) e de NP (fig. 25). O pico que aparece no tempo de 19,90 minutos, em todas as amostras, menos na

figura 25, está presente no branco do solvente, diclorometano (3). Todos os cromatogramas encontram-se ampliados para melhor visualização dos picos.

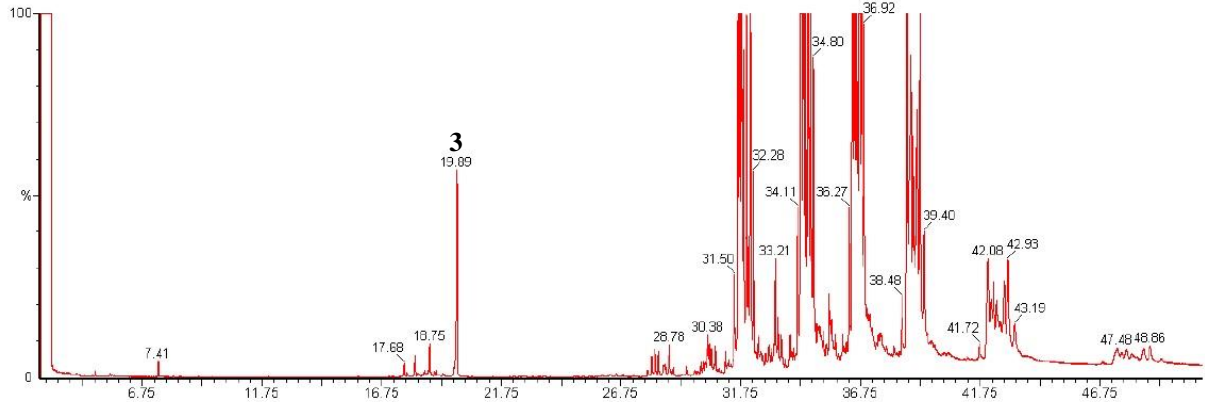


Figura 24. Perfil cromatográfico do padrão de NP₄EO.

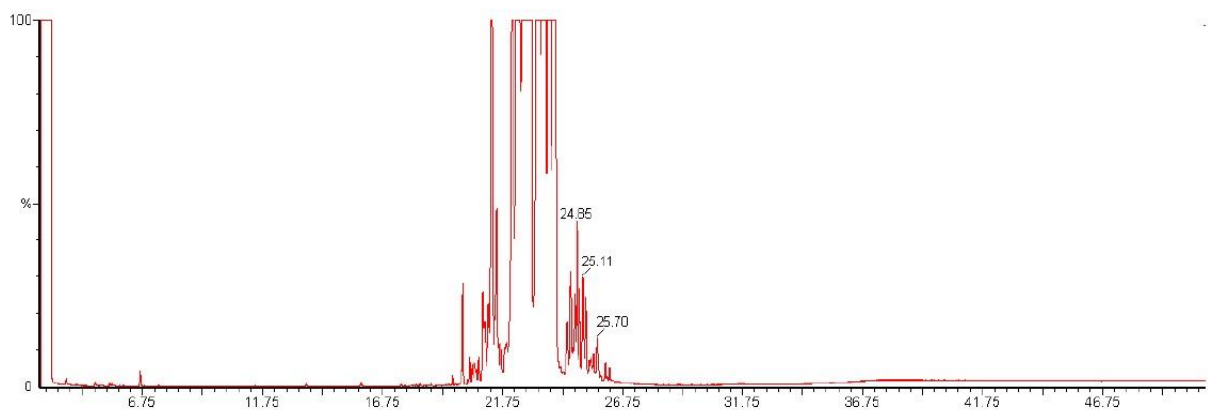


Figura 25. Perfil cromatográfico do padrão de NP.

Como esperado, a amostra inicial (Fig. 26) apresenta perfil característico de NP₄EO entre os tempos de retenção de 27,72 a 43,20 min, não apresentando perfil de NP.

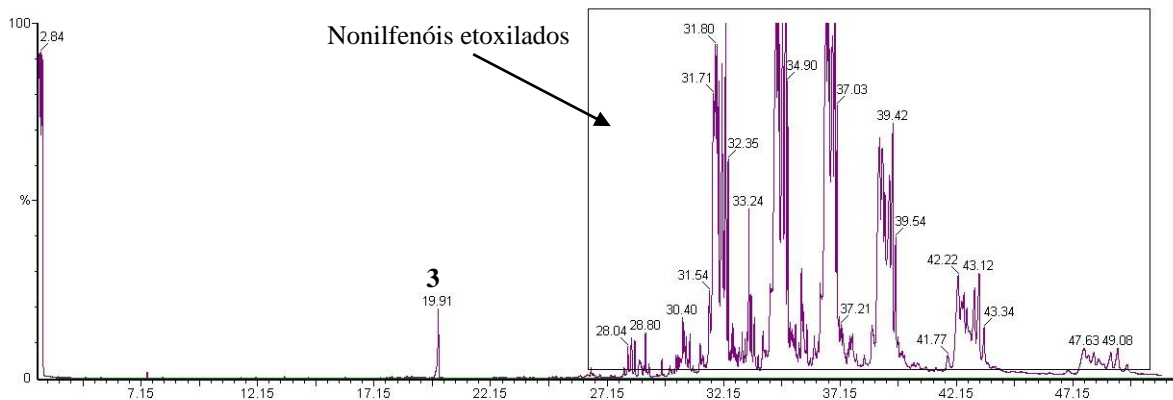


Figura 26. Cromatograma da amostra inicial.

A amostra FEO1 (fig. 27) apresenta perfil semelhante ao do padrão de NP₄EO, no mesmo tempo de retenção do mesmo, com menor intensidade, porém possui distorções nos picos entre 35,00 e 38,10 min, não sendo observado o perfil de NP. Em 17,96 min foi identificado o composto tetraetilenoglicol (1).

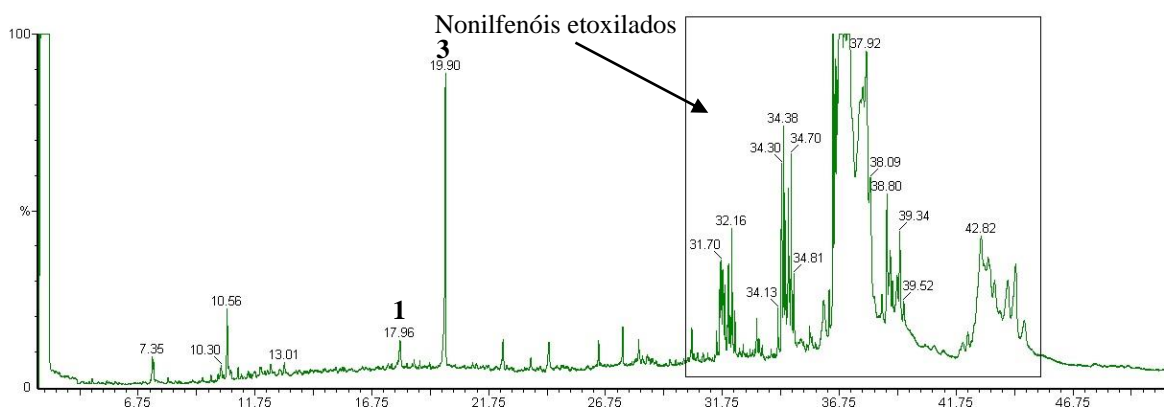


Figura 27. Cromatograma da amostra FEO1.

A amostra FEO2 (fig.28) apresenta os perfis de NP e NP₄EO. Pela identificação tentativa por comparação com a biblioteca NISTMS 2008 foram encontrados, entre 6,2 e 7,75 min, álcoois de fórmula molecular C₉OH e C₁₀OH (metiloctanol, dimetiloctanol e seus isômeros). Em 17,96 min foi identificado o composto tetraetilenoglicol.

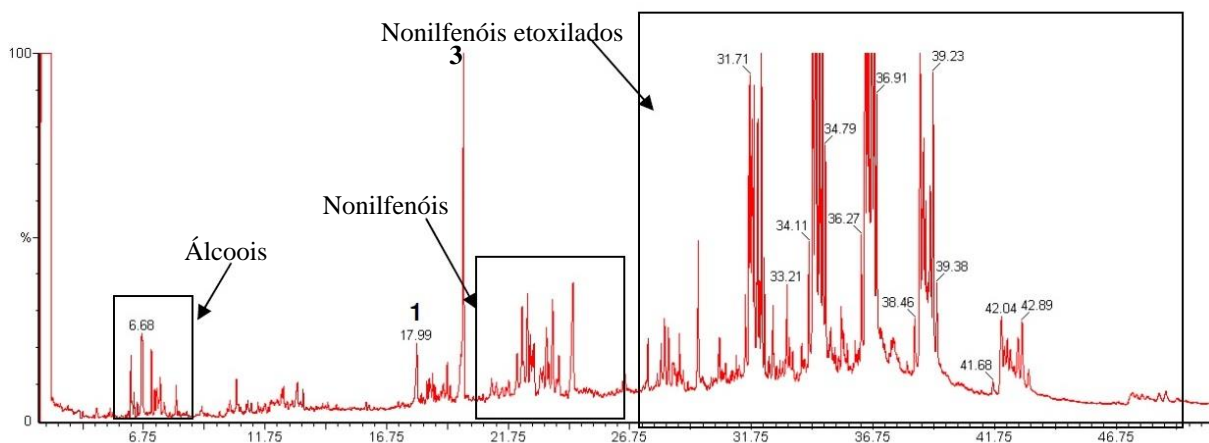


Figura 28. Cromatograma da amostra FEO2.

A amostra FEO3 (Fig. 29) apresenta perfil semelhante ao do padrão de NP₄EO, no mesmo tempo de retenção do mesmo, porém com menor intensidade. Não se observa perfil de NP. No tempo de 19,05 min observa-se um pico identificado, tentativamente por comparação com a biblioteca NISTMS-2008, como o composto dietilftalato (2).

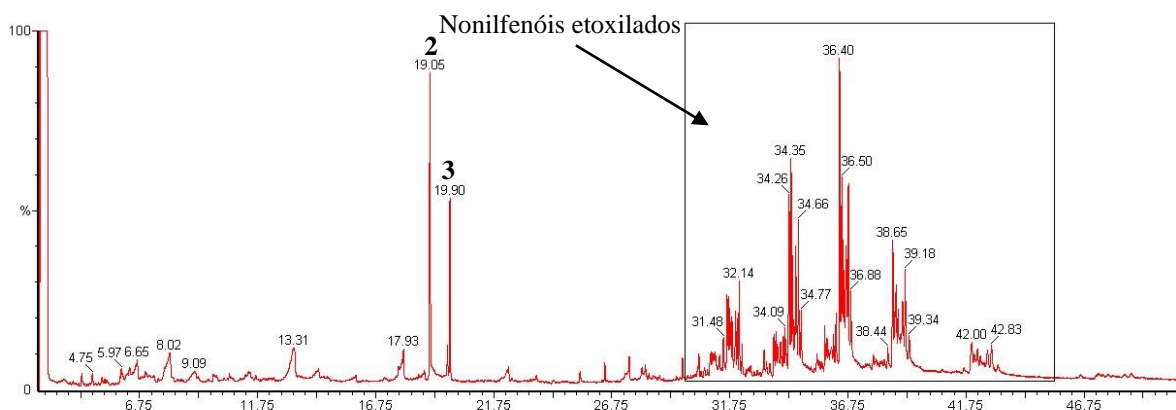


Figura 29. Cromatograma da amostra FEO3.

A amostra FEO4 (Fig. 30) apresenta os perfis de NP e NP₄EO. Pela identificação tentativa por comparação com a biblioteca NISTMS-2008 foram encontrados entre 6,2 e 7,75 min, álcoois metiloctanol, dimetiloctanol e seus isômeros de fórmula molecular C₉OH e C₁₀OH respectivamente e em 17,96 min foi identificado o composto tetraetilenoglicol.

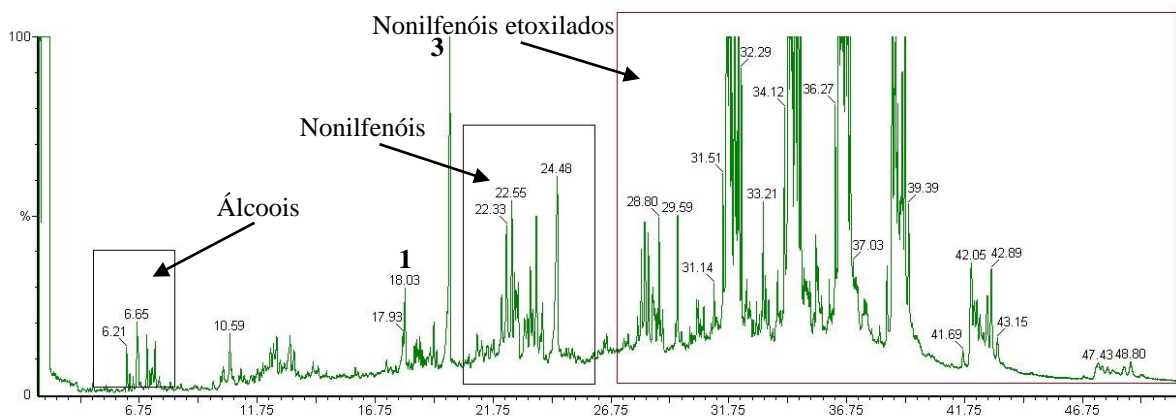


Figura 30. Cromatograma da amostra FEO4.

Avaliando os cromatogramas, constata-se nas configurações dos experimentos FEO2 e FEO4, que utilizaram como fonte de radiação UV, lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de potência igual a 125 W, independentemente da densidade de corrente aplicada (5 ou 10 mA cm⁻²), houve a formação do metabólito mais tóxico NP além de álcoois.

O oposto pode ser observado nas configurações FEO1 e FEO3, quando da utilização da fonte de radiação UV, lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de potência igual a 250W, de maior intensidade luminosa, não sendo observada a formação do metabólito NP e nem de álcoois. Nota-se ainda que para tais experimentos, quando do aumento da densidade de

corrente de 5 mA cm^{-2} (FEO1) para 10 mA cm^{-2} (FEO3) houve a formação do composto dietilftalato e uma maior redução de NP_4EO . As interações NP_4EO e superfície dos óxidos podem conduzir a intermediários diferentes daqueles estabelecidos devido as diferentes configurações de FEO e, conseqüentemente, é obtida uma nova rota sintética, o que poderia explicar os diferentes compostos formados pelos diferentes processos de FEO.

A importância da fonte de radiação pode ser explicada porque a luz incidente e sua intensidade são essenciais no processo de FEO, afetando, com isso, a sua eficiência, principalmente pelo tipo de cátodo e ânodo utilizados nesse processo¹⁰⁰. Li, Jiku e Schroder¹⁰¹ indicam igualmente que com maior intensidade de luz, obtém-se uma taxa de degradação mais rápida. Com o aumento da intensidade da luz, pode-se aumentar a probabilidade de excitação e a re-excitação de elétrons recombinados, produzindo, assim, mais foto-vacâncias¹⁰². Logo, quanto maior a intensidade da luz, maior potencial aplicado é necessário para uma efetiva separação elétron-vacância. Sendo o potencial de polarização suficientemente elevado, a reação interfacial será o passo limitante da velocidade de reação e a taxa de degradação da FEO será proporcional à intensidade da luz¹⁰³ explicando a melhor eficiência de degradação e a maior cinética de reação, quando da utilização da fonte de radiação de 250 W.

Esse efeito pode ser esperado, porque o ânodo $\text{ADE}^{\text{®}}$, composto por $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, mostra condutividade elétrica, atividade eletrocatalítica, apresenta comportamento capacitivo e um equilíbrio entre condutividade protônica e eletrônica, e, possuindo menor sobrepotencial para a reação de desprendimento do oxigênio, sendo assim, a eletrólise é prejudicada, mas verifica-se ainda que a mesma tem importância na mineralização completa do NP_4EO .

Verifica-se pelos resultados obtidos que a lacuna (h^+) altamente oxidante ($E_0 = 2,7 \text{ V}$), deve ter reagido diretamente com as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície ou oxidando-as por via indireta, por meio de formação de radicais $\bullet\text{OH}$. Na oxidação direta, o NP_4EO é adsorvido na superfície do eletrodo e é destruído pela transferência direta de elétrons. Na oxidação indireta, a degradação ocorre pela formação *in situ* (na superfície do eletrodo) de substâncias oxidantes, as quais reagem com as espécies orgânicas em solução, menos provável segundo os resultados da voltametria cíclica.

No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos no seio da solução. A principal diferença é o caminho pelo qual o agente oxidante é gerado. Pode ser por simples adição ou pela geração *in situ*. Na eletrólise direta, a taxa de oxidação é dependente da atividade do eletrodo, taxa de difusão dos poluentes e densidade de corrente. Assim uma das propriedades para um ânodo adequado é alto sobrepotencial de oxigênio, o que não é verificado, no ânodo

estudado, do tipo ADE[®] composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ o qual não parece favorecer tal rota de degradação.

O ânodo ADE[®] Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ é um eletrodo ativo que promove uma oxidação molecular seletiva, enquanto que os eletrodos não-ativos levam a uma completa oxidação do composto orgânico. Os eletrodos ativos são constituídos por metais que não estão completamente oxidados, proporcionando variações em suas estruturas durante o processo eletroquímico. Quando eles são polarizados, ocorre a formação de óxidos superiores (MO), resultante da interação entre o eletrodo (M) e os radicais •OH. Estes óxidos atuam na degradação dos compostos orgânicos, de forma seletiva. Estes eletrodos apresentam baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento do oxigênio. Os óxidos superiores podem ser decompostos a oxigênio molecular por meio das seguintes reações:



Os eletrodos não-ativos atuam como doadores de elétrons e não sofrem modificações durante o processo eletroquímico. São exemplos de eletrodos não-ativos o SnO₂, PbO₂ e o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Eles apresentam uma fraca interação com os radicais hidroxila adsorvidos e, portanto, necessitam de um alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio, ou seja, facilitando a rota de degradação *in situ*^{104; 105; 106; 107; 108; 109; 110}. Logo, para melhorar o processo de eletrólise seria interessante utilizar um eletrodo do tipo não-ativo, enquanto que, para processos fotomediados, o melhor seria usar eletrodos ativos. Outra possibilidade seria utilizar para o ânodo óxidos mistos, tanto do tipo não-ativo quando do tipo ativo, favorecendo ambos processos.

5.7 TOXICIDADE

Dado que o NP₄EO e seus metabólitos são considerados xenobióticos recalcitrantes e disruptores endócrinos, e tendo em vista que a FEO pode gerar compostos mais tóxicos que o composto precursor, torna-se necessário estimar o grau de impacto que o efluente tratado por FEO pode causar no corpo receptor. Para tanto realizaram-se ensaios de toxicidade cujo objetivo é simular, em laboratório, os efeitos que poderiam ser observados no corpo receptor após o lançamento do efluente. Tais ensaios refletem o efeito da interação de todos os

constituintes do efluente sobre os organismos-teste. A avaliação da amostra do efluente corresponde a uma análise pontual. Toda e qualquer alteração do processo pode acarretar alterações nas características do efluente.

5.7.1 Fitotoxicidade

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados segundo as normas do *Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests* (ASTM) e *Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guideline 208* (OECD).

Verifica-se na figura 31A e B que houve diferenças entre as amostras para o índice de germinação e percentual de germinação no organismo teste alface. Nota-se que na figura 31A, a amostra FEO1 obteve um índice de germinação menor que o controle, ou seja, foi a amostra com pior resultado entre as configurações testadas. Já na figura 31B, as amostras FEO1, FEO2 e FEO3 obtiveram um percentual de germinação menor que o controle, sendo que essas obtiveram pior resultado que a configuração FEO4.

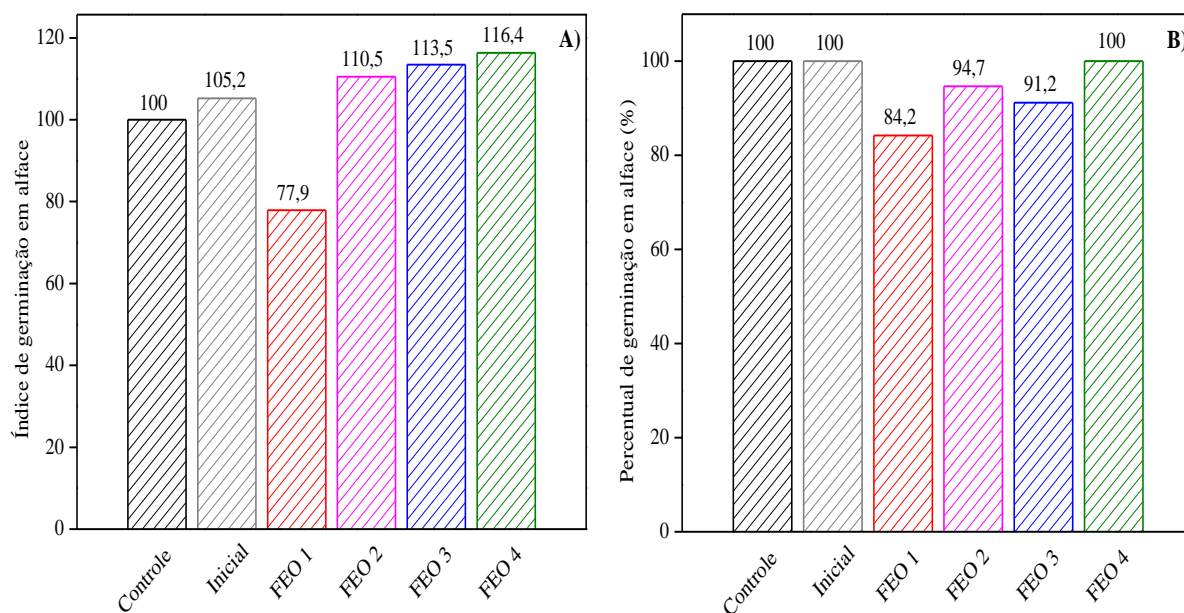


Figura 31. A) Índice de germinação e B) Percentual de germinação. Organismo teste alface (*Lactuca Sativa*).

Verifica-se na figura 32, que a amostra FEO1 também obteve um menor percentual de crescimento de raiz em relação ao controle no organismo teste alface.

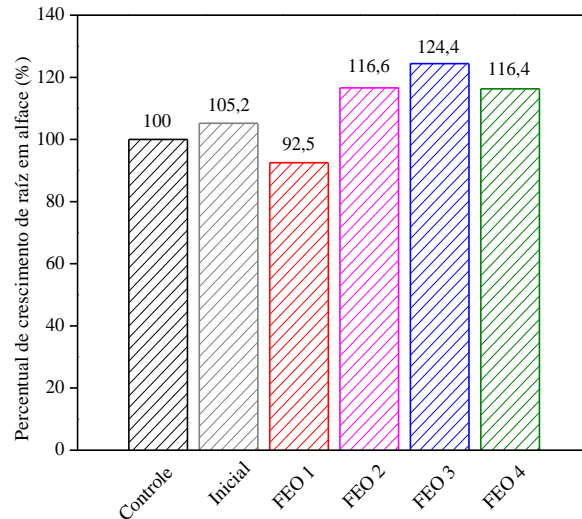


Figura 32. Percentual de crescimento de raiz no organismo teste Alface (*Lactuca Sativa*).

Como houve diferenças entre as amostras nos resultados das figuras 31A e B e figura 32, torna-se necessária a avaliação do índice mitótico (citotoxicidade), o qual pode ser visualizado na figura 33. A figura 33 demonstra que houve diferença entre a amostra inicial, FEO1 e o controle para o organismo teste alface, ou seja, amostras que apresentam índice mitótico maior que o controle não apresentam bons resultados.

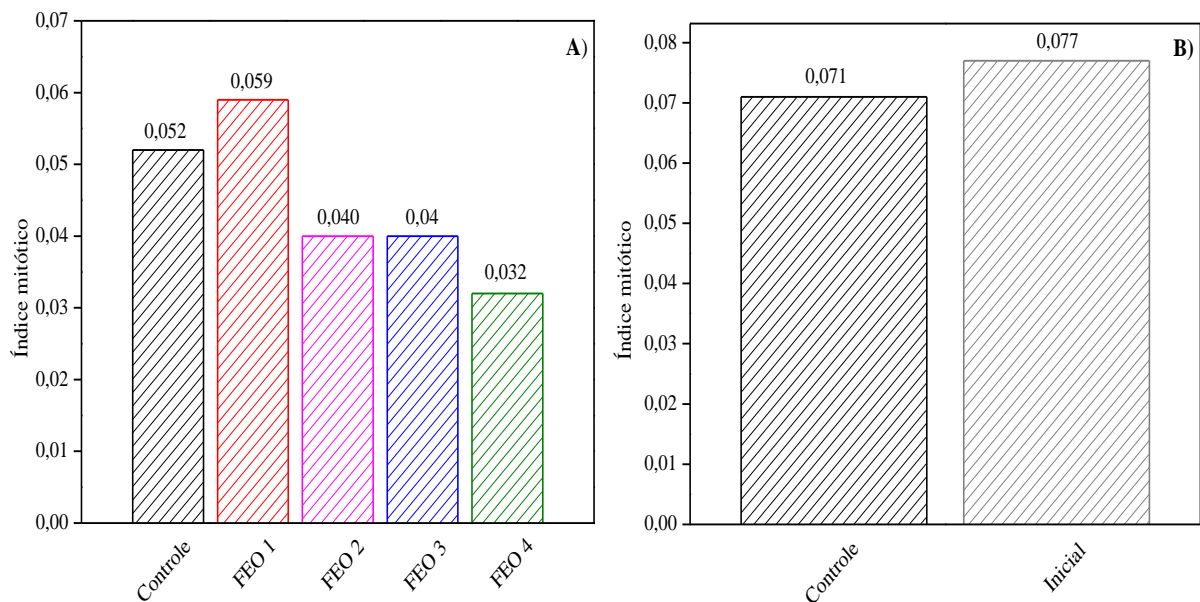


Figura 33. A) Índice mitótico entre o controle e as amostras tratadas por FEO. B) Índice mitótico entre o controle e a amostra inicial. Organismo teste alface (*Lactuca Sativa*).

Com relação as alterações cromossômicas verifica-se na figura 34A que houve diferença entre o controle e as amostras FEO1 e FEO4, essas apresentando pequenas alterações

cromossômicas. O mesmo se verifica na figura 34B, onde a amostra inicial apresentou alterações cromossômicas para o organismo teste alface.

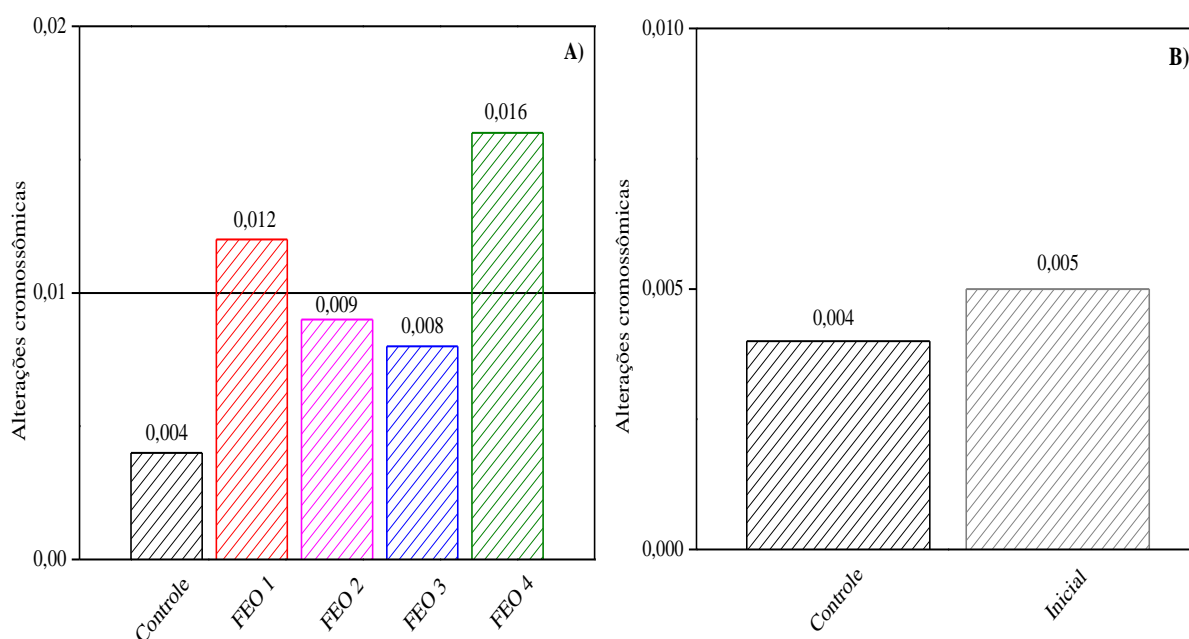


Figura 34. A) Alterações cromossômicas das amostras tratadas por FEO em relação ao controle. B) Alterações cromossômicas entre o controle e a amostra inicial. Organismo teste alface (*Lactuca Sativa*).

Com os resultados gráficos, torna-se necessário realizar testes estatísticos para verificar a significância dos resultados obtidos no organismo teste alface, tabela 10.

Tabela 10. Descritivo estatístico dos ensaios em Alface.

CRAIZ	Repetições	Média	Desvio padrão	Erro padrão
Controle	20	3,030	0,5686	0,1271
FEO1	20	3,535	0,7707	0,1723
FEO2	20	3,495	1,0670	0,2386
FEO3	20	3,675	1,0518	0,2352
FEO4	20	3,350	1,2572	0,2811
NP ₄ EO	20	0,320	0,2441	0,0546
Total	120	3,073	1,3839	0,0979

A tabela 10 não apresenta uma distribuição normal, ou seja, a significância estatística é determinado com $p < 0,05$ (limite aceitável de erro), o que pode ser verificado na tabela 11, onde a significância de CRAIZ foi de 0,001 e a de GRUPO foi de 0,020. Em função disso, aplica-se, testes não paramétricos.

Tabela 11. Teste de Kolmogorov-Smirnov.

		C_{RAIZ}	GRUPO
N		200	200
Parâmetros normais ^{a,b}	Média	3.073	5.50
	Desvio padrão	1.3839	2.879
Diferenças mais acentuadas	Absoluto	0,144	0,107
	Positivo	0,069	0,107
	Negativo	-0,144	-0,107
Kolmogorov-Smirnov Z		2.036	1.518
P		0,001	0,020
a. Distribuição do teste é normal.			
b. Calculado a partir dos dados			

A tabela 11 confirma que as amostras não são paramétricas, o que pode ser visualizado no valor de significância de $C_{RAIZ} = 0,001$. Para as amostras não paramétricas aplicou-se o teste de Kruskal Wallis.

Tabela 12. Teste de Kruskal Wallis.

Resumo do teste de Hipóteses			
Hipótese nula	Teste	Significância	Decisão
A distribuição de C_{RAIZ} é da mesma categoria do GRUPO	Amostras independentes de Kruskal-Wallis	0,000	Rejeitar a hipótese nula

Podemos identificar no teste de Kruskal-Wallis que há diferenças entre o efluente não tratado e os efluentes tratados pelos processos de FEO (significância = 0,000). Para tanto é necessário aplicar o teste de Mann-Whitney (tabela 13), que é indicado para comparação de dois grupos não pareados para se verificar se pertencem ou não à mesma população, e onde os requisitos para aplicação do teste t de Student não foram cumpridos. O teste de Mann-Whitney pode ser considerado a versão não paramétrica do teste t, para amostras independentes. Os valores de Mann-Whitney calculados pelo teste avaliam o grau de entrelaçamento dos dados dos dois grupos após a ordenação. A maior separação dos dados em conjunto indica que as amostras são distintas, rejeitando-se a hipótese de igualdade das medianas.

Tabela 13. Teste de Mann-Whitney. Grupo vs controle.

	Mann-Whitney U	Wilcoxon W	p
C vs NP4EO	0,00	210,00	0,00
C vs FEO1	106,50	316,50	0,00
C vs FEO2	131,50	341,50	0,06
C vs FEO3	110,00	320,00	0,01
C vs FEO4	134,50	344,500	0,07

Verifica-se, na tabela 13, que o teste indicou diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação ao controle. As amostras FEO1, FEO3 e NP4EO não são consideradas tóxicas, enquanto que as amostras FEO2 e FEO4 apresentam toxicidade.

Para o organismo teste cebola os resultados da figura 35 demonstram que há diferença no percentual de crescimento de raiz entre o controle e todas as amostras. Essas amostras apresentam uma distribuição normal para o organismo teste cebola; por tanto, a análise estatística deu-se por testes paramétricos.

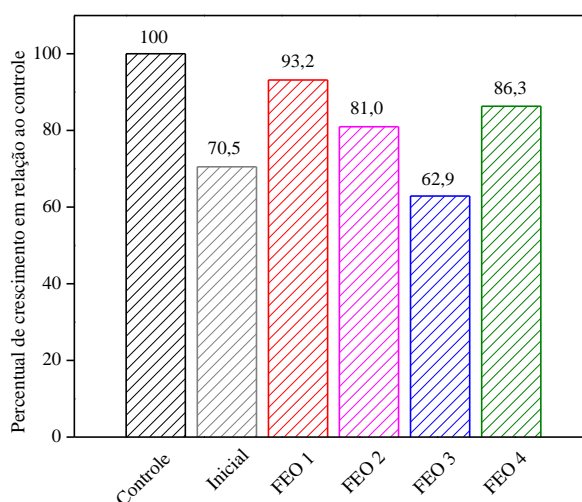


Figura 35. Percentual de crescimento em relação ao controle no organismo teste cebola (*Allium cepa*).

Tabela 14. Descritivo estatístico dos ensaios em Cebola.

		Repetições	Média	Desvio padrão	Erro padrão	p
Índice mitótico	Controle	5	0,00400	0,002236	0,001000	-
	FEO1	5	0,01200	0,013964	0,006245	1,000
	FEO2	5	0,00900	0,007416	0,003317	1,000
	FEO3	5	0,00800	0,009083	0,004062	1,000
	FEO4	5	0,01580	0,010521	0,004705	0,987
	NP ₄ EO	5	0,00500	0,007071	0,003162	0,948
	Total	35	0,01005	0,008763	0,001182	-
Crescimento de raiz	Controle	5	3,66660	0,686311	0,306927	-
	FEO1	5	2,81340	1,082216	0,483982	0,937
	FEO2	5	2,44680	1,541868	0,689544	0,634
	FEO3	5	1,90020	0,769134	0,343967	0,145
	FEO4	5	2,60660	0,914993	0,409197	0,780
	NP ₄ EO	5	2,58660	0,463619	0,207337	0,761
	Total	35	2,74118	0,966824	0,130367	
Aberrações cromossômicas	Controle	5	0,00400	0,002236	0,001000	-
	FEO1	5	0,01200	0,013964	0,006245	0,835
	FEO2	5	0,00900	0,007416	0,003317	0,992
	FEO3	5	0,00800	0,009083	0,004062	0,999
	FEO4	5	0,01580	0,010521	0,004705	0,921
	NP ₄ EO	5	0,00500	0,007071	0,003162	0,15
	Total	35	0,01005	0,008763	0,001182	

Averigua-se na análise estatística que não existem diferenças significativas entre os grupos ($p > 0,05$) para os parâmetros crescimento radicular, índice mitótico (citotoxicidade) e alterações cromossômicas (genotoxicidade), ou seja, o efluente inicial contendo o surfactante NP₄EO e os tratados por todos os processos de FEO não apresentam toxicidade para cebola. O mesmo resultado foi encontrado no trabalho de Grisolia, Bilich e Formigli¹¹¹

Verifica-se na GC/MS que as configurações FEO1 e FEO3 reduziram a concentração de NP₄EO da amostra inicial e não geraram o metabólito mais tóxico, entretanto as configurações FEO2 e FEO4 geraram o metabólito mais tóxico NP, caracterizando assim, tais resultados.

5.7.2 Ecotoxicidade

Foram realizados ensaios utilizando o método com peixes segundo a ABNT NBR 15088/2011⁹¹. Primeiramente, realizou-se um ensaio para verificar se o eletrólito de suporte Na₂SO₄ poderia causar toxicidade, o que mascararia o resultado da FEO. Esses resultados estão representados na tabela 10.

Tabela 15. Registro de dados de ensaio da amostra contendo o eletrólito de suporte Na₂SO₄.

Amostra	Nº ind. móveis por béquer				Mortalidade		Iniciais	Finais		
	1	2	3	4	Total	%	Temp. (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Cond (µS ₂₅ cm ⁻¹)
Controle	10	10	10	10	0	0	23,7	6,7	6,7	203
Na ₂ SO ₄	10	10	10	10	0	0	23,7	7,0	6,5	616
CL (I) 50 = ND										

CL(I)₅₀48h: Concentração do agente tóxico que causa efeito agudo, letalidade, a 50% dos organismos-teste em período de 48 h de exposição, nas condições de ensaio.

ND: não detectado

NC: CL(I)₅₀ não calculável

Analisando o registro de dados da amostra contendo o eletrólito de suporte Na₂SO₄ podemos inferir que não foi observada toxicidade aguda (CL(I)₅₀;48h=ND), dessa forma, a análise estatística não foi realizada por não ter sido observada mortalidade dos organismos teste no decorrer do ensaio.

Em seguida, realizou-se um ensaio de FEO, com a configuração “FEO3”, com água ultrapura cedida pelo laboratório de Ecotoxicologia, aqui denominada “Branco”, para verificar se o reator e aparatos utilizados poderiam conter ou liberar contaminantes que causassem toxicidade, descaracterizando assim o resultado da FEO. Os resultados podem ser verificados na tabela 11.

Tabela 16. Registro de dados de ensaio da amostra Branco.

Amostra	Nº ind. móveis por béquer				Mortalidade		Iniciais	Finais		
	1	2	3	4	Total	%	Temp. (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Cond (µS ₂₅ cm ⁻¹)
Controle	10	10	10	10	0	0	23,7	6,7	6,7	203
Branco	10	10	10	10	0	0	23,6	6,8	6,0	627
CL (I) 50 = ND										

CL(I)₅₀48h: Concentração do agente tóxico que causa efeito agudo, letalidade, a 50% dos organismos-teste em período de 48 h de exposição, nas condições de ensaio.

ND: não detectado

NC: CL(I)₅₀ não calculável

Para a amostra Branco não foi observada toxicidade (CL(I)₅₀;48h = ND), logo a análise estatística não pode ser realizada por não ter sido observada mortalidade dos organismos no decorrer do ensaio. O reator é de vidro borossilicato, logo, não libera toxinas que possam resultar em toxicidade aguda. O bulbo de quatzó tão pouco libera toxinas que possam resultar em toxicidade. Os eletrodos foram cuidadosamente selecionados, o cátodo é de TiO₂ e o ânodo é do tipo ADE[®] composto por Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, ambos insolúveis em água, estáveis quimicamente em ampla faixa de pH e possuem ausência de toxicidade¹¹².

Com as análises dos possíveis interferentes realizadas, pode-se assim analisar a toxicidade da amostra proveniente da FEO3, escolhida por apresentar melhor resultado na GC/MS, os resultados encontram-se na tabela 12.

Tabela 17. Registro de dados de ensaio da amostra FEO3.

Concentrações do efluente tratado por FEO3	Nº ind. móveis por béquer				Mortalidade		Iniciais	Finais		
	1	2	3	4	Total	%	Temp. (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Cond (µS ₂₅ cm ⁻¹)
Controle	10	10	/	/	0	0	23,8	6,7	6,7	201
6,25%	10	10	/	/	0	0	-	-	-	232
12,5	10	10	/	/	0	0	-	-	-	261
25	10	10	/	/	0	0	-	-	-	319
50	10	10	/	/	0	0	-	-	-	426
100	0	0	/	/	20	100	23,8	6,4	3,6	643

CL (I) 50 = 70,71%

CL(I)₅₀48h: Concentração do agente tóxico que causa efeito agudo, letalidade, a 50% dos organismos-teste em período de 48 h de exposição, nas condições de ensaio.

ND: não detectado

NC: CL(I)₅₀ não calculável

Verificou-se mortalidade dos organismos teste, logo, torna-se necessária a análise estatística, sendo esta realizada pelo método *Trimmed Spearman-Kärber* (TSK)⁹², apresentado na tabela 13. Para a amostra da solução tratada FEO3, foi observada toxicidade aguda na concentração de 70,71%, (CL(I)₅₀;48h = 70,71%).

Tabela 18. Dados estatísticos.

Concentração (mg L ⁻¹)	Número exposto	Mortalidade
0,00	20	0
6,25	20	0
12,50	20	0
25,00	20	0
50,00	20	0
100,00	20	20
<i>SPERMAN-KARBER TRIM:</i>		0,00%
<i>SPERMAN-KARBER ESTIMATES:</i>		Lc50: 70,71

95% Confidence limits are not reliable.

Nota-se que o resultado de toxicidade da FEO3 confere com o resultado da GC/MS, pois o tempo de tratamento de 240 minutos não é suficiente para degradar todo o NP4EO da solução sintética, tornando-se necessário assim, aumentar o tempo de tratamento pelo processo de FEO3 visando a total mineralização do NP4EO, evitando assim a mortalidade dos organismos teste.

Para comparação, logra-se necessária a realização de ensaios com a solução inicial. Os resultados encontram-se na tabela 14.

Tabela 19. Registro de dados de ensaio da amostra inicial.

Concentração da amostra inicial	Nº ind. móveis por béquer				Mortalidade		Iniciais	Finais		
	1	2	3	4	Total	%	Temp. (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Cond (µS ₂₅ cm ⁻¹)
Controle	10	10	/	/	0	0	23,8	6,7	6,8	201
6,25%	10	10	/	/	20	100	-	6,6	6,0	237
12,5	10	10	/	/	20	100	-	6,7	6,4	264
25	10	10	/	/	20	100	-	6,8	6,7	322
50	10	10	/	/	20	100	-	6,8	6,7	429
100	0	0	/	/	20	100	23,8	6,4	6,6	637

CL (I) 50 = 6,25%

CL(I)₅₀48h: Concentração do agente tóxico que causa efeito agudo, letalidade, a 50% dos organismos-teste em período de 48 h de exposição, nas condições de ensaio.

ND: não detectado

NC: CL(I)₅₀ não calculável

Para a amostra da solução inicial, foi observada toxicidade aguda em todas as concentrações ensaiadas, até a concentração de 6,25%, (CL(I)₅₀;48h = 6,25%). Não foi realizada a análise estatística por ter sido observada a mortalidade dos organismos teste em todas as concentrações avaliadas, no decorrer dos ensaios.

6 CONCLUSÕES

A fotoeletrooxidação tem sido proposta em vários estudos para a degradação de poluentes orgânicos emergentes, poluentes recalcitrantes, poluentes orgânicos, poluentes inorgânicos, dentre outros. Com o presente estudo, podemos observar que a FEO demonstrou potencial aplicação para a degradação do NP₄EO, o que pode ser verificado com os resultados da configuração FEO3. A configuração FEO3 não formou metabólitos mais tóxicos (o que ocorre nos processos biológicos e no meio ambiente), não apresentou diferença de germinação, crescimento de raiz, citotoxicidade (índice mitótico) e genotoxicidade (alterações cromossômicas) nos organismos testes (alface e cebola), apresentou uma redução de 80,70 % de COT e um consumo energético relativamente baixo de 3,41 kW h m⁻³ ordem⁻¹. Tal configuração apresentou uma pequena toxicidade para peixes quando em concentração de 70,71 %, o que pode ser explicado pela não mineralização de todo o NP₄EO contido na amostra inicial, o que pode ser evitado aumentando o tempo de tratamento do efluente, podendo assim reduzir a toxicidade em peixes a 0%.

Conclui-se ainda que o aumento da densidade de corrente de 5 mA cm⁻² a 10 mA cm⁻², não evita a produção de metabólitos mais tóxicos e que o uso da fonte de radiação de 125 W está ligada a produção de metabólitos mais tóxicos. O contrário pode ser verificado quando do uso da fonte de radiação de 250 W, ou seja, a não produção de metabólitos mais tóxicos. Com isso, para o cátodo e o ânodo utilizados nos processos de FEO, nota-se uma dependência na fonte de radiação UV para a degradação do NP₄EO da solução inicial e para a não formação de metabólitos mais tóxicos. Para essas configurações, pode-se inferir que a principal rota de degradação do NP₄EO é a combustão direta pela lacuna fotogerada ou pelo radical hidroxila adsorvido.

Tendo em vista que a fotoeletrooxidação é considerado um processo limpo, pois utiliza somente o elétron e o fóton como reagente na degradação dos poluentes, transformando-os quimicamente e não apenas trocando-os de fase, evitando a produção de resíduos sólidos contendo os poluentes, o processo de FEO3, torna-se uma alternativa ao tratamento de efluente contendo não apenas o NP₄EO, mas também outros poluentes orgânicos emergentes, evitando assim a contaminação dos recursos hídricos, solos e ar.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A configuração FEO3, com um maior tempo de tratamento pode ser considerada como alternativa para tratar efluentes contendo o NP₄EO. Com os resultados dessa dissertação podemos estudar com maior detalhe o uso de diferentes configurações de FEO para otimizar o processo. Como aparentemente o NP₄EO é melhor degradado com maiores intensidades de radiação UV, torna-se possível o estudo da FH para degradação desse poluente orgânico.

Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído, é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluentes a serem tratados.

8 TRABALHOS FUTUROS

Produzir catalizadores com diferentes estruturas e revestimentos e caracterizá-los;

Utilizar os catalisadores produzidos e outros catalisadores comerciais em processo de fotocátalise heterogênea visando a degradação de nonilfenóis etoxilados sem geração de metabólitos mais tóxicos;

Adquirir ânodos com diferentes revestimentos e estruturas visando a degradação de nonilfenóis etoxilados sem geração de metabólitos mais tóxicos, via oxidação eletrolítica.

Estudar os efeitos da fotólise direta, variando as fontes de radiação UV;

Estudar os efeitos de diferentes eletrólitos de suporte na fotoeletrooxidação e na eletrólise;

Estudar o efeito de diferentes concentrações de Nonilfenóis etoxilados nos processos;

Verificar quais são os produtos de degradação via cromatografia iônica, de massas e/ou de alta eficiência;

Realizar estudos sobre a cinética química de degradação dos Nonilfenóis etoxilados por processos de fotoeletrooxidação, fotocátalise heterogênea, fotólise direta e eletrólise;

Avaliar a toxicidade dos tratados em diferentes nichos e níveis tróficos;

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: < <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/np-npe.html#previous> >. Acesso em: 06/05.
- ² FIEGE, H.; VOGES, H.-W.; HAMAMOTO, T.; UMEMURA, S.; IWATA, T.; MIKI, H. **Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry**. 2000. Disponível em: < http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a19_313/current/html >. Acesso em: 12/06/2012.
- ³ BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends anal Chemistry** v. 22, p. XIV-XVI, 2003.
- ⁴ PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO, F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HIOKA, N. O pKA DE INDICADORES ÁCIDO-BASE E OS EFEITOS DE SISTEMAS COLOIDAIIS. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 600-606, 2006.
- ⁵ ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 353-9, May 15 2009. ISSN 1873-3336 (Electronic) 0304-3894 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18799262> >.
- ⁶ RENNER, R. European Bans on Surfactant Trigger Transatlantic Debate. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 7, p. 316A–320A, 1997.
- ⁷ SOLÉ, M.; ALDA, M. J. L. D.; CASTILLO, M.; PORTE, C.; LADEGAARD-PEDERSEN, K.; BARCELÓ, D. Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the Catalonian Area (NE Spain). **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 24, p. 5076–5083, 2000.
- ⁸ SOTO, A. M.; JUSTICA, H.; WRAY, J. W.; SONNESCHEIN, C. PNonylphenol: an estrogenic xenobiotic release from “modified” polystyrene. **Environmental Health Perspectives** v. 92, p. 167–173, 1991.
- ⁹ YING, G. G.; W, B.; KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol. **Environmental International**, v. 28, p. 215-226, 2002.
- ¹⁰ JONKERS, N. N.; KNEPPER, T. P.; VOOGT, P. D. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 335-340, 2001.

- 11 BARBER, L. B.; THURMAN, E. M.; SCHROEDER, M. P.; LEBLANC, D. R. Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater. **Environmental Science & Technology**, v. 22, n. 2, p. 205-211, 1988.
- 12 NEY, R. E. **Where did that chemical go: a practical guide to chemical fate and transport in the environment**. Van Nostrand Reinhold-Verlag, 1990. 192 ISBN 0442004575.
- 13 FRIES, E.; PÜTTMANN, W. Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 2013–2016, 2004.
- 14 ANONYMOUS. Nonylphenol. **Chemical Market Reporter**, v. 260, p. 31, 2001.
- 15 MANZANO, M. A.; PERALES, J. A.; SALES, D.; QUIROGA, J. M. The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. **Water Research**, v. 33, p. 2593 - 2600,, 1996.
- 16 HELCOM. Draft Guidance Document on Nonylphenol Nonylphenoethoxylates (NP/NPE). **Baltic Marine Environment Protection Commission**, 2002.
- 17 ANONYMOUS. Demand increase for nonylphenol in China. **Focus Surfactants** p. 3, 2004.
- 18 Euro-pean Committee of Organic Surfactants and their Intermediates. Disponível em: <
<http://www.cefic.org/Documents/About%2520us/Industry%2520sectors/CESIO/CESI-O-Stats2010-Summary-CDHager.pdf>>. Acesso em: 02/09.
- 19 LANGFORD, K. H.; LESTER, J. N. Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes**, 2002.
- 20 SOARES, A.; VIJAYRAM, I. A.; GUIEYSSE, B.; MURTO, M.; GUIEYSSE, B.; MATTIASSON, B. Degradation of non-ionic surfactants under anaerobic conditions. **Third IWAlleading-edge conference on water and wastewater treatment technologies**, 2005.
- 21 AHEL, M.; GIGER, W.; SCHAFFNER, C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—II. Occurrence and transformation in rivers. **Water Research**, v. 28, n. 5, p. 1143–1152, 1994.
- 22 JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 24, p. 4697–4703, 2001.
- 23 KOH, Y. K. K.; LESTER, J. N.; SCRIMSHAW, M. D. Fate and Behaviour of Alkylphenols and their Poly-ethoxylates in an Activated Sludge Plant. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 75, p. 1098-1106, 2005.

- 24 AHÉL, M.; SCULLY JR., F. E.; HOIGNÉ, J.; GIGER, W. Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters. **Chemosphere**, v. 28, n. 7, p. 1361–1368, 1994.
- 25 SHANG, D. Y.; MACDONALD, R. W.; IKONOMOU, M. G. Persistence of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants and Their Primary Degradation Products in Sediments from near a Municipal Outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 9, p. 1366-1372, 1999.
- 26 LANGWALDT, J. H.; PUHAKKA, J. A. On-site biological remediation of contaminated groundwater: a review. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 2, p. 187-197, 2000.
- 27 DODDS, E. C.; LAWSON, W. Molecular Structure in Relation to Oestrogenic Activity. Compounds without a Phenanthrene Nucleus. **Biological Sciences**, v. 125, n. 839, p. 222-232, 1938.
- 28 LEE, P.-C.; LEE, W. In Vivo Estrogenic Action of Nonylphenol in Immature Female Rats. **Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology**, v. 57, n. 3, p. 341-348, 1996.
- 29 WHITE, R.; JOBLING, S.; HOARE, S. A.; SUMPTER, J. P.; PARKER, M. G. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. **Endocrinology**, v. 135, n. 1, 1994.
- 30 THIELE, B.; HEINKE, V.; KLEIST, E.; GUENTHER, K. Contribution to the Structural Elucidation of 10 Isomers of Technical p-Nonylphenol. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 12, p. 3405–3411, 2004.
- 31 DOUCETTE, W. J.; WHEELER, B. R.; CHARD, J. K.; BUGBEE, B.; NAYLOR, C. G.; CARBONE, J. P.; SIMS, R. C. Uptake of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates by crested wheatgrass. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 11, p. 2965-72, Nov 2005. ISSN 0730-7268 (Print) 0730-7268 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16398135> >.
- 32 ODUM, J.; LEFEVRE, P. A.; TITTENSOR, S.; PATON, D.; ROUTLEDGE, E. J.; BERESFORD, N. A.; SUMPTER, J. P.; ASHBY, J. The rodent uterotrophic assay : critical protocol features, studies with nonylphenols, comparison with a yeast estrogenicity assay. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 25, n. 2, p. 176-188, 1997.
- 33 SOARES, A.; GUIEYSSE, B.; JEFFERSON, B.; CARTMELL, E.; LESTER, J. N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. **Environmental International**, v. 34, p. 1033-1049, 2008.
- 34 LEE, H. J.; CHATTOPADHYAY, S.; GONG, E. Y.; AHN, R. S.; LEE, K. Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. **Toxicological Sciences**, v. 75, n. 1, p. 40-46, Sep 2003. ISSN 1096-6080 (Print) 1096-0929 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12805653> >.

- 35 SILVA, E.; RAJAPAKSE, N.; KORTENKAMP, A. Something from “Nothing” - Eight Weak Estrogenic Chemicals Combined at Concentrations below NOECs Produce Significant Mixture Effects. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 1751-1756, 2002.
- 36 VAZQUEZ-DUHALT, R.; MARQUEZ-ROCHA, F.; PONCE, E.; LICEA, A. F.; VIANA, M. T. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. Scientific review. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 4, p. 1-25, 2005.
- 37 ARGESE, E.; MARCOMINI, A.; BETTIOL, C.; PERIN, G.; MIANA, P. Submitochondrial particle response to linear alkylbenzene sulfonates, nonylphenol polyethoxylates and their biodegradation derivatives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 737-742, 1994.
- 38 KIRK, C. J.; BOTTOMLEY, L.; MINICAN, N.; CARPENTER, H.; SHAW, S.; KOHLI, N.; WINTER, M.; TAYLOR, E. W.; WARING, R. H.; MICHELANGELI, F.; HARRIS, R. M. Environmental endocrine disrupters dysregulate estrogen metabolism and Ca²⁺ homeostasis in fish and mammals via receptor-independent mechanisms. **Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology**, v. 135, n. 1, p. 1-8, 2003. ISSN 10956433.
- 39 KUDO, C.; WADA, K.; MASUDA, T.; YONEMURA, T.; SHIBUYA, A.; FUJIMOTO, Y.; NAKAJIMA, A.; NIWA, H.; KAMISAKI, Y. Nonylphenol induces the death of neural stem cells due to activation of the caspase cascade and regulation of the cell cycle. **Journal of Neurochemistry**, v. 88, n. 6, p. 1416-1423, 2004.
- 40 COLERANGLE, J. B.; ROY, D. Exposure of environmental estrogenic compound nonylphenol to 20 noble rats alters cell-cycle kinetics in the mammary gland. **Endocrine**, v. 4, p. 115-122, 1996.
- 41 ROY, D.; COLERANGLE, J. B.; SINGH, K. P. Is exposure to environmental or industrial endocrine disrupting estrogen-like chemicals able to cause genomic instability? **Frontiers in Bioscience** v. 6, n. 3, p. 913-921, 1998.
- 42 92/8, P. Recommendation on nonylphenol-ethoxylates. **London, UK. OSPAR Convention**, 2000.
- 43 2000/60/EC, D. Establishment and framework for community action in the field of water policy. **Luxembourg, Luxembourg; European Parliament and the Council of the European Union**, 2000.
- 44 CAMPBELL, P. Alternatives to nonylphenol ethoxylates. Review of toxicity, biodegradation & technical-economic aspects. **ToxEcology Environmental Consulting**, 2002.
- 45 HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H. Photodegradation of surfactantes. V. Photocatalytic Degradation of Surfactants in the Presence of Semiconductor Particles by Solar Exposure. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 47, p. 102-112, 1989.

- 46 WOODS, S. L.; FERGUSON, J. F.; BENJAMINT, M. M. Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 62-68, 1989.
- 47 AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; PALMISANO, I.; SCHIAVELLO, M. Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems; Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 153, p. 32-40, 1995.
- 48 EDDY, M. **Wastewater Engineering**. Ed. Mc Graw Hill 2003.
- 49 MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, 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.
- 50 DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of Phenols from Water by a Photocatalytic Oxidation Process. **Water Science & Technology**, v. 21, p. 455-464, 1988.
- 51 SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, C. J.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, 1993.
- 52 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo e fotodegradação de compostos orgânicos catalizados por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.
- 53 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. ISSN 00119164.
- 54 OLIVEIRA, H. G.; NERY, D. C.; LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 205-211, 2010. ISSN 09263373.
- 55 KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004. ISSN 09263373.
- 56 KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **Physical Chemistry**, v. 115, p. 13211-13241, 2011. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/jp204364a> >.
- 57 FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Editora LTC: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.
- 58 VINU, R.; MADRAS, G. Environmental remediation by photocatalysis. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 90, p. 289-230, 2010.

- 59 PRIYA, M. H.; MADRAS, G. Kinetics of photocatalytic degradation of phenols with multiple substituent groups. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 256-262, 2006. ISSN 10106030.
- 60 WANG, L.; FU, J.; QIAO, Q.; ZHAO, Y. Kinetic modeling of electrochemical degradation of phenol in a three-dimension electrode process. **J Hazard Mater**, v. 144, n. 1-2, p. 118-25, Jun 1 2007. ISSN 0304-3894 (Print) 0304-3894 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17097227> >.
- 61 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 69-96, 1995.
- 62 GARCIA, J. C.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, n. 1-3, p. 215-222, 2003.
- 63 MCCULLAGH, C.; SKILLEN, N.; ADAMS, M.; ROBERTSON, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, p. 1002-1017, 2011.
- 64 POCRIFKA, L. A.; GONÇALVES, C.; GROSSI, P.; COLPA, P. C.; PEREIRA, E. C. Development of RuO₂-TiO₂ (70-30)mol% for pH measurements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, n. 2, p. 1012-1016, 2006. ISSN 09254005.
- 65 LOKHANDE, C. D.; PARK, B.-O.; PARK, H.-S.; JUNG, K.-D.; JOO, O.-S. Electrodeposition of TiO₂ and RuO₂ thin films for morphology-dependent applications. **Ultramicroscopy**, v. 105, n. 1-4, p. 267-274, 2005. ISSN 03043991.
- 66 PANIĆ, V.; DEKANSKI, A.; WANG, G.; FEDOROFF, M.; MILONJIĆ, S.; NIKOLIĆ, B. Morphology of RuO₂-TiO₂ coatings and TEM characterization of oxide sols used for their preparation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 1, p. 68-73, 2003. ISSN 00219797.
- 67 XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas electroquímicas en la degradación de contaminantes orgánicos refractarios**. 2012. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Escola de Engenharia.
- 68 _____. **O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de cortume** 2006.
- 69 COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 703-708, 1991.
- 70 DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Manag**, v. 27, n. 3, p. 380-8, 2007. ISSN 0956-053X (Print) 0956-053X (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16632340> >.
- 71 SELCUK, H.; BEKBOLET, M. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO₂ coated photoanode. **Chemosphere**, v. 73, n. 5, p. 854-

- 8, Oct 2008. ISSN 0045-6535 (Print) 0045-6535 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18621411> >.
- 72 BIRKETT, J. D. Electrodialysis. In: (Ed.). **Unit Operations for Treatment of Hazardous Industrial Wastes**. New Jersey, 1978. p.406-420.
- 73 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, 2011.
- 74 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. 1014-21, May 2006. ISSN 0045-6535 (Print) 0045-6535 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16289243> >.
- 75 PELEGRINI, J. R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, D. A. R. Photoelectrochemical Degradation of Lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 953-958, 2000.
- 76 FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- 77 BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas Através do Processo Fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 35, p. 477-482, 2002.
- 78 SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 2009-2012, 1997.
- 79 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. ISSN 00134686.
- 80 FARIA, L. A.; BOODTS, J. C. F.; TRASATTI, S. Eletrocatalytic properties of Ru+Ti+Ce mixed oxide eletrodes of the CL₂ evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 3525-3530, 1997.
- 81 SOBOTKA, J. The Efficiency of Water Treatment and Disinfection by Means of Ultraviolet Radiation. **Water Science & Technology**, v. 27, p. 343-346, 1993.
- 82 BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O. **Up-Scaling photochemical reactions in: Advances in Photochemistry**. 1993.

- 83 SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 73-77, 2008.
- 84 **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater** 1998.
- 85 FUKUNAGA, M. F.; GUIMARÃES, J. R.; BERTAZZOLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 236–241, 2008.
- 86 BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems - (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, p. 627-637, 2001.
- 87 AHEL, M.; CONRAD, T.; GIGER, W. Persistent organic chemicals in sewage effluents 3: determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. **Journal of Water Science and Technology**, v. 21, n. 7, p. 697–703, 1987.
- 88 MARMITT, S.; PIROTTA, V. L.; 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.
- 89 ASTM. Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests. Disponível em: < <http://www.astm.org/Standards/E1963.htm> >.
- 90 OECD. **OECD guideline for the testing of chemicals proposal for updating guideline 208.**
- 91 BRASIL. ABNT NBR 15088/2011. p. <http://www.abnt.org.br/>, 2013. Acesso em: 23/5/2013.
- 92 HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 11, p. 714-719, 1977.
- 93 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. ISSN 00134686.
- 94 KIM, J.; KORSHIN, G. V.; VELICHENKO, A. B. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. **Water Research**, v. 39, p. 2527–2534, 2005.
- 95 MÁRQUEZ, N.; BRAVO, B.; CHÁVEZ, G.; YSAMBERTT, F. Y.; SALAGER, J. L. Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion–oil–water systems Part II. **Analytica Chimica Acta**, v. 452, p. 129–141, 2002.

- 96 YAVUZ, Y.; KOPARAL, S. A. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**, p. 296-302, 2006.
- 97 KIM, B. S.; PHILIP, J. M.; AMIET, R. G.; MCCORMICK, M. J. Spectroscopic Analysis Of Heterogeneous Photocatalysis Products Of Nonylphenol- And Primary Alcohol Ethoxylate Nonionic Surfactants. **Chemosphere**, v. 33, p. 1921-1940, 1996.
- 98 QUAN, X.; CHEN, S.; SU, J.; CHEN, J.; CHEN, G. Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1-3, p. 73-79, 2004. ISSN 13835866.
- 99 SOCHA, A.; CHRZESCJANSKA, E.; KUSMIEREK, E. Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO₂/RuO₂. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 10-18, 2006.
- 100 WANG, Z.; CHEN, C.; WU, F.; ZOU, B.; ZHAO, M.; WANG, J.; FENG, C. Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 615-20, May 30 2009. ISSN 1873-3336 (Electronic) 0304-3894 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18818020> >.
- 101 LI, H. Q.; JIKU, F.; SCHRODER, H. F. Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography/mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and -tandem mass spectrometry. Comparison of conventional and membrane-assisted biological wastewater treatment processes. **Journal of Chromatography A**, v. 889, n. 1-2, p. 155-76, Aug 11 2000. ISSN 0021-9673 (Print) 0021-9673 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10985548> >.
- 102 WANG, N.; LI, X.; WANG, Y.; QUAN, X.; CHEN, G. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 1, p. 30-35, 2009. ISSN 13858947.
- 103 JIANG, D.; ZHAO, H.; JIA, Z.; CAO, J.; JOHN, R. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 144, p. 197-204, 2001.
- 104 INDERMUHLE, C.; MARTIN DE VIDALES, M. J.; SAEZ, C.; ROBLES, J.; CANIZARES, P.; GARCIA-REYES, J. F.; MOLINA-DIAZ, A.; COMNINELLIS, C.; RODRIGO, M. A. Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. **Chemosphere**, Jun 13 2013. ISSN 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23769468> >.
- 105 FIERRO, S.; COMNINELLIS, C.; EINAGA, Y. Simultaneous detection of iodine and iodide on boron doped diamond electrodes. **Talanta**, v. 103, p. 33-7, Jan 15 2013. ISSN 1873-3573 (Electronic) 0039-9140 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23200355> >.

- ¹⁰⁶ FIERRO, S.; MITANI, N.; COMNINELLIS, C.; EINAGA, Y. pH sensing using boron doped diamond electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 37, p. 16795-9, Oct 6 2011. ISSN 1463-9084 (Electronic) 1463-9076 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21858362> >.
- ¹⁰⁷ PANIZZA, M.; MICHAUD, P. A.; INIESTA, J.; COMNINELLIS, C.; CERISOLA, G. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. Application to electro-organic synthesis and wastewater treatment. **Annales des Chimie**, v. 92, n. 10, p. 995-1006, Oct 2002. ISSN 0003-4592 (Print) 0003-4592 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12489265> >.
- ¹⁰⁸ BELLAGAMBA, R.; COMNINELLIS, C.; VATISTAS, N. Direct electrochemical oxidation of polyacrylates. **Annali di Chimica**, v. 92, n. 10, p. 937-43, Oct 2002. ISSN 0003-4592 (Print) 0003-4592 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12489259> >.
- ¹⁰⁹ GHERARDINI, L.; COMNINELLIS, C.; VATISTAS, N. Electrochemical oxidation of para-chlorophenol on Ti/SnO₂-PbO₂ electrodes: introduction of a parameter for the estimation of their efficiency. **Annali di Chimica**, v. 91, n. 3-4, p. 161-8, Mar-Apr 2001. ISSN 0003-4592 (Print) 0003-4592 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11381540> >.
- ¹¹⁰ ETTORI, C.; RIGHETTI, P. G.; COMNINELLIS, C. Ti/IrO₂ as anode and Zr as cathode in multicompartement electrolyzers with Immobiline membranes. **Electrophoresis**, v. 13, n. 1-2, p. 55-8, Jan-Feb 1992. ISSN 0173-0835 (Print) 0173-0835 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1587255> >.
- ¹¹¹ GRISOLIA, C. K.; BILICH, M. R.; FORMIGLI, L. M. A comparative toxicologic and genotoxic study of the herbicide arsenal, its active ingredient imazapyr, and the surfactant nonylphenol ethoxylate. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 123-126, 2004.
- ¹¹² PATKOWSKA, S. P.; CZECH, B.; RYCZKOWSKI, J.; J, P. Removal of recalcitrant pollutants from wastewater. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5434-5438, 2010.