



Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Química – IQ

Laboratório de Química Ambiental – LQA

CADERNO TEMÁTICO

VOLUME 03

Processos Oxidativos Avançados

Conceitos teóricos

Autores: Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira

Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas, Agosto de 2004

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Os símbolos e as abreviaturas estão relacionados abaixo em ordem alfabética:

ads	Adsorvido
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Concentração
CI	Carbono Inorgânico
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CYTED	Programa Libero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e_{BC}^-	Elétron na Banda de Condução
ECD	Detector de captura de elétrons
EE/O	Energia elétrica por ordem de magnitude por m^3
EE/M	Energia elétrica por unidade de massa
EPOA	Encontro sobre Processos Oxidativos Avançados
F	Vazão
FIA	"Flow injection spectrophotometric"
FID	Detector de fotoionização
FT-IR	"Spectroscopy infra-red"
GC-ECD	"Gas chromatography-electron capture detection"
GC-MS	"Gas chromatography- mass spectrometry"
h_{BV}^+	Lacuna na Banda de Valência
HPLC-MS	"High-performance liquid chromatography-mass spectrometry"
h ν	Fótons
I	Intensidade luminosa
IC	"Ion chromatography"
K	Constante de velocidade da reação
k	Constante de adsorção
K'	Constante de primeira ordem
LH	Langmuir-Hinshelwood

LQA	Laboratório de Química Ambiental
M	Massa molecular do poluente
MTBE	Éter metil terc-butil
OD	Oxigênio Dissolvido
•OH	Radical hidroxila
P	Potência da lâmpada
PCB	Bifenila policlorada
POA	Processo Oxidativo Avançado
Q	Vazão
r	Taxa de oxidação fotocatalítica
sup	Superficial
t	tempo
TAF	Taxa de fótons absorvidos
THM	Trihalometano
TRI	Taxa de reação intrínseca
US	Ultrassom
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
UV	Ultra-violeta
V	Volume
ϕ	Rendimento quântico

RESUMO

A poluição ambiental pode, sem dúvida nenhuma, ser hoje em dia apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Isso é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental. Além disso, cabe acrescentar que a própria ignorância em relação aos malefícios do uso de uma série de compostos, ou mesmo de procedimentos e/ou atitudes incorretas contribuíram para o agravamento do problema.

Felizmente, nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta importante no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ações ambientalmente corretas. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, com medidas restritivas e início da própria conscientização ambiental, com programas educativos, tem melhorado o cenário como um todo.

O tratamento de efluentes industriais tóxicos é um assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção.

Parte desta preocupação tem causas sócio/mercadológicas, onde as empresas tentam transmitir uma imagem positiva junto à população, visando tornarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais conscientizado, exigente e questionador. Além deste fato, deve-se levar em conta o que isso representa em termos financeiros, direta ou indiretamente, pois, além dos tratamentos serem caros, a chamada responsabilidade objetiva incide sobre o poluidor. Assim, tem-se o seguinte cenário: tratar é caro, mas não tratar pode sair tanto ou mais caro quanto.

A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais

não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo tem crescido tanto a busca por tecnologias efetivas para destruí-los.

Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar 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 irradiação.

Palavras-chave: processo oxidativo avançado, radical hidroxila, peróxido de hidrogênio, dióxido de titânio, ultravioleta, reagente de Fenton, ozônio

INTRODUÇÃO

Há milhares de anos, os elementos químicos carbono, nitrogênio, oxigênio, entre outros, fazem parte de um ciclo biogeoquímico, o que permite que eles recirculem pela Terra e fiquem armazenados em seus depósitos naturais. Entretanto, este ciclo tem sido alterado devido, principalmente, aos seguintes fatores:

➤ **crescimento populacional**, o qual é fruto do avanço da medicina, da diversificação agrícola, da implantação e melhoria das redes de saneamento básico, entre outros.

➤ **modelo econômico atual**, que está associado às atividades de exploração dos recursos naturais, transformação em bens de consumo e intensificação da atividade agrícola.

Este avanço tecnológico gerou uma série de novos produtos. Segundo Gulyas (1992), mais de 8 milhões de compostos estão caracterizados quimicamente. Destes, aproximadamente 60.000 são comercializados na Europa. Entretanto, somente uma parte deles são caracterizados quanto aos aspectos toxicológicos, pois esta avaliação requer muito tempo e dinheiro. Com isso, entende-se porque somente um número muito pequeno de substâncias químicas são registradas como poluentes e têm sua emissão controlada.

A maioria dos poluentes orgânicos são originados no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papeleiras, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais (Ollis *et alii*, 1989).

A falta de conhecimento humano frente aos problemas que poderiam ocorrer para as gerações futuras, fez com que toda essa mudança de atividades e mesmo de costumes, não viesse acompanhada de uma preocupação com o meio ambiente. Os efluentes gerados por essas novas atividades originaram um desequilíbrio no meio, pois, com pouca ou nenhuma preocupação, eles são lançados na atmosfera (como material particulado ou gases), no solo (pelos fertilizantes, pesticidas, etc) ou nos corpos receptores (como efluente industrial ou esgoto doméstico).

Estima-se que foram gerados entre 330 e 570 milhões de toneladas de resíduos perigosos nos Estados Unidos entre 1900 e 1980 e este número vem crescendo grandemente. A literatura mais recente chega a estimar em 280 milhões de toneladas de resíduos perigosos gerados anualmente, oriundos de mais de 200.000 processos industriais. Deste número, somente 3% é destruído, enquanto que o restante é lançado no meio ambiente, onde eles são acumulados, tornando-se parte integrante do mesmo (Gupta e Anderson, 1991).

Aproximadamente metade da população dos Estados Unidos depende de fontes subterrâneas para suprir a sua necessidade de água potável, mas milhares de poços têm sido fechados, pois já foram encontrados mais de 700 produtos químicos perigosos, com índice de concentração elevado (Matthews, 1991a; Ollis *et alii*, 1989).

Diante desta série de fatores, a poluição ambiental tem sido um assunto de extremo interesse em todas as partes do mundo, tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento. Segundo Jardim (1993), "Nestas últimas duas décadas a preocupação com o meio ambiente foi o único tema capaz de aglutinar a sociedade civil em torno de uma causa comum. Apartidário e sem fronteiras, o movimento ambientalista tem crescido continuamente em todo o planeta, trazendo como principal consequência desta expansão normas e legislações cada vez mais restritivas quanto à disposição final e ao descarte de sub-produtos na biosfera. [...] Como principal consequência desta verdadeira revolução ambiental, o consumidor passou a responsabilizar a indústria por todo o ciclo de vida do bem manufaturado, desde a sua matéria-prima, passando pela persistência no meio ambiente e indo até a sua disposição final."

Para enfrentar este problema, nos últimos anos estão sendo implementados programas educacionais e legislativos, baseados em dados técnicos, voltados à proteção ambiental (Legrini *et alii*, 1993).

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), levando em consideração a frequência de ocorrência e dados de persistência e toxicidade, elaborou uma lista contendo 129 poluentes prioritários em águas doces, dos quais 113 são orgânicos (Ruocco *et alii*, 1987).

Além disso, as novas regulamentações permitem que determinadas tecnologias sejam avaliadas e melhor controladas, como por exemplo o uso de cloro

livre como um desinfetante. Sua utilização foi limitada a águas tratadas, pois a cloração de águas com alto teor de carbono orgânico total (COT) pode produzir níveis inaceitáveis de trihalometanos (THM) e outros sub-produtos cancerígenos (Wei *et alii*, 1994).

Atualmente, as técnicas de controle de poluição estão tendo um grande progresso em vários ramos de indústrias de extração e de transformação, entretanto o quadro atual ainda está muito distante do ideal (Braile e Cavalcanti, 1993). Parte da ineficiência no controle na emissão de substâncias químicas deve-se, como já foi dito, ao fato de que apenas um número muito pequeno delas serem registradas como poluentes (Gulyas, 1992).

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'Neill, 1985).

Além disso, embora o volume de água presente na Terra seja grande (1,41 bilhões de Km³), 98% da mesma encontra-se como água salgada, nos oceanos e mares e 2% como água doce. Destes 2%, 87% se encontra na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Como o processo de dessalinização é custoso, o homem dispõe somente de 2.000 Km³ de água doce (na forma de rios) para satisfazer suas necessidades (Chapman, 1990). Diante disso surge o ponto conflitante: de um lado tem-se a água, que é um recurso escasso, e do outro tem-se o aumento na demanda, pelo crescimento populacional e pela busca por água de alta qualidade (Kondo e Jardim, 1991).

A poluição causada por resíduos orgânicos perigosos é importante devido à toxicidade dos seus componentes. Os efeitos adversos desses compostos na saúde humana são causados pelo uso de fontes de água poluída e pela ingestão de alimentos contaminados por acúmulo de substâncias tóxicas (Davis *et alii*, 1989). Além disso, a contaminação humana não é exclusiva para pessoas envolvidas em atividades industriais e agrícolas, mas também para todas aquelas envolvidas com

trabalho em laboratório, onde geralmente são produzidas e acumuladas soluções contaminadas.

Diante disso, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam mais inovativas, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental. Entretanto, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. 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 efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais.

Além disso, considerando que em algumas áreas o suprimento de água não é suficiente para atender o aumento da demanda, o reuso de água tem sido considerado como uma alternativa para resolver parte deste problema (Kondo e Jardim, 1991).

Em relação aos processos de tratamento de resíduos industriais, existem aqueles tradicionais e ainda muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, "air-stripping", tratamento biológico e incineração, entre outros. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser levados em conta parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impactos no meio receptor (Sperling, 1996).

Nos últimos anos, entretanto, tem sido muito investigados os Processos Oxidativos Avançados, onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que sabe-se como tratá-los).

Cabe acrescentar, entretanto, que uma boa política de gerenciamento de resíduos começa não com o seu tratamento, mas com a minimização da geração desses compostos nos processos. Em seguida vem o seu reuso ou a sua reciclagem, podendo ser reinserido no mesmo processo, em outro e até mesmo visto como produto final. Após todas essas alternativas terem sido realizadas ou descartadas, tem-se o tratamento e disposição final (Jardim, 1998).

Alguns dos motivos para que o tratamento de efluentes (chamado de "end of pipe") seja colocado como última alternativa são que os custos são altos, os compostos geralmente estão presentes como misturas, dificultando sua caracterização e tratamento e, muitas vezes são constituídos por substâncias recalcitrantes, de difícil degradação, e tóxicas, inviabilizando tratamentos biológicos. Além disso, muitas vezes os efluentes são gerados por processos que não tem repetibilidade, podendo mudar de um dia para o outro ou até no mesmo dia, dependendo do que esteja sendo produzido.

“PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - CONCEITOS TEÓRICOS”

1. TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e outros, chamados processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes.

1.1. Métodos envolvendo transferência de fase

Estes processos têm o seu mérito, pois reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesses casos são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processos, pode-se citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, "air-stripping", centrifugação, osmose reversa, extração, destilação, evaporação. Embora de grande aplicabilidade, essas tecnologias apresentam algumas desvantagens, como por exemplo:

No caso do "air-stripping", que é a retirada dos compostos orgânicos da matriz de interesse pela injeção de ar, ocorrendo a volatilização dos mesmos, é necessário um pós-tratamento, pois esses compostos não podem simplesmente serem lançados na atmosfera.

No caso da adsorção em carvão ativado, que é a retirada dos compostos orgânicos da matriz de interesse pela sua passagem pelo carvão, ocorrendo a adsorção dos mesmos, é produzido, muitas vezes, um resíduo sólido perigoso cuja disposição final torna-se um problema.

1.2. Métodos oxidativos convencionais

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato de destruí-los 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 a incineração e o tratamento biológico.

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os à altas temperaturas e tem como vantagem o fato de ser o método oxidativo mais antigo e conhecido e, por isso, é utilizado no tratamento de resíduos em geral. A incineração, entretanto, apresenta como desvantagens o custo e a dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas geralmente maiores que 850°C. Além disso, requer alta energia para vaporizar resíduos aquosos, não se mostrando como o processo mais adequado para tratar soluções aquosas contaminadas. Apresenta também a desvantagem de incinerar todo o material e não apenas o contaminado, além de possibilitar a formação de compostos mais tóxicos, pois transforma bifenilas policloradas (PCBs) em dioxinas (Oppelt, 1986; Huang *et alii*, 1993).

A incineração é um assunto polêmico. Alguns trabalhos defendem o uso de incineradores, elegendo-os como "a melhor e, em alguns casos particulares, a única solução para eliminar resíduos sólidos", e ainda afirmam que o que existe é um preconceito muito grande de que incineradores são "uma fábrica de poluição" (Hayashi, 1993). Por outro lado, há quem afirme que plantas de tratamento de esgotos e incineradores são uma fonte constante de contaminantes para o meio ambiente, pois muitos dos produtos lançados são bioacumulativos e persistentes (Pelizzetti *et alii*, 1985).

Em 1985, na Suécia, chegou-se a suspender a construção de novos equipamentos de incineração, enquanto se aguardava os resultados de um estudo sobre a produção de dioxinas e a incerteza que envolvia o impacto desses compostos na saúde e no meio. A conclusão do estudo foi que incineradores eram um método aceitável de tratamento de resíduos. Entretanto, a partir de 1986 foram estabelecidas condições mais restritivas para a emissão de alguns poluentes (Nilsson, 1993). Mesmo assim, trabalhos recentes ainda avaliam a possibilidade de formação de dioxinas policloradas, furanos, benzenos e fenóis, além de produtos mutagênicos em incineradores (Ghorishi e Altwicker, 1995; Yoshino e Urano, 1995).

O tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos

inócuos. Eles podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando CO_2 e H_2O ou anaeróbios, que utilizam bactérias, as quais levam à formação de CO_2 e CH_4 e cujo aceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO_3^- ou SO_4^{2-} ; neste caso o oxigênio molecular está ausente.

Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in-situ*, nesses processos podem haver dificuldades operacionais, pois o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (Hidaka *et alii*, 1989; Lu *et alii*, 1995). Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (Woods *et alii*, 1989), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (Augugliaro *et alii*, 1991).

Cabe acrescentar que, embora os processos oxidativos sejam, geralmente, os preferidos 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 inicial (Gulyas, 1992). Um exemplo deste inconveniente é o uso de cloro como oxidante, pois pode converter contaminantes hidrocarbonetos em derivados mais prejudiciais, os THMs. Para diminuir os níveis de THM na água potável tem-se investigado alguns fatores como: mudança no ponto de cloração, uso de outros desinfetantes ao invés do cloro, remoção dos THM depois da sua formação ou ainda remoção dos orgânicos precursores (ácidos húmicos, ácido fúlvico, metil-cetonas, fenóis, anilinas e quinonas) (Moyers e Wu, 1985).

2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

2.1. Histórico

A utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a

terminologia "Tecnologias de Oxidação Avançada". Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, Fujishima e Honda descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (Gálvez et alii, 2001).

Estes trabalhos talvez tenham sido o ponto de partida para que essas tecnologias fossem conhecidas e difundidas, pois, daí em diante, pode-se notar claramente 4 etapas no seu desenvolvimento:

A primeira, entre 1976 e 1985, onde são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos. A segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos vêem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos. A terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, na qual ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre as suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (Gálvez et alii, 2001).

Em 1998, a USEPA publicou o Handbook of Advanced Oxidation Processes, reconhecendo sua importância, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta área.

Como prova da disseminação e do sucesso alcançado por essas tecnologias, em 2003, no Canadá, foi realizado um evento já tradicional nesta área que englobou o 9-AOTs (Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation), o 8-TiO₂ (TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals & Applications) e o 1-OSR (Optimized Site Remediation: Technologies, Processes, and Strategies for Attaining Cost-Effective Closure). O objetivo deste encontro é reunir cientistas, engenheiros, profissionais liberais e representantes de universidades, institutos de pesquisa, indústrias,

laboratórios e instituições governamentais, a nível mundial, para trocar conhecimento e experiência, tanto teórica quanto prática.

Na América Latina parte destas tecnologias, em especial a fotocatalise heterogênea, tem sido amplamente discutida dentro do Programa Libero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED), criado em 1984 e que conta com representantes da Argentina, Brasil, Colômbia, Cuba, Chile, Espanha, México, Panamá, Peru e Uruguai.

No Brasil este assunto é objeto de estudo de vários grupos de pesquisa espalhados pelo país. Grande parte dessas pessoas puderam se reunir nos dois EPOA - Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, realizados em Outubro de 2001 em Águas de São Pedro e em 2003 em Campinas. No grupo de trabalho do LQA (Laboratório de Química Ambiental) do Instituto de Química da UNICAMP já foram desenvolvidos 7 trabalhos a nível de mestrado, 6 de doutorado e 4 de pós-doutorado nesta área. Além disso, atualmente estão sendo desenvolvidos 2 trabalhos de mestrado e 2 de doutorado.

Os objetivos desses estudos e as matrizes ambientais avaliadas foram as mais diversas, podendo-se citar: trabalhos aplicando POA em fase gasosa (Canela, 1999; Alberici, 1996) e em solos (Ghiselli, 2001; Higarashi, 1999). Foram feitos também vários estudos em efluentes líquidos, tanto utilizando luz solar (Ziulli, 1999; Nogueira, 1995) quanto utilizando fonte luminosa artificial com objetivo de mineralizar compostos orgânicos (Alberici, 1992, Teixeira, 1997 e Teixeira, 2002) ou visando inativação de microorganismos patogênicos (Donaire, 2001). Além disso, foi avaliada a toxicidade de intermediários (Moraes, 1995), a interação dos compostos orgânicos com metais (Campos, 1988) e a degradação de compostos halogenados (Kondo, 1990).

2.2. Os sistemas típicos de POA

Como já foi dito anteriormente, existe uma série de tecnologias de tratamento disponíveis no mercado. Entretanto, levando em consideração que as matrizes de interesse são muitas vezes compostas de substâncias com alta toxicidade e que, destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de

fase, nos últimos anos uma nova tecnologia vem se difundindo e crescendo: os Processos Oxidativos Avançados.

Esses processos caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do fluor, que é de 3,03 V, como é apresentado na TAB.1 (Domènech et alii, 2001). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (Mansilla et alii, 1997). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas de POA são apresentados na TAB.2.

TABELA 1 – Potencial redox de alguns oxidantes

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

TABELA 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

FONTE: Huang *et alii*, 1993.

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.2.1. Sistemas homogêneos

Nos sistemas homogêneos, onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos:

➤ **Fotólise direta com ultravioleta (UV)**, onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a irradiação pode ser utilizada para outros fins. Por exemplo, estudos demonstram que irradiação em comprimentos de onda de 253,7 nm, embora não remova compostos orgânicos da água, é eficiente na desinfecção da mesma.

➤ **Geração de radical hidroxila**, que tem alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma. Informações mais detalhadas dos primeiros serão fornecidas mais adiante, enquanto que uma breve descrição sobre os últimos processos é apresentada a seguir:

A oxidação eletroquímica baseia-se na aplicação de corrente elétrica (de 2 a 20A), em solução aquosa, entre dois eletrodos. Numa modificação deste processo, denominado Eletro-Fenton, é utilizado um ânodo de sacrifício de Fe, o que acarreta maior eficiência.

Na radiólise e feixe de elétrons, são geradas espécies altamente reativas quando essas ondas eletromagnéticas, penetrando na água, perdem energia pelas colisões.

O plasma pode ser gerado por uma descarga elétrica ou bombardeio de um gás com um feixe de elétrons com alta energia. A energia dos elétrons no plasma é de 10 eV, o que equivale a temperaturas elevadas.

O ultrassom (US) de alta potência (15 kHz a 1 MHz), promove o crescimento e rompimento de bolhas de gás, que alcançam temperaturas e pressões muito altas (4.000 a 10.000o C e 1.000 a 10.000 atm). Neste caso as reações podem ocorrer por 3 mecanismos: pela água supercrítica, pela pirólise direta, com os radicais gerados pelo processo térmico e pelas reações radicalares, que formam o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio.

2.2.2. Sistemas heterogêneos

Como já foi dito, os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semi-condutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (Ciola, 1981).

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (Davis *et alii*, 1989). 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 para outra de maior energia

Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores são classificados em:

- **Condutores** - onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- **Semicondutores** - onde 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;
- **Não condutores** - onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A FIG.1 mostra, esquematicamente, a diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores.

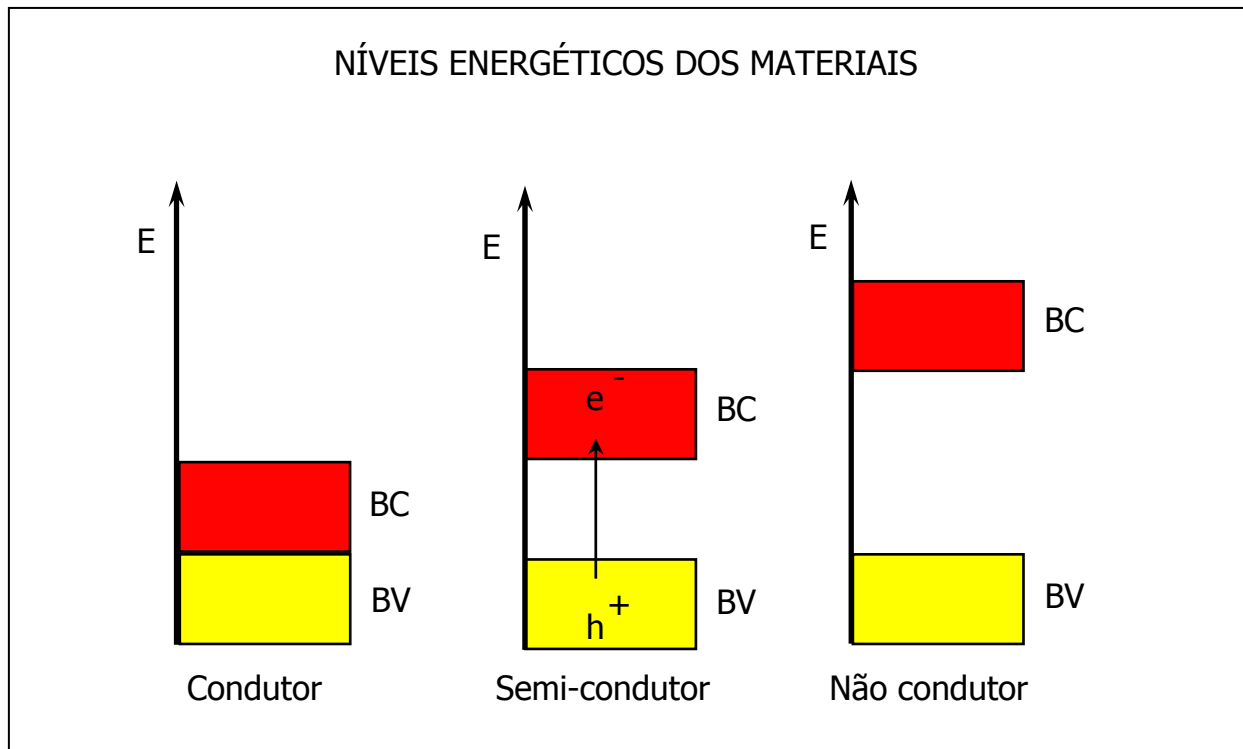


FIGURA 1 - Níveis energéticos dos materiais

FONTE: Davis *et alii*, 1989.

2.3. Catalisadores

A literatura menciona vários trabalhos envolvendo diversos catalisadores semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 e Al_2O_3 (Tanaka e Hisanaga, 1994) ou ZnS , CdS e V_2O_5 (Mihaylov *et alii*, 1993). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Além disso, nas últimas décadas, o TiO_2 tem sido extensivamente estudado por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas e, com isso, tem sido utilizado numa variedade enorme de aplicações tecnológicas. Alguns exemplos são: na redução de metais pesados (Ku e Jung, 2001), na degradação de cianotoxinas (Senogles *et alii*, 2001), na inativação de bactérias (Armon *et alii*, 1998) ou até mesmo em estudos onde a presença do catalisador na ozonização de águas naturais diminui a formação de trihalometanos (Gracia *et alii*, 2000). Além disso, em alguns

desses documentos encontra-se o fotocatalisador TiO_2 dopado com metais (Chen et alii, 1999).

Algumas das vantagens do dióxido de titânio são o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar.

2.3.1. Fotoativação do TiO_2

O TiO_2 é um semicondutor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, não conduz eletricidade. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de "band-gap" (3.2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de óxi-redução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos. Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semicondutor é ilustrado na FIG.2.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este, por sua vez, produz radicais hidroxila (Suri *et alii*, 1993). Os mecanismos dessas reações serão apresentados mais adiante.

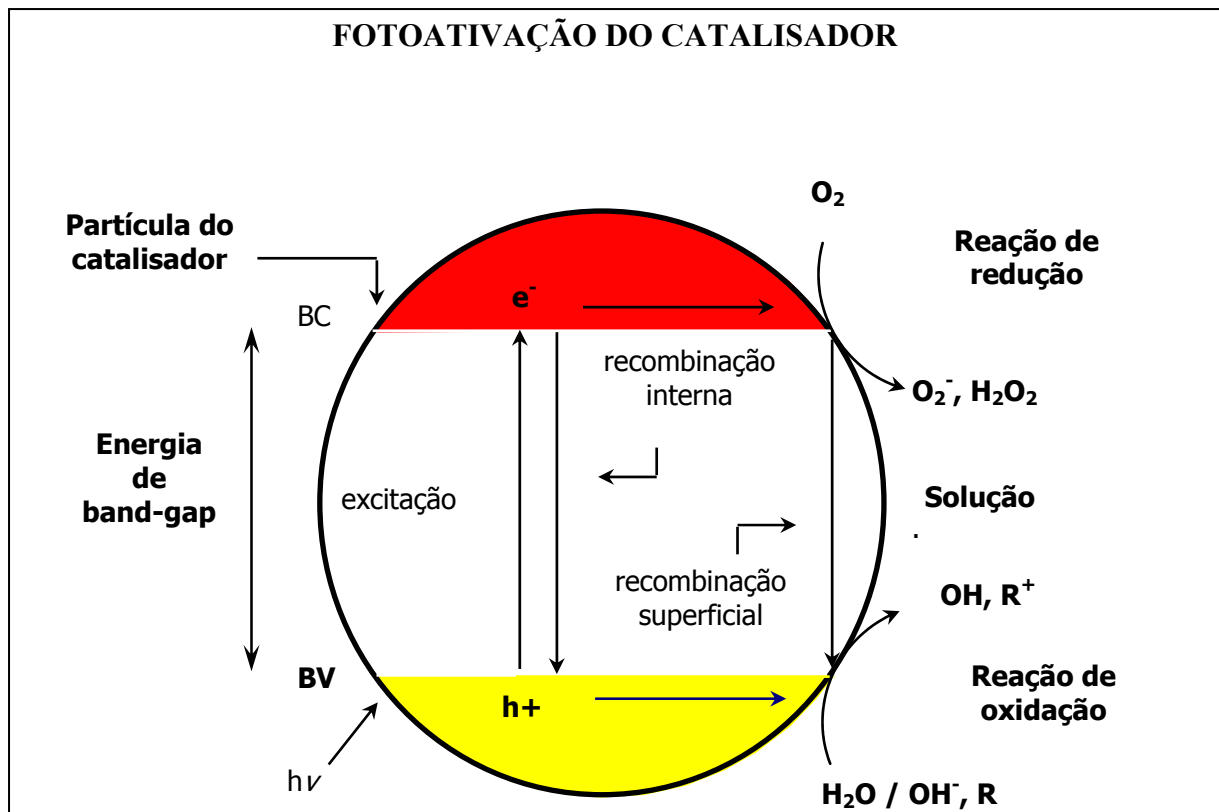


FIGURA 2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor
 FONTE: Suri *et alii*, 1993.

2.4. Fotocatálise heterogênea com TiO_2

Segundo Bahnemann *et alii* (1984), os dois pesquisadores pioneiros, em cujos trabalhos foi utilizado TiO_2 como catalisador foram Bard, em 1977, que mostrou que as reações químicas ocorrem devido aos elétrons e lacunas geradas pela irradiação UV, e Carey, em 1976, que degradou PCB. Além disso, cabe acrescentar que desde 1972, quando Fujishima e Honda relataram em seu trabalho a quebra fotolítica de água em oxigênio e hidrogênio utilizando uma célula fotoeletroquímica possuindo um ânodo de TiO_2 , a fotocatálise tem se tornado a maior área de investigação (Mo e Ching, 1995; Bredow e Jug, 1995).

Hoje em dia, a degradação fotocatalítica com semicondutor é vista como um método promissor para a remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água. A fotocatálise heterogênea com TiO_2 , em especial, já tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos, sendo que, na TAB.3 são apresentados alguns deles:

TABELA 3 - Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO₂:

Exemplos de compostos já estudados

CLASSE	EXEMPLOS
Alcanos	metano, isobutano, pentano, isooctano, heptano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,4-metilciclohexano, parafina
Haloalcanos	mono-, di-, tri-, e tetra clorometano, fluortriclorometano, 1,1- e 1,2-dicloroetano, 1,1,1,2- e 1,1,2,2 tetracloroetano, pentacloroetano, 1,1- e 1,2-dibromoetano, tribromoetano, 1,2-dicloropropano, 1-bromododecano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano.
Álcoois alifáticos	metanol, etanol, ciclobutanol, 2-propanol, butanol, 1,4-pentadiol, 2-butoxietanol, dodecanol, glucose, sucrose, álcool isopropílico, n-propílico, benzílico.
Ácidos carboxílicos alifáticos	fórmico, etanóico, dimetiletanóico, mono-, di- e tri-cloroetanóico, propanóico, butanóico, dodecanóico, oxálico.
Alcenos	propeno, ciclohexeno
Haloalcenos	percloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1,1- e 1,1,2- tricloroetano, tetracloroetano, mono-, di- e tetra- fluoreteno, 3,3,3-trifluorpropeno, hexafluorpropeno.
Aromáticos	benzeno, naftaleno.
Haloaromáticos	clorobenzeno, bromobenzeno, 2-, 3-, e 4-clorofenol, 2,4- e 3,4-diclorofenol, 2,4,5- e 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, 2-, 3-, e 4-fluorfenol, 2,4- e 3,4-difluorfenol, 2,4-dinitrofenol, 1,2-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 2,3- e 3,4-dicloronitrobenzeno, 1,2-dicloronitrobenzeno.
Fenóis	fenol, hidroquinona, metilhidroquinona, catecol, 4-metil catecol, 4-nitrocatecol, resorcinol, 2-naftol, o-, m- e p-cresol.
Ácidos carboxílicos aromáticos	benzóico, 4-amino benzóico, 3-cloro-4-hidroxibenzóico, ftálico, salicílico, m- e p-hidroxibenzóico, 3-clorohidroxibenzóico.
Polímeros	polietileno, PVC.
Surfactantes	SDS, éter p-nonil fenil polioxietileno, polietileno glicol, éter p-nonil fenil, dodecil benzeno sulfonato de sódio, benzil dodecil dimetil cloreto de amônia, éster p-nonil fenil poli(oxietileno), benzeno sulfonato de sódio, paraxon, malation, 4-nitrofenil etil fosfinato, 4-nitrofenil isopropil fosfinato, 1-hidroxietano-1,1-difosfonato, 4-nitrofenil dietil fosfato, trimetil fosfato, trimetil fosfito, dimetil amônia fosfoditionato, tetrabutyl amônia fosfato.
Herbicidas	metil viologen, atrazina, simazina, prometon, propetrina, bentazon
Pesticidas	DDT, paration, lindane
Corantes	azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína, umbelliferone.

FONTE: Mills *et alii* (1993).

2.5. Mecanismos de formação de radicais •OH

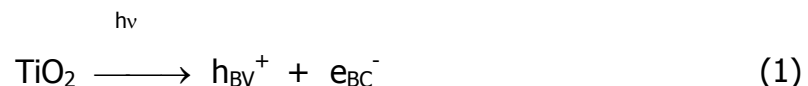
As reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos têm sido amplamente estudadas por vários autores, como Al Ekabi e Serpone (1988), Matthews (1984), Okamoto et alii (1985), Chamarro et alii (1996). Segundo esses autores, os radicais hidroxila são apontados como as espécies reativas envolvidas nas reações de degradação fotocatalítica, pois são espécies altamente oxidantes, de vida curta e capazes de oxidar inúmeros compostos orgânicos, mineralizando-os e transformando-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Há inúmeras formas de produzi-lo e algumas delas são apresentadas a seguir:

2.5.1. Dióxido de titânio

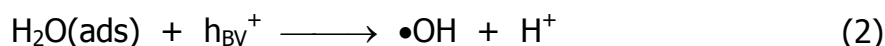
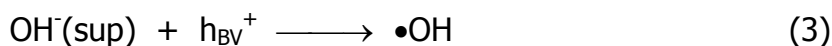
Como já foi citado anteriormente, um dos caminhos para se produzir radicais hidroxila é através das reações com uma partícula de semicondutor, podendo-se citar, entre outros, o TiO_2 .

O TiO_2 possui uma banda de valência, onde os elétrons não possuem movimento livre e uma banda de condução, onde os elétrons são livres para se moverem. Entre essas duas bandas existe uma diferença de energia, chamada de "bandgap" (Parmon et alii, 2002). Quando uma partícula deste semicondutor é irradiada com fótons de energia maior do que a energia de "band-gap", o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna ($e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$), como pode ser visto na equação (1).

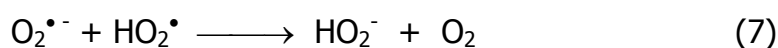
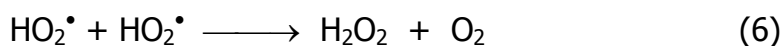
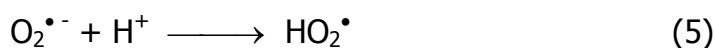
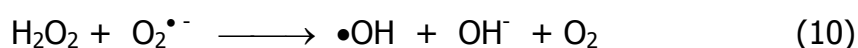
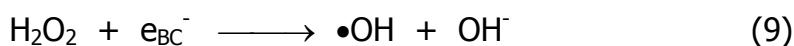
Fotoativação da partícula de semicondutor:



Segundo Matthews (1984) e Al-Ekabi e Serpone (1988), esse par pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semicondutor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H_2O e OH^- , segundo as reações (2) e (3)

Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:**Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH⁻ na superfície da partícula de TiO₂:**

Além disso, segundo Okamoto et alii (1985), sabe-se que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução como íon radical superóxido (O₂^{•-}), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, reações que são mostradas abaixo:

Formação do íon radical superóxido:**Formação de peróxido de hidrogênio:****Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:****2.5.2. H₂O₂**

Uma outra rota de formação dos radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um dos mais poderosos agentes oxidantes, com potencial de oxidação de 1,8 V. Ele foi comercializado inicialmente em meados de 1800, mas devido à sua crescente aplicabilidade, sua produção está aumentando cada vez mais.

Ele é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia, metalúrgica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos. Dependendo da aplicação ele pode ser usado sozinho, por exemplo na remoção de odor, em controles de corrosão, na oxidação de metais, compostos orgânicos e inorgânicos ou combinado com outros oxidantes, catalisadores ou mesmo radiação UV para melhorar sua eficiência.

O peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado no sistema reacional, em concentrações que podem variar entre 35, 50 ou 70% p/p. Entretanto, existem trabalhos em que este oxidante é gerado no próprio meio, como é o caso de Qiang et alii (2002), que geraram este oxidante eletroquimicamente através do oxigênio dissolvido em soluções ácidas.

2.5.2.1. H₂O₂/UV

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes.

Segundo Huang et alii (1993) e Legrini et alii (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H₂O₂ (11), mas é bom lembrar que também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H₂O₂ (12).

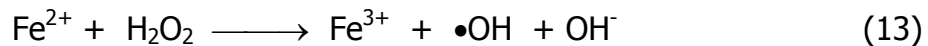


Existem muitos trabalhos utilizando exclusivamente o processo oxidativo UV/H₂O₂ como oxidante na degradação de compostos, como éter metil terc-butil (MTBE) (Cater et alii, 2000; Stefan et alii, 2000), corantes (Ince, 1999), como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes (Adams e

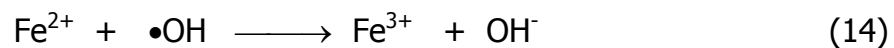
Kuzhikannil, 2000), ou ainda visando estudo de modelagem cinética em reatores completamente misturado (Crittenden et alii, 1999).

2.5.2.2. H₂O₂/ Fe²⁺ (Fenton)

A reação de Fenton é aquela cuja geração de radicais hidroxila é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido e pode ser vista na equação (13).



Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferroso (14) :



Prótons devem ser adicionados para que haja a formação de água (15):



Esta equação indica que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o •OH.

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis (Kwon et alii, 1999), surfactantes (Lin et alii, 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (Kang e Hwang, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (Szpyrkowicz et alii, 2001).

Além disso, ele também pode ser usado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (Kitis et alii, 1999; Zhu et alii, 2001).

O reagente de Fenton pode ter variações, como foi o caso de Teel et alii (2001), que utilizou 4 sistemas diferentes de Fenton no tratamento de tricloroetileno. Além disso, o reagente de Fenton pode ser adicionado no sistema reacional ou eletrogerado, como é o caso do trabalho de Panizza e Cerisola (2001).

Cabe lembrar que, embora o reagente de Fenton seja muito eficiente em alguns casos, sua utilização também prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química (Lin et alii, 1999).

2.5.2.3. H₂O₂/ Fe²⁺/UV (Foto-Fenton)

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamado Foto-Fenton e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de •OH. Alguns dos interessantes trabalhos utilizando o processo Foto-Fenton são na degradação de filmes de raio-X, em que a DQO (Demanda Química de Oxigênio) é da ordem de 200.000 mg.L⁻¹ e que são comparadas as eficiências dos processos foto e termo-Fenton (Stalikas et alii, 2001) e na descoloração de corantes, onde é usado o ferro metálico (Fe⁰) ao invés de Fe²⁺ (Deng et alii, 2000).

Cabe acrescentar que, em todos os casos em que se utiliza o peróxido de hidrogênio, seja sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não tenha residual, pois isso representaria um gasto desnecessário. Além disso, é importante lembrar que o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, como DQO e, caso seu uso preceda um tratamento biológico, ele pode interferir na sua eficiência.

2.5.3. Ozônio

O ozônio é um gás incolor de odor pungente e com alto poder oxidante ($E_0 = 2,08$ V). Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radiculares (Kunz et alii, 2002). O ozônio também tem sido estudado há muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos, pois é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável (Kang et alii, 1997), os encontrados em águas residuárias resultantes de processos de indústria têxtil (Tzitzis et alii, 1994; Perkowski et alii, 1996) e indústrias

de papel e celulose (Hostachy et alii, 1997, Zhou e Smith, 1997). Além disso, é utilizado na remoção de ferro e manganês ao nível de traço (Nieminski e Evans, 1995), na inativação de bactérias (Facile et alii, 2000), com efluentes industriais e urbanos combinados (Toffani e Richard, 1995), na degradação de efluentes agrícolas (Beltran-Heredia et alii, 2001-a), etc. Camel e Bermond (1998) relataram em seu trabalho os diferentes usos de ozônio, como pré-tratamento, oxidação e desinfecção para água potável. Além disso, pode ser utilizado, tanto na degradação de poluentes na fase líquida como na remoção de odores em fase gasosa (Hwang et alii, 1994).

O uso de ozônio com corantes costuma ser muito eficiente (Wu e Wang, 2001). Entretanto, muitas vezes observa-se uma alta eficiência na remoção de cor, mas em contrapartida, baixa eficiência na redução da carga orgânica (Szpyrkowicz et alii, 2001).

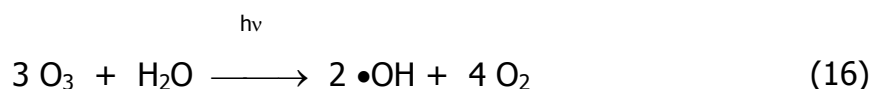
Existem dois tipos de reações envolvendo o ozônio: direta, onde a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, via adição eletrofílica e indireta, através de reações radicalares (principalmente $\bullet\text{OH}$) (Kunz et alii, 2002). Além disso, existem diversas formas do ozônio gerar radicais hidroxila, dependendo de que coadjuvantes estejam presentes no sistema reacional (UV, H_2O_2 ou OH^-), como pode ser visto a seguir (Huang et alii, 1993; Legrini et alii, 1993).

2.5.3.1. O_3/UV

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV também tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante à medida em que coexistem 3 processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (Beltrán et alii, 1994, Beltrán et alii, 1995, Benítez et alii, 1994, Lai et alii, 1995, Oeller et alii, 1997).

Essa conversão começa com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido (HO_2^-) pode reagir com ozônio para produzir O_3^- e radicais hidroxila. Estas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a CO_2 e H_2O .

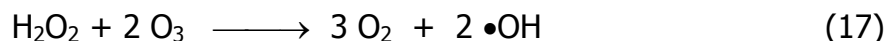
Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é (16):



2.5.3.2. O₃/H₂O₂

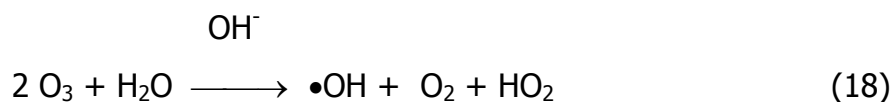
Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações que ocorrem entre eles iniciam-se com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Numa segunda etapa, o íon hidroperóxido reage com ozônio para produzir O₃⁻ e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila e, desde que esses radicais estejam formados, a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico.

Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é (17):



2.5.3.3. O₃/OH⁻

Em pH neutro a alto, a decomposição de ozônio pode ser representada simplificada pela equação (18):



A utilização dos sistemas utilizando ozônio juntamente com peróxido de hidrogênio, UV e OH⁻ tem sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. Entre algumas das aplicações testadas, pode-se citar: remoção de cor e metais (Adams et alii, 1995), degradação de herbicidas (Benitez et alii, 1994), produtos farmacêuticos (Zwiener e Frimmel, 2000), glicina (Berger et alii, 1999), efluentes contaminados com óleo (Andreozzi et alii, 2000), ácido oxálico (Denis et alii, 1992), MTBE (Safarzadeh-Amiri, 2001), fenol (Mokrini et alii, 1997), lixiviado de aterro (Wenzel et alii, 1999), RDX, que é um componente de explosivos (Bose et alii, 1998) e até mesmo degradação de matéria orgânica em água natural (Allemane et alii, 1993).

Também são encontrados trabalhos em que esses processos são usados como pré-tratamento anterior ao biológico (Ledakowicz e Gonera, 1999; Kitis et alii, 2000),

juntamente com processos físico-químicos como precipitação, floculação e adsorção (Schroder, 1998) e outros já utilizando esses processos em grande escala (Steensen, 1997).

2.5.4. Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser dividida em (Sobotka, 1993):

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

A irradiação UV pode ser usada sozinha e com muito sucesso na inativação de algas (Alan et alii, 2001) e na inativação de microorganismos patogênicos (Donaire, 2001), pois ela causa um dano no seu DNA, impedindo sua reprodução. Além disso, a radiação UV pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. Como já foi visto, os radicais hidroxila, que são as espécies oxidantes nesses processos, podem ser gerados através da utilização de oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio, Fenton, etc, sem irradiação UV. Entretanto, o uso combinado desses oxidantes com UV tem uma série de vantagens, aumentando a eficiência dos processos catalíticos.

2.6. Fatores que influenciam o processo de fotocatalise

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), as propriedades, a concentração, a dopagem e a forma cristalina do TiO_2 , forma do uso do catalisador, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions, durabilidade, eficiência, custo, entre outros (Mills *et alii*, 1993; Matthews, 1991a; Tseng e Huang, 1990, Teixeira, 1997, 2002). Maiores informações sobre alguns deles são apresentados a seguir:

2.6.1. Concentração do contaminante orgânico

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato; entretanto, após atingir um certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais (Vohra e Davis, 1993).

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do TiO_2 . Nota-se também que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética da fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele vai recobrir o TiO_2 significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador. Com isso, a cinética de fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração do poluente (Mills *et alii*, 1993). Para a maioria dos poluentes orgânicos testados, as cinéticas de reação são descritas pela equação de Langmuir-Hinshelwood, que será apresentada mais adiante.

2.6.2. Presença de oxidantes auxiliares

Nos Processos oxidativos Avançados são utilizados inúmeros oxidantes auxiliares, como O_2 , O_3 , H_2O_2 , sais de ferro, além do fotocatalisador e da luz ultravioleta, por exemplo. Outros oxidantes, como S_2O_8 e íons Ag^+ também têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas não tanto quanto os primeiros (Mills *et alii*, 1993).

2.6.2.1. Oxigênio

O oxigênio é o oxidante mais empregado, pois é barato e não compete com o substrato no processo de adsorção. Ele desempenha um papel muito importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação e, sendo assim, não vai ocorrer a fotomineralização sem a presença do mesmo (Mills *et alii*, 1993). Além disso, o oxigênio é empregado como um receptor de elétrons, diminuindo o

efeito da recombinação dos pares elétron/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais •OH (Vohra e Davis, 1993).

Alguns estudos já demonstraram que a quantidade de oxigênio presente na fase líquida não é suficiente para oxidar a matéria orgânica na sua totalidade. Desta forma, ele deve ser adicionado ao sistema ou fotogerado pela própria água sob irradiação. Este processo de geração, entretanto, é muito lento e a sua taxa de produção não consegue se igualar à taxa de consumo de oxigênio requerida durante a mineralização da matéria orgânica (Tseng e Huang, 1990).

A utilização de oxigênio ou ar no tratamento de águas residuárias é muito grande, pois, além das vantagens citadas anteriormente, não introduz outros poluentes no sistema, como por exemplo íons metálicos (Wei e Wan, 1991).

Alguns trabalhos mostram resultados eficientes quando em baixas concentrações de oxigênio (1-6 mg L⁻¹). Entretanto, também há estudos utilizando concentrações de oxigênio maiores. Aparentemente, a formação de pequenas bolhas resultante de vazões mais baixas produzem maior eficiência de transferência de O₂ quando comparada às bolhas maiores (Vohra e Davis, 1993). Além disso, deve-se tomar cuidado especial no projeto do reator para assegurar uma concentração de oxigênio ótima no volume do reator irradiado.

2.6.2.2. H₂O₂

O uso de H₂O₂, o segundo oxidante auxiliar mais utilizado, também apresenta algumas vantagens: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais •OH por molécula de H₂O₂ fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e, na fotocatalise heterogênea, é capaz de gerar radicais hidroxila tanto com as lacunas quanto com os elétrons. Entretanto, possui algumas desvantagens: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H₂O₂ funciona como um receptor de radicais hidroxila;

assim, se ele estiver em excesso, vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica (Legrini *et alii*, 1993).

2.6.3. Forma cristalina, propriedades, concentração e dopagem do catalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc. Além disso, algumas características consideradas vantajosas dos catalisadores são: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna (Gálvez *et alii*, 2001).

O dióxido de titânio, por exemplo pode estar em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. Entre elas, o brookite é a forma menos utilizada, enquanto que a anatase é a mais ativa, embora as duas formas (anatase e rutilo) sejam amplamente citadas em estudos sobre fotocatalise e fotoeletroquímica (Mo e Ching, 1995).

A estrutura anatase é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron-lacuna.

O TiO_2 mais comumente usado, o Degussa P-25, é 70% anatase e 30% rutilo, mas pode ser convertido em rutilo pelo aquecimento a 800°C por 5h. Este tratamento reduz a sua atividade fotocatalítica, entretanto, isso parece estar mais associado com o decréscimo na área superficial específica (de 50 para $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) do que com a conversão de anatase para rutilo.

Assim, a forma cristalina do TiO_2 pode não ser o fator mais importante para definir a sua atividade (Mills *et alii*, 1993; Sclafani *et alii*, 1990). Essa atividade é influenciada pelo método de preparação, estrutura do cristal, área superficial, distribuição de tamanho, porosidade e densidade superficial de grupos hidroxila. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e o processo de oxi-redução (Wold, 1993).

Geralmente considera-se que os radicais $\bullet\text{OH}$ são as espécies oxidantes dominantes nesses processos. Como eles são produzidos na superfície do catalisador,

espera-se que o aumento das áreas superficiais específicas ocasionem maior produção de radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em taxas de degradação maiores. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, sugerindo que há uma área superficial específica ótima, que resulta numa remoção de orgânicos máxima. Uma possível explicação para isso é a formação de H_2O_2 pelo excesso de radicais $\bullet\text{OH}$, inibindo a reação de oxidação fotocatalítica quando em altas concentrações. Além disso, o aumento na porosidade de TiO_2 pode ocasionar limitações de difusão para radicais $\bullet\text{OH}$ ou substrato orgânico (Vohra e Davis, 1993).

O TiO_2 pode ser usado na forma de suspensão na solução (lama) ou aderido à superfície do reator (suportado). Existem reatores nos quais o catalisador é incorporado em filmes de nafion®, de cerâmica ou sílica-gel, na forma de tubos, placas e malha (rede) (Mills *et alii*, 1993).

Em sistemas comerciais, é mais vantajoso utilizar reatores nos quais ele esteja suportado, pois assim elimina-se a necessidade de recuperação do mesmo, o que é um problema sério devido ao pequeno tamanho dessas partículas. Entretanto, os sistemas em suspensão são mais eficientes quando comparados aos suportados, pois, como as partículas do catalisador estão espalhadas na solução, a resistência à transferência de massa entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e os compostos orgânicos diminui (Vohra e Davis, 1993). Nesses casos, um aumento da sua concentração aumenta a taxa de fotomineralização, até atingir um valor limite (Mills *et alii*, 1993). Entretanto, acima deste limite, um aumento na concentração de TiO_2 pode criar uma turbidez, causando bloqueamento da passagem da luz (Tseng e Huang, 1990; Wei e Wan, 1991).

A recombinação dos elétrons e lacunas produz uma diminuição da eficiência quântica (Matthews, 1991a). Assim, têm havido muitas tentativas de melhorar a atividade catalítica do TiO_2 , reduzindo as reações de recombinação, em particular pela deposição de pequenas quantidades de metal na sua superfície ou pela "dopagem" com íons metálicos (Mills *et alii*, 1993). Papp *et alii* (1994), utilizando a técnica de impregnação por calcinação, adicionaram WO_3 e MoO_3 na superfície do TiO_2 , enquanto Machej *et alii* (1991) adicionaram V_2O_5 no mesmo. Em todos os casos, a atividade catalítica aumentou com a adição do óxido. Sabate *et alii* (1992) impregnaram Nb, enquanto Ileperuma *et alii* (1993) adicionaram Ce e V na superfície

do TiO₂. Bamwenda *et alii* (1995) observaram que a atividade catalítica da união Au-TiO₂ foi cerca de 30% mais baixa em relação à união Pt-TiO₂.

Outros autores ainda estudaram o efeito da presença de íons metálicos dissolvidos na degradação fotocatalítica de fenol em suspensões de TiO₂ saturadas com oxigênio. Brezová *et alii* (1995) verificaram a influência de Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ e Fe³⁺, enquanto Sclafani *et alii* (1991) observaram o mesmo efeito utilizando Fe²⁺ e Ag⁺. Observou-se que o melhor resultado foi o decorrente da adição dos íons Fe³⁺, enquanto que os íons Cr³⁺ inibiram fortemente a decomposição fotocatalítica do fenol.

Não se tem, por enquanto, nenhuma evidência de que alguns semicondutores sofram desativação quando utilizados em fase aquosa. Tudo leva a crer que, nesses casos, o seu potencial de solvatação é capaz de limpar continuamente o catalisador, evitando assim sua saturação (Sánchez *et alii*, 2001). Este tipo de comportamento não é observado em fase gasosa, onde observa-se perda de atividade catalítica.

2.6.4. Características da fonte luminosa

As reações de degradação são claramente dependentes da intensidade luminosa (I) (Wei e Wan, 1991). Em muitos estudos cinéticos de reações fotocatalíticas, verifica-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade de luz numa relação não linear (Davis e Huang, 1989). Entretanto, o rendimento quântico (ϕ), que expressa a quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida é maior a intensidades de luz menores. Tem sido observado que a taxa de oxidação fotocatalítica varia com $I^{1/2}$ a intensidades luminosas mais altas e com I a valores de intensidades luminosas mais baixas (Vohra e Davis, 1993). Além disso, dependendo da cinética de reação, o aumento da intensidade luminosa pode aumentar rápida ou lentamente a velocidade de reação, ou ainda não aumentá-la, casos em que o substrato não pode mais gerar pares elétron-lacuna, segundo Gálvez *et alii* (2001).

2.6.5. Efeito da temperatura

Segundo Gálvez et alii (2001), a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons.

De acordo com Tseng e Huang (1990), em experimentos com fenol, aumentos na temperatura elevam a taxa de decomposição de fenol. Contudo, isso não é notado para a decomposição de fenol sob atmosfera de nitrogênio. Sendo assim, o oxigênio parece ser muito mais importante do que a temperatura nas reações de oxidação fotocatalíticas.

2.6.6. Efeito do pH

Segundo Mills *et alii* (1993) e Gálvez et alii (2001), um processo oxidativo avançado pode sofrer alteração em função do pH por uma série de motivos: ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência.

Entretanto, segundo Vohra e Davis (1993), mesmo havendo várias razões para a taxa de reação depender do pH, a mais importante é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. Este efeito é notado para alguns compostos orgânicos, enquanto que para outros não, por exemplo para o tolueno que apresenta a mesma taxa de oxidação em pH 3,7 e 9.

Além disso, cabe acrescentar que para as reações de Fenton, o pH em torno de 3-4 é fundamental para a eficiência do processo.

2.6.7. Presença de ânions

Determinadas substâncias podem interferir na eficiência dos processos fotocatalíticos, tanto inibindo quanto acelerando a velocidade de degradação dos contaminantes.

Alguns ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos e fosfatos inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização de 20-70%, devido à adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, competindo pela adsorção do contaminante. Outros, como HCO_3^- e CO_3^{2-} diminuem a eficiência do processo, pois, agem como sequestradores dos radicais hidroxila em solução aquosa (Legrini *et alii*,

1993). Outros, como íons perclorato e nitrato têm um efeito muito pequeno nos processos de degradação fotocatalítica. O íon persulfato, por sua vez, é muito utilizado porque evita ou reduz a probabilidade de recombinação (Gálvez et alii, 2001).

2.6.8. A forma do reator

Os parâmetros derivados da forma e do tipo de reator, como geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, entre outros, exercem papel importante nas reações de degradação envolvidas. Maiores detalhes sobre este parâmetro serão apresentados mais adiante.

2.7. Cinética das reações fotocatalíticas

A cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos é descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (LH). Esta equação modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Entretanto, na prática demonstra-se que outros mecanismos podem interferir e que são importantes na modelagem do sistema

Esta equação é uma função implícita da concentração e representa uma transição gradual de um comportamento de primeira ordem a outro de ordem zero. Há um regime de concentração baixa, no qual a taxa de formação de CO₂ depende da concentração do soluto. Entretanto, para altas concentrações, ela independe da concentração. Matematicamente, a taxa pode ser descrita como uma função da concentração do soluto pela expressão:

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (19)$$

onde :

r é a taxa de oxidação fotocatalítica;

K é a constante de velocidade da reação;

k é a constante de adsorção;

C é a concentração do substrato orgânico.

Para baixas concentrações a taxa é proporcional a $k.C$ e para altas concentrações é igual a K .

Muitos estudos mostram que a degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem, embora, para altas concentrações já tenham sido observadas cinéticas de ordem zero (Alberici, 1994).

Para uma reação de primeira ordem, a taxa de desaparecimento de uma dada substância é dada por:

$$r = -\frac{dC}{dt} = K'.C \quad (20)$$

onde K' é a constante de primeira ordem (ela é o produto de K e k).

Para sistemas em recirculação e com baixas concentrações de substrato, utilizando-se de cálculos matemáticos de integração, tem-se que:

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K'.t \quad (21)$$

onde t é o tempo de exposição.

A linearidade do gráfico C em função de t comprova a cinética de zero ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. A linearidade do gráfico $\ln C/C_0$ em função de t comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. Exemplos de ambos os casos são apresentados nas figuras FIG.3 e FIG.4, respectivamente:

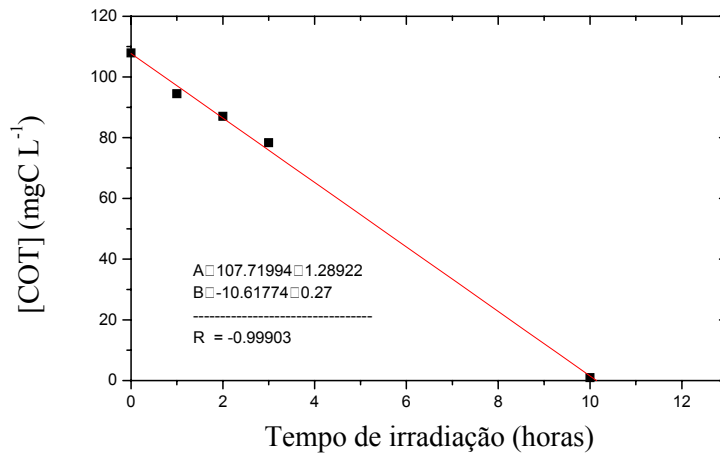


FIGURA 3 – Exemplo de reação com cinética de ordem 0

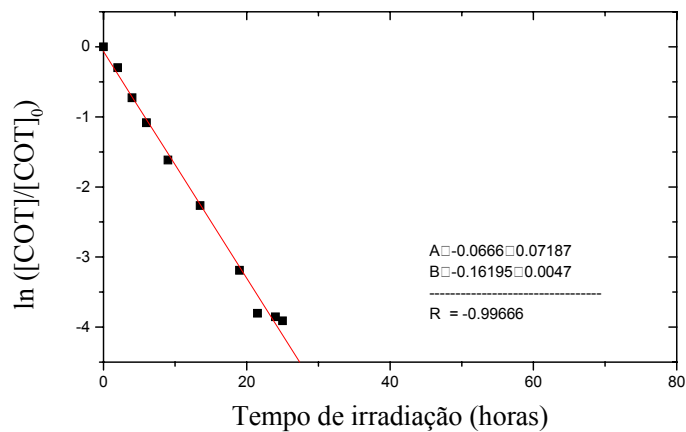


FIGURA 4 – Exemplo de reação com cinética de ordem 1

Para sistemas com passagem única, o tempo de exposição é substituído pelo tempo de detenção hidráulico, dado por V/Q (Alberici, 1996).

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K' \cdot \frac{V}{Q} \quad (22)$$

A linearidade do gráfico $\ln C/C_0$ em função de V/Q comprova a cinética de primeira ordem, sendo K' dado pelo coeficiente angular. O tempo de meia vida, para

ambos os sistemas, aberto e fechado com cinética de primeira ordem, é dado pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K'} \quad (23)$$

A cinética de ordem zero fornece um tempo de meia vida dado pela seguinte equação:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2.K'} \quad (24)$$

2.8. Quantificação da eficiência das reações

Os Processos Oxidativos Avançados estão se tornando cada vez mais uma tecnologia aplicável no tratamento de águas subterrâneas e residuárias, e na remediação de solos contaminados. Entretanto é necessário que se adquira um maior conhecimento desses processos para que se possa determinar corretamente sua eficiência. Até hoje é difícil definir o seu desempenho real, uma vez que falta padronização nos parâmetros experimentais a serem avaliados.

Na literatura científica, existem inúmeros trabalhos envolvendo os POA, com os mais diferentes objetivos. Entretanto, a sua utilização em larga escala está num ponto crucial, pois embora as empresas produtoras de reatores fotoquímicos, oxidantes e catalisadores tenham tido um grande desenvolvimento tecnológico, tem-se uma deficiência em estudos de viabilidade desses processos.

De uma forma geral, a maioria dos estudos encontrados nesta área são realizados em escala de laboratório e poucos são voltados para a análise dos custos envolvidos, visando a passagem para escala industrial. Além disso, uma outra dificuldade é comparar os diferentes trabalhos da literatura, mesmo que seus objetivos sejam semelhantes. Isto se deve ao fato de serem muitos os parâmetros de estudo, além de terem uma grande variabilidade de um trabalho para o outro.

Com isso, a literatura nos aponta algumas relações que possibilitam quantificar e, com isso, comparar esses processos. Algumas delas são o rendimento quântico, o qual representa o número de moléculas que reagem por fóton absorvido pelo sistema e consumo energético, que expressa a quantidade de carbono destruído por energia elétrica consumida.

2.8.1. Rendimento quântico

A eficiência dos processos fotocatalíticos heterogêneos pode ser quantificada em termos de rendimento quântico, o qual é um parâmetro derivado. A sua determinação depende de duas outras variáveis: da eficiência catalítica, medida pela taxa de reação intrínseca (TRI), e representada pela equação (25) e da eficiência dos fótons, medida pela taxa de fótons absorvidos (TAF), e representada pela equação (26):

$$\text{TRI} = \frac{\text{quantidade de composto organico destruido} \left(\frac{\text{moles}}{\text{s. m}^2} \right)}{(\text{unidade de tempo}).(\text{area superficial})} \quad (25)$$

$$\text{TAF} = \frac{\text{quantidade de fotons adsorvidos} \left(\frac{\text{einstein}}{\text{s. m}^2} \right)}{(\text{unidade de tempo}).(\text{area superficial})} \quad (26)$$

A taxa de reação intrínseca leva em conta a área superficial na determinação do número de sítios ativos. Como na maioria dos processos fotocatalíticos heterogêneos nem a densidade e nem a natureza exata dos sítios ativos são conhecidas, esta determinação torna-se difícil. Além disso, sabe-se que, para ocorrer um processo fotocatalítico, fótons devem ser fornecidos ao sistema. Esses fótons gerados atingem a superfície do semicondutor e são absorvidos e espalhados num raio que pode ser determinado experimentalmente. Somente os fótons absorvidos, que tem energia igual ou superior àquela energia de "band-gap" do semicondutor, podem gerar o par elétron-lacuna e participar do processo fotocatalítico com as espécies adsorvidas na superfície. As propriedades de absorção dependem da natureza do meio vizinho das partículas e, com isso, pode-se observar diferentes

taxas de absorção de fótons quando o mesmo sólido é disperso em diferentes meios. Tudo isso faz com que essas determinações não sejam triviais.

A razão entre as duas equações anteriores representa o rendimento quântico, que pode ser definido como o número de fótons requerido para destruir uma dada quantidade de composto orgânico (Suri *et alii*, 1993). Esta relação pode ser vista na equação (27):

$$\phi = \frac{\text{quantidade de composto orgânico destruído}}{\text{quantidade de fótons absorvidos}} \quad (27)$$

Uma simples diminuição da quantidade de composto orgânico, entretanto, não implica necessariamente na sua completa mineralização. Portanto, a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea pode ser determinada em termos de rendimento quântico aparente e rendimento quântico real. No primeiro caso, a quantidade de composto orgânico aparentemente removido pode ser determinada por cromatografia gasosa. No segundo caso, a análise de carbono orgânico total fornece a quantidade de composto orgânico mineralizado durante o processo. Geralmente o rendimento quântico real é menor que o aparente, pois pode haver a formação de alguns sub-produtos. Em alguns casos, esses sub-produtos podem ser mineralizados com a continuidade do experimento; em outros, pode haver a formação de compostos recalcitrantes (Palmisano *et alii*, 1993).

2.8.2. Eficiência na absorção de fótons

No caso dos processos fotocatalíticos heterogêneos, a maioria dos valores de rendimento quântico relatados na literatura têm sido calculados pela medida dos fótons que deixam a lâmpada e atingem o sistema. Entretanto, sabe-se que esse valor é dependente da montagem do fotorreator e do meio utilizado, além do que, os fótons que atingem o sistema são parcialmente absorvidos e parcialmente refletidos, numa razão que não pode ser teoricamente calculada. Assim, com o objetivo de se obter um valor de rendimento quântico mais próximo da realidade, é necessário que se faça a determinação da intensidade luminosa utilizando um actinômetro. A

intensidade de luz pode ser expressa em einsteins por minuto, sendo que um einstein é igual a um mol de fótons (Palmisano *et alii*, 1993).

2.8.3. Consumo energético

Diante de tudo o que foi exposto anteriormente, pode-se avaliar a complexidade e a dificuldade de comparação dos resultados obtidos entre os vários trabalhos encontrados na literatura, pois as diferentes configurações do catalisador, as características intrínsecas do composto a ser tratado, as diferentes configurações dos fotorreatores e as fontes de luz empregadas fazem com que esses processos tenham uma grande variabilidade (Sánchez *et alii*, 2001). Além disso, soma-se a quantidade enorme de parâmetros que podem ser variados, como: tipo e quantidade de oxidantes presentes, forma de adição no meio reacional, tipos diferentes de catalisadores, modo e condições de operação do ensaio. Tudo isso sem falar dos diferentes métodos analíticos de monitoramento, os quais dependem dos objetivos de cada trabalho, que variam desde o estudo dos mecanismos das reações envolvidas, da identificação dos sub-produtos formados, da toxicidade desses compostos, entre outros.

Só para exemplificar essa questão, e levando em consideração apenas a potência da lâmpada utilizada, tem-se trabalhos em que este parâmetro varia desde 8 W (Kallas *et alii*, 1995) e 17 W (Andreozzi *et alii*, 2000), passando por 1 kW (Ho e Bolton, 1998) e chegando a 4 kW (Wenzel *et alii*, 1999). Além disso, processos onde os resultados são aparentemente atrativos, podem não ser tão viáveis para aplicação prática, se for levado em conta por exemplo, que os volumes irradiados são pequenos em comparação à potência utilizada: lâmpada de 500 W para um volume de 25 mL (Tanaka *et alii*, 2000) e lâmpada de 800W para um volume de 200 mL (Arana *et alii*, 2001), ou ainda o oposto, como no trabalho de Preis (1995) que irradia volumes de 1 a 4 L com lâmpada de 15 W.

Desta forma, a diminuição da concentração de um composto em função do tempo de irradiação a que ele tenha ficado exposto não é um argumento suficiente para que tal processo seja aplicado na prática. Para isso, deve-se também levar em conta se ele é viável ou não economicamente e o conhecimento do consumo energético pode ajudar nesta avaliação.

Bolton et alii (1996) propuseram algumas figuras de mérito para quantificar e, assim, poder comparar diferentes tecnologias, independente da natureza do sistema. Essas relações são inversamente proporcionais à eficiência, isto é, quanto menor seus valores, maior a eficiência do processo oxidativo em questão. São elas:

2.8.3.1. EE/M - Energia elétrica por unidade de massa

É geralmente usada quando a concentração do contaminante é alta, ou seja, a reação obedece cinética de ordem zero. É definida como a energia elétrica em kilowatt hora (kWh) requerida na degradação de 1 kg de um contaminante C em água ou ar poluído, e pode ser calculada pela equação:

$$EE / M = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot M \cdot 60 \cdot (C_i - C_f)} \quad (28)$$

onde :

P é a potência da lâmpada (kW);

V é o volume de água ou ar tratado (L);

t é o tempo requerido no processo de degradação (min);

M é a massa molecular do poluente (g mol^{-1});

C_i e C_f são as concentrações inicial e final do poluente (mol L^{-1}).

2.8.3.2. EE/O - Energia elétrica por ordem de magnitude por m^3

É definida como a energia elétrica em kilowatt hora requerida na degradação de um contaminante C por uma ordem de grandeza em 1m^3 de água ou ar contaminado. Em geral EE/O aumenta conforme o aumento da concentração e as expressões para o seu cálculo para reatores em batelada e em fluxo contínuo podem ser dadas pelas equações (29) e (30), respectivamente.

$$EE / O = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log(C_i / C_f)} \quad (29)$$

$$EE/O = \frac{P}{F \cdot \log(C_i / C_f)} \quad (30)$$

Onde:

F é a vazão em $m^3 \cdot h^{-1}$

Este parâmetro é geralmente usado quando a concentração do contaminante é baixa, ou seja, a reação obedece cinética de primeira ordem. A demarcação entre baixa e alta varia consideravelmente com o sistema, mas pode-se considerá-la em torno de $100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$. Deste modo, a quantidade de energia elétrica usada para decair de 10 a $1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ é a mesma para decair de 10 a $1 \mu\text{g} \cdot L^{-1}$.

Este conceito é importante, pois combina intensidade luminosa, tempo de residência e percentual de destruição em uma medida única e simples. Já que os sistemas de oxidação avançados por UV necessitam dados de energia elétrica, vazão e remoção para um dado tamanho de tanque de retenção, o valor de EE/O permite uma avaliação segura do "scale-up" do processo (AOT Handbook, 1996). Cabe acrescentar que, além desse custo, deve-se levar em conta outros fatores como custo de operação, manutenção, produtos químicos, etc.

A dose de UV recebida e os custos operacionais (em dólares), que envolvem tanto a energia elétrica quanto o peróxido de hidrogênio são expressos pelas seguintes equações (AOT Handbook, 1996):

$$\text{Dose UV} = EE/O \cdot \log(C_i / C_f) \quad (31)$$

$$\text{Custo energético} = \text{Dose UV} \cdot \text{Custo de energia elétrica} (0,08 \cdot \text{kWh}^{-1}) \quad (32)$$

$$\text{Custo de } H_2O_2 = [H_2O_2] (\text{mg} \cdot L^{-1}) \cdot 0,006 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot L \quad (33)$$

$$\text{Custo operacional total} = 1,45 \cdot \text{Custo energético} + \text{Custo de } H_2O_2 \quad (34)$$

São muito poucos os trabalhos em que a eficiência é calculada através de EE/O, como o de Bolton et alii (1998). Entretanto, este é um conceito extremamente

importante e tende a ser utilizado com muito maior frequência quando o interesse na aplicação desses processos aumentar.

2.9. Monitoramento dos Processos Oxidativos Avançados

Um fator importante nas reações de degradação envolvidas é, não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO_2 para que seja assegurado que tanto o contaminante quanto quaisquer subprodutos formados tenham sido degradados. A degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo (Gálvez et alii, 2001). Assim, o seu monitoramento pode ser feito através de várias análises, conforme o objetivo, a necessidade e até mesmo a estrutura disponível. As mais importantes são:

- **DQO e DBO** (Demanda Bioquímica de Oxigênio), que mede o oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica e inorgânica contida numa amostra química e biologicamente, respectivamente. No mercado existem alguns equipamentos dedicados à medição da DBO e da DQO, além do que estes parâmetros podem ser medidos facilmente em laboratórios preparados.

- **COT** (Carbono Orgânico Total), que é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes. Para determiná-lo, as moléculas orgânicas são convertidas a CO_2 , uma forma molecular simples, que pode ser medida quantitativamente. Os métodos para analisar COT utilizam calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou combinações desses métodos.

Na FIG.5 é apresentado o TOC 5000 da Shimadzu, equipamento usado para medir este parâmetro. Inicialmente determina-se o Carbono Total (CT) da amostra após a injeção em um forno a 680°C contendo um catalisador. O CO_2 liberado na combustão é quantificado por absorção em infravermelho não dispersivo. Em seguida quantifica-se o conteúdo de Carbono Inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e

bicarbonatos, acidificando-se a amostra. O CO_2 liberado é medido da mesma forma que o CT. O COT da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de CT e CI.



FIGURA 5 – Analisador de Carbono Orgânico Total, TOC-5000, da Shimadzu.

As medidas de DBO, DQO e COT são complementares, pois, enquanto COT é a que mais diretamente fornece a quantidade de matéria orgânica presente, sua combinação com a DQO e DBO pode dar uma idéia da evolução dos produtos formados.

- **OD** (Oxigênio Dissolvido), que mede o oxigênio dissolvido presente. Existem no mercado uma série de medidores de oxigênio dissolvido, além do que existem também trabalhos em que este parâmetro é medido indiretamente, como por exemplo através da oxidação de peróxido de hidrogênio com UV (Guwy et alii, 1999).

- **Produtos inorgânicos**, pela medida do pH e das concentrações de íons inorgânicos, como cloreto, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato, entre outros, que resultam da eliminação ou oxidação dos heteroátomos presentes na amostra.

- **Toxicidade**, que mede a eficiência do tratamento em relação aos efeitos nocivos do produto que foi produzido com a degradação. Não existe um procedimento único ou um organismo único para medi-la, pois ela depende da necessidade requerida. Desta forma, alguns dos organismos utilizados para esta finalidade são Microtox, Daphnia similis, Vibrio fischeri.

O importante é lembrar que este é um parâmetro de extrema importância, pois nos processos de degradação, muitas vezes podem ser formados produtos mais tóxicos que o composto inicial e existem trabalhos em que esta determinação é o objetivo principal, tanto para efluentes (Jardim et alii, 1997) quanto para águas (Parkinson et alii, 2001).

- **Sub-produtos** - Quando o objetivo é determinar os compostos que estão sendo formados como sub produtos da reação, podem ser utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) (Carr e Baird, 2000), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (HPLC-MS), cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD), cromatografia iônica (IC) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) (Mascolo et alii, 2001).

De uma forma geral, a amostra é inserida no injetor e passa por uma coluna, onde as moléculas se separam de acordo com a afinidade pela fase estacionária. Em seguida, elas são encaminhadas ao detector, que pode ser de captura de elétrons (ECD), de fotoionização (FID) ou mesmo ao espectrofotômetro de massa. A intensidade da medida é proporcional à quantidade de composto injetado. Nas figuras FIG.6 e FIG.7 são apresentadas fotografias do GC-ECD e do GC-MS, ambos da Shimadzu.



FIGURA 6 - Cromatógrafo a Gás (GC-14B) com Detector de Captura de Elétrons (GC-ECD, Shimadzu).



FIGURA 7 – Cromatógrafo a Gás (GC-17A, Shimadzu) acoplado a um Espectrômetro de Massas (GCMS-QP5050A, Shimadzu)

- **Peróxido de hidrogênio** - Para monitorar a presença de H_2O_2 já existe uma série de produtos comerciais disponíveis no mercado, entre eles, fitas colorimétricas, kits para serem usados com fotômetros e medidores automáticos para serem colocados em linha. Entretanto, além disso, existem trabalhos em que eles são monitorados por equipamentos desenvolvidos em laboratório, como no de Oliveira et alii (2001) que usaram sistema FIA (flow injection spectrophotometric)

para monitorar peróxido de hidrogênio ou no de Schick et alii (1997) que compararam três diferentes métodos para quantificá-lo, utilizando métodos fotométricos e fluorimétricos.

A quantificação deste oxidante em processos de degradação é extremamente importante, por diversos motivos. Um deles se refere à otimização do processo, diminuindo ao máximo o residual de peróxido e conseqüentemente o custo final. Outro motivo também está relacionado ao residual de peróxido, entretanto diz respeito à sua ligação com um possível tratamento biológico posterior; da mesma forma que um excesso deste oxidante pode acarretar danos aos microorganismos presentes, se ele for adicionado em condições adequadas pode até contribuir como fonte de oxigênio dissolvido para esses microorganismos (Tusseau-Vuillemin et alii, 2002). Além disso, se houver a intenção de se monitorar a DQO do processo, a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio é fundamental, pois ela interfere nesta medida; entretanto este valor pode ser corrigido em função da concentração do oxidante (Kang et alii, 1999).

- **Desinfecção** – Para monitorar a desinfecção podem ser feitas determinações como contagem de colônias na amostra bruta e na tratada.

- **Ozônio** – Para monitorar a presença de ozônio pode-se citar o trabalho de Yates e Stenstrom (2000), que compararam a determinação de ozônio com os métodos gravimétrico e volumétrico e o trabalho de Kunz et alii (1999) que determinam ozônio espectrofotometricamente a 258 nm.

- **Radiação ultravioleta** – A irradiação UV é um parâmetro de extrema importância nos processos fotomediados, entretanto, as lâmpadas utilizadas tem uma vida útil, que pode variar em função de vários fatores, como por exemplo: o composto que está sendo tratado, pois, dependendo da sua natureza ele pode atacar a superfície da lâmpada; da forma como o reator é operado (em batelada ou com alimentação contínua), pois a vida útil da lâmpada diminui à medida em que ela é ligada e desligada, etc. Assim, deve-se ter certeza de que sua eficiência, medida pela

intensidade luminosa está garantida, pois, do contrário, o processo pode ser afetado. A intensidade luminosa pode ser medida pelo uso de actinômetros químicos, como oxalato de potássio, entretanto, as lâmpadas mais modernas já vem acopladas a um sistema que faz esta medida automática e ininterruptamente.

2.10. Parâmetros relacionados aos reatores fotocatalíticos

Encontra-se na literatura uma grande quantidade de reatores utilizados em ensaios de degradação fotoquímica e fotocatalítica, como por exemplo reator fotocatalítico espiral, plano cilíndrico, de disco rotativo (Dionysiou et alii, 2000), reator PhotoCREC (Serrano e Lasa, 1999), reator especial para tratamento de soluções com alta absorvância (Leitner et alii, 1997). Além disso, existem trabalhos que utilizam mais de uma lâmpada e diferentes tipos de fluxo interno (Yue, 1997), trabalhos comparando processos homogêneos e heterogêneos, operando em recirculação e com passagem única (Mazzarino et alii, 1999), outros ainda que contam com uma parcela em recirculação e outra sendo tratada continuamente (Balanosky et alii, 2000).

2.10.1. Os reatores

Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. A maioria dos experimentos em laboratório são com reatores tipo batelada completamente misturados, entretanto existem também reatores na forma de espiral em torno da fonte luminosa (Matthews, 1987a), reatores cilíndricos empacotados (Borgarello *et alii*, 1986), reatores de leito fixo, entre outros.

Os reatores tipo filme fino sobre leito fixo são muito utilizados quando a fonte luminosa é o sol; eles são chamados reatores solares e têm a vantagem de que o sol, sendo uma fonte de energia livre, reduz o custo do processo, além do que esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados (Acher, 1985). Sua utilização tem sido amplamente estudada, como é o caso de Nogueira (1995), que comparou a luz solar com a artificial, Kinkennon *et alii* (1995), que utilizaram luz solar para degradar herbicidas em água, Muskat *et alii* (1995) que degradaram pesticidas, e March *et alii* (1995) que modelaram o desempenho de reatores planos.

Em laboratório, os sistemas fotoquímicos são geralmente estudados em escala experimental, com fontes de luz de baixa energia, com reatores de pequeno volume e com concentrações e temperaturas muito bem controladas. Entretanto, vários fatores interferem no desempenho dos reatores fotoquímicos industriais. Midoux *et alii* (1991), em seu estudo, relataram e equacionaram os fenômenos de transporte em reatores industriais.

2.10.2.Os catalisadores

Como já foi mencionado, existe uma série de catalisadores usados em processos fotocatalíticos, como ZnO, CdS, ZnS, Fe₂O₃, TiO₂ (Sánchez et alii, 2001), entretanto, como o fotocatalisador TiO₂ é o mais utilizado, as considerações a seguir serão feitas com ele. O TiO₂ é um pó branco e fino, cuja fotografia é apresentada na FIG.8.



FIGURA 8 – Foto de uma amostra de TiO₂.

Existe um grande número de trabalhos em que o TiO₂ é utilizado em suspensão no meio líquido, casos em que o reator é denominado reator de lama. Este tipo de sistema reacional, onde o semicondutor está presente formando uma solução transparente coloidal, apresenta como vantagem o fato de estar presente em toda a solução. Desta forma, como as partículas têm alta área superficial, permitem um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa e produzem altas

taxas de reação (Grabner *et alii*, 1991). Na FIG.9 é apresentada uma foto de uma amostra com TiO_2 em suspensão.



FIGURA 9 – Foto de uma amostra de TiO_2 em suspensão

Para aplicação prática, entretanto, o uso do catalisador em suspensão apresenta a desvantagem de que as partículas do semicondutor devem ser separadas da fase líquida após o tratamento por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação. Existem trabalhos em que o objetivo é avaliar e otimizar somente esta etapa, como é o caso de Kagaya *et alii* (1999) que fizeram a separação do TiO_2 em suspensão aquosa por coagulação com cloreto básico de alumínio ou Xi e Geissen (2001) que promoveram a separação do catalisador utilizando microfiltração.

Estes passos adicionais aumentam o nível de complexidade e diminuem a viabilidade econômica desses reatores (Hoffmann *et alii*, 1995). Este é o motivo pelo qual tem sido registrado um grande número de trabalhos nos quais o objetivo é imobilizar o catalisador em diversas matrizes inertes.

O uso do fotocatalisador suportado, por sua vez, tem algumas vantagens, como: não precisa ser recuperado no final do processo e possibilita a modificação da sua atividade catalítica, além de permitir o manuseio do catalisador mais facilmente, uma vez que a sua forma comercial se assemelha a um talco fino e branco, como foi apresentado na FIG.8 (Lepore *et alii*, 1996).

Entretanto, há uma série de inconvenientes decorrentes deste arranjo. Um deles está relacionado à dificuldade da luz em atingir, tanto a superfície do catalisador quanto os compostos a serem degradados e os reagentes coadjuvantes e é dependente da geometria do reator. Outro está relacionado aos problemas decorrentes da transferência de massa, efeito que geralmente é desprezado para suspensões (Bideau *et alii*, 1995).

Quando se deseja realizar um processo onde o catalisador esteja suportado, devem ser levados em conta os seguintes aspectos: garantir velocidade adequada da solução no reator, uma vez que a área superficial exposta é muito mais baixa que no caso de suspensões, o suporte deve ser indiferente ao meio de reação, deve-se ter uma boa aderência do catalisador no suporte e o catalisador deve ter sua película adequada para que sua atividade possa ser mantida, mesmo depois de processar grandes volumes de líquido contaminado.

A aderência do catalisador ao suporte pode ser feita através de técnicas de nebulização ou pirólise e em diversos tipos de substratos, como silicone, sílica, vidro, pyrex, aço inoxidável (Gao *et alii*, 1992), em vidro, metais, fibra de vidro (Pozzo *et alii*, 1997), sílica gel e sílica gel modificada hidrofobicamente por esterificação com etanol (Lepore *et alii*, 1996), zeólitos, alumina, carvão ativado (Takeda *et alii*, 1995), quartzo (Fernández *et alii*, 1995), areia (Matthews, 1991b) e membranas cerâmicas (Tunesi e Anderson, 1991). Além disso, o catalisador pode estar na forma de pelets, podendo originar vários tipos de reatores, como empacotados (Yamazaki *et alii*, 2001), de leito fluidizado, de filme fino (Chang *et alii*, 2000), entre outros.

Na FIG.10 são apresentadas algumas fotos em que o TiO_2 é usado na forma suportada dentro do reator fotoquímico.



(b)

FIGURA 10 – Fotos do TiO_2 suportado (a) no cilindro de vidro e (b) em hastes de vidro. A técnica utilizada para a adsorção do TiO_2 nessas superfícies foi a aplicação de várias camadas de soluções contendo titânio, seguidas de aquecimento em mufla por 30 minutos a 450°C na superfície jateada do vidro.

Segundo Yue (1993), há pouca informação sobre a forma de reatores fotocatalíticos. Em seu trabalho foram citados alguns parâmetros importantes na escolha de um reator para purificar água: seleção da geometria do reator, seleção das lâmpadas a serem utilizadas, determinação do número de lâmpadas e seu arranjo espacial em relação ao reator, cálculo do tempo de residência requerido e do tamanho e número de reatores necessários, cálculo da energia requerida, otimização e condições de segurança.

Da mesma forma, a escolha da geometria de um fotocatalisador também deve ser baseada em diversos parâmetros: estado físico do catalisador, estado físico dos substratos, intermediários e produtos, características de adsorção dos substratos e produtos, mecanismo de reação e parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

2.10.3. A fonte luminosa

Ao lado dos parâmetros mencionados anteriormente, características de emissão e geometria da fonte luminosa são fatores decisivos para o projeto de um reator fotoquímico.

As fontes luminosas podem ser naturais ou artificiais. Além disso, entre as artificiais, as fontes luminosas podem ser de baixa e média pressão, ou mesmo de

tipos de lâmpadas diferentes, como a germicida e a luz negra. Alguns exemplos de fotorreatores são apresentados na FIG.11:



(a)



(b)



(c)

FIGURA 11 – Exemplos de fotorreatores: (a) Trojan UVmax, 102 W de baixa pressão; (b) Trojan Advantage 12, 65 W de baixa pressão; (c) Germetec, 1,6 kW de média pressão.

Os primeiros trabalhos utilizando POA utilizavam lâmpadas de mercúrio de baixa pressão de 40 a 100 W que emitem radiação UV principalmente no comprimento de onda de 253,7 nm. Atualmente, uma nova geração de sistemas UV está surgindo, as quais utilizam lâmpadas de mercúrio de média pressão de 1 a 5 kW. Estas lâmpadas emitem radiação UV numa faixa maior, entre 200 e 300 nm (Bolton, 2000). Geralmente, as fontes luminosas de baixa pressão são de até 100 W e as de média pressão acima de 100 W de potência. Exemplos de espectros obtidos para ambos os casos são apresentados na FIG.12.

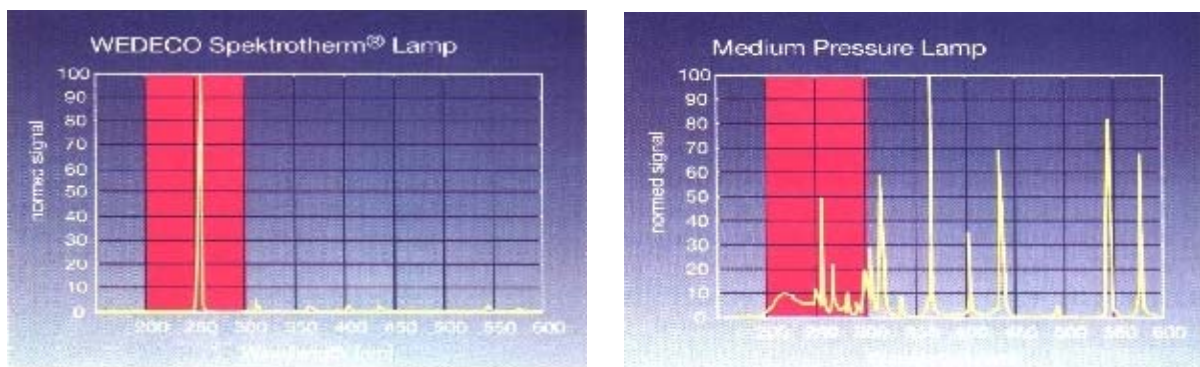


FIGURA 12 – Exemplos de espectros de fonte luminosa (a) de baixa pressão e (b) de média pressão.

Em relação ao tipo de lâmpada, as fontes luminosas podem ser do tipo germicida e luz negra. Exemplos dos espectros de emissão obtidos para ambos os casos são apresentados na FIG.13.

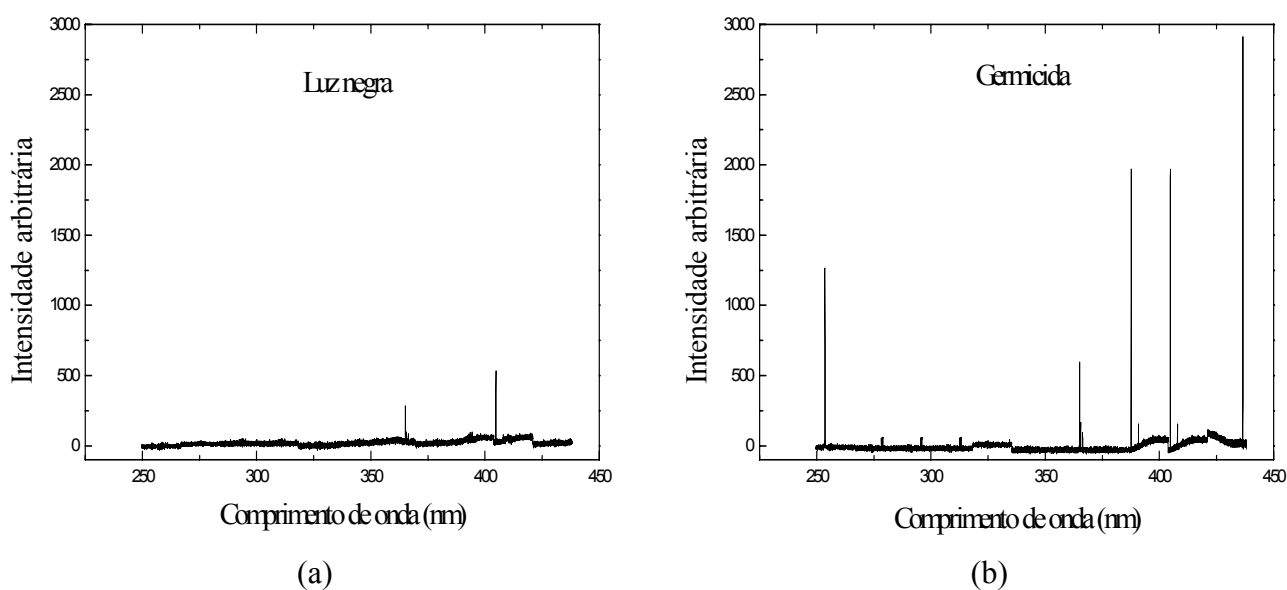


FIGURA 13 - Espectros de emissão das lâmpadas (a) luz negra e (b) germicida.

Pode-se notar pela FIG.13 que a lâmpada germicida apresenta uma forte banda de emissão na região de UV (254 nm), favorecendo a fotólise direta de compostos orgânicos, enquanto que a lâmpada luz negra apresenta forte emissão na região de 365 nm, onde a absorção de luz por compostos orgânicos é bastante reduzida, mas suficiente para excitar o semicondutor.

As fontes luminosas com emissão definida podem ser pontuais ou extensas. No grupo das extensas têm-se as lâmpadas de vapor de mercúrio a baixa pressão e as fluorescentes. Fontes de luz extensas podem ser instaladas em volta de um reator tubular ou no eixo de um reator anelar. No primeiro caso, tem-se uma geometria de irradiação positiva.

No segundo caso (FIG.14 e FIG.15), tem-se uma geometria de irradiação negativa, onde a energia radiante emitida é absorvida pelo sistema reacional contido no volume do reator anelar. Esta geometria de irradiação é utilizada na maioria dos reatores fotoquímicos tipo imersão, além do que a maior parte da produção de reatores fotoquímicos industriais é baseada neste modelo, pois é a forma que produz maior eficiência da luz emitida por uma fonte de luz extensa (Braun *et alii*, 1993). A irradiação que atinge o catalisador diminui com o aumento do raio. Como a

irradiação, sob essas condições, está chegando de diversas direções, o diâmetro externo de um reator fotocatalítico é difícil de ser calculado, sendo mais eficientes as medidas empíricas.

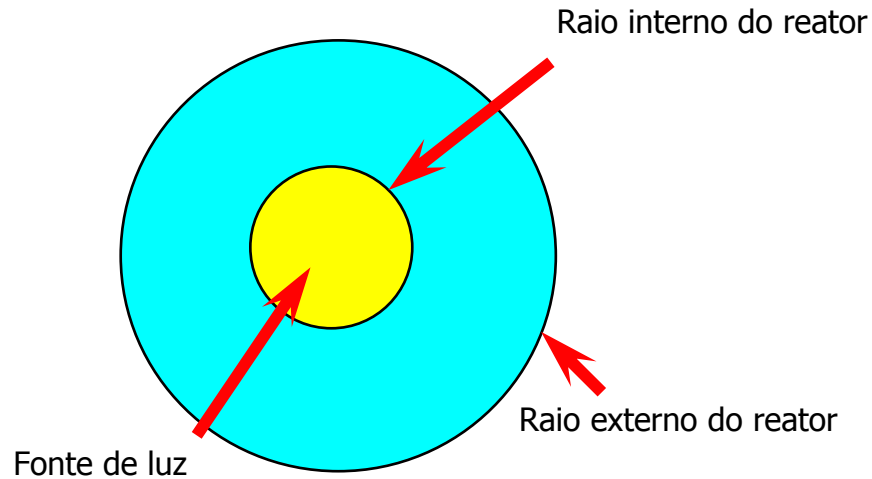


FIGURA 14 - Seção transversal de um reator fotoquímico anelar ao longo do plano perpendicular ao eixo x

FONTE: Braun *et alli* (1993).

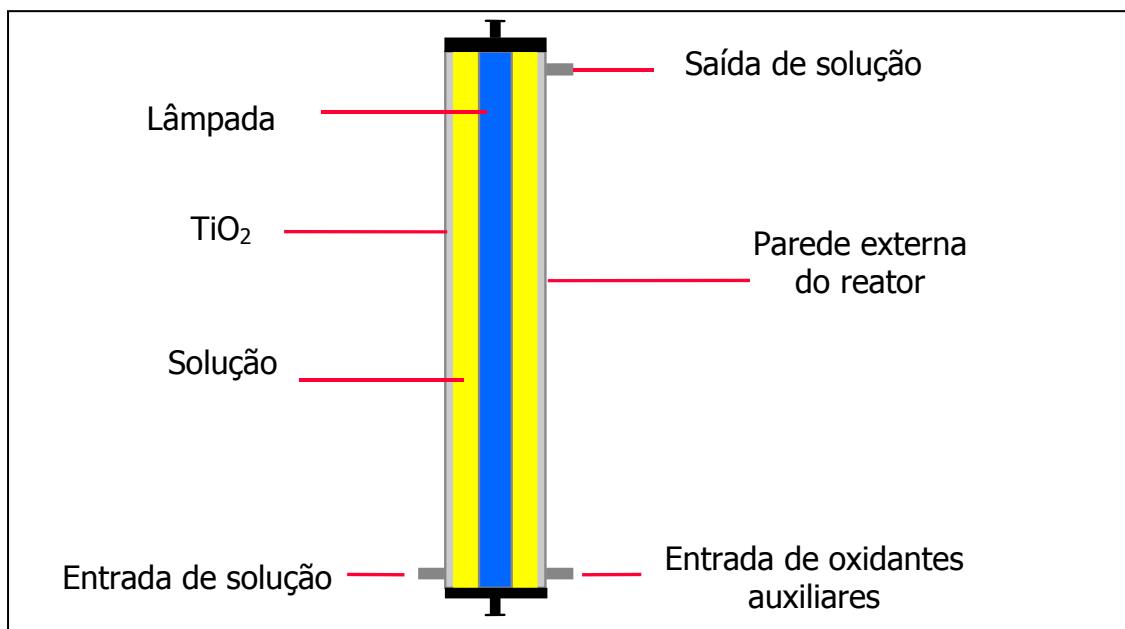


FIGURA 15 - Esquema de um reator fotoquímico anelar com o fotocatalisador TiO_2 suportado na parede externa do reator.

Cassano *et alii* (1995) relataram em seu trabalho a situação atual dos estudos referentes à forma de reatores. Nele, os autores trataram de vários fatores importantes nesta análise, como modelagem de reatores homogêneos e heterogêneos, modelagem das emissões das lâmpadas, geometrias de reatores (anelar, cilíndrico), modelos de sistemas lâmpada/tubo de reação (várias lâmpadas em um único cilindro reacional ou vários cilindros para uma única fonte luminosa), etc.

2.11. Processos Combinados

Existe na literatura uma série de trabalhos em que o objetivo principal é a comparação entre diversos POA, envolvendo UV, H₂O₂, O₃, Fenton e TiO₂ na degradação de diferentes compostos. Nesses casos, compara-se a eficiência entre o uso de um oxidante sozinho ou irradiado, por exemplo, ou até mesmo o uso combinado de vários oxidantes e radiação UV. São exemplos desses trabalhos o de Beltran-Heredia et alii (2001)-b, que compara 12 tipos de POA na degradação do ácido p-hidroxibenzóico.

Além disso, existem casos em que os oxidantes são utilizados em combinação com outros processos. Em muitos desses casos, a sua utilização não tem como objetivo a degradação total da matéria orgânica, mas apenas a formação de subprodutos de menor toxicidade para serem usados antes do tratamento biológico. Alguns exemplos são: o uso de Fenton com efluentes contendo surfactantes (Kitis et alii, 1999), ácido DSD (Zhu et alii, 2001) e fenol (Chamarro et alii, 2001), ozônio com efluentes contendo corantes (Wu e Wang, 2001) e efluentes petroquímicos (Lin et alii, 2001). Além disso, com esse mesmo objetivo, esses oxidantes podem ser usados combinados, como é o caso do processo UV/H₂O₂/O₃ sendo usado com efluentes têxteis (Ledakowicz e Gonera, 1999).

Esses oxidantes ainda podem ser combinados com outros oxidantes, como por exemplo a utilização de KmnO₄ com TiO₂, UV, Fenton e H₂O₂ (Herrera-Melián et alii, 2000), H₂O₂, S₂O₈²⁻, IO₄⁻ em TiO₂/UV (suspensão) (Wang e Hong, 1999), ou até mesmo com outros processos físico-químicos, como é o caso onde ozônio, UV e peróxido de hidrogênio são usados com processos de precipitação/floculação, adsorção (Schroder, 1998).

2.12. Ensaio de tratabilidade

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes (Freire et alii, 2000).

Desta forma, para que um efluente possa ser tratado por Processos Oxidativos Avançados é de extrema importância que ele seja submetido a um ensaio de tratabilidade, que vai definir, tanto os parâmetros ótimos do processo quanto os insumos necessários, dando uma estimativa do seu custo.

Para efluentes líquidos, a realização de ensaios de tratabilidade em batelada, com um volume de solução de 3 a 10 vezes o volume do reator é semelhante à sistemas com alimentação contínua, gerando dados confiáveis para subsidiar projetos em escala maior. Nesses ensaios, o importante é avaliar a eficiência dos possíveis oxidantes eleitos para a degradação dos compostos orgânicos presentes (Teixeira, 1997, 2002)

Para amostras sólidas é importante, inicialmente, a realização de testes de tratabilidade em batelada, objetivando avaliar o desempenho de determinados oxidantes no processo de degradação. Em seguida, é necessário o teste do melhor oxidante nos ensaios em batelada em ensaios dinâmicos usando coluna de solo, onde são estabelecidas as taxas de aplicação em condições similares às encontradas in situ (Ghiselli, 2001; Higarashi, 1999).

O mais importante, entretanto, é que os ensaios de tratabilidade sejam contextualizados, ou seja, estejam inseridos dentro de um panorama maior, possibilitando uma melhor contribuição para a solução do problema em questão.

Para efluentes líquidos, é fundamental uma avaliação da possibilidade de reduzir, segregar ou tratar com menor custo (biológico) o efluente em questão. Além disso, deve-se ter em mente a adequação à demanda exigida (volume a ser tratado, espaço disponível na empresa, verba, aceitação por parte do contratante/órgão ambiental)

Em relação a solos, é fundamental a caracterização da área, incluindo a identificação qualitativa e quantitativa dos contaminantes, do volume de solo e águas contaminados, da extensão e movimentação da pluma. Além disso, o estabelecimento das concentrações finais alvo pela legislação pertinente e análise de risco também são necessários.

2.13 – O desenvolvimento tecnológico associado aos POA

Desde o surgimento dos primeiros sistemas de irradiação UV na década de 70, ocorreu um grande desenvolvimento de todos os ramos envolvidos nesses processos. As lâmpadas de baixa pressão e baixa potência e lâmpadas de UV de mercúrio monocromáticas estão sendo substituídas pelas de alta intensidade e de média pressão, tornando os sistemas mais compactos e com menor custo.

Existe já no mercado alguns sistemas de tratamento em que é possível reduzir a concentração ou até mesmo eliminar a presença de vários contaminantes tanto em fase aquosa quanto em fase gasosa, como os sistemas das empresas Calgon Carbon Corporation, US Filter, WEDECO, Magnum, Zentox (EPA Handbook).

Além disso, os equipamentos para análise estão cada vez mais desenvolvidos e os processos estão sendo operados por controladores automatizados, que permitem dosagem, monitoramento e controle de forma a tornar o processo mais eficiente e menos custoso.

Até recentemente, observava-se que as empresas de produção, tanto dos oxidantes coadjuvantes quanto dos reatores fotoquímicos, utilizavam esses insumos separadamente ou mesmo para outras finalidades. No caso dos reatores fotoquímicos, sua grande aplicação tem sido na esterilização de água, visto que este processo é capaz de inativar uma infinidade de microorganismos presentes, causando um dano na estrutura do seu DNA e impedindo que eles se reproduzam. Uma outra grande aplicação desses reatores é na destruição de ozônio residual, por exemplo, antes do envazamento de águas minerais. Já os produtores de oxidantes e catalisadores, como H_2O_2 e TiO_2 , utilizam esses produtos separadamente, por exemplo, na degradação de efluentes contendo formaldeído, cianetos, nitritos, compostos de enxofre, fenóis e remediação de solos contaminados. Entretanto, tem-se observado uma tendência no uso conjunto dos oxidantes e catalisadores de forma

conjunta, o que contribui grandemente para o aumento da eficiência dos processos de tratamento, uma vez que, sozinhos, esses oxidantes tem baixa eficiência, pois a reação direta com uma série de substratos orgânicos é lenta e seletiva.

CONCLUSÃO

Os POA são uma alternativa de tratamento viável quando a matriz contaminada tem concentração orgânica baixa (centenas de mg.L^{-1}) e os contaminantes não sejam biodegradáveis. Além disso, são indicados quando o tratamento convencional não seja possível ou mesmo adequado, por exemplo, no caso de compostos tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e/ou muito concentradas.

A eficiência do tratamento depende da matriz, do contaminante, do objetivo do tratamento, do volume a ser tratado, do limite de degradação desejado, do custo, além de outros fatores. Para isso, o ensaio de tratabilidade é fundamental, onde é definida a viabilidade técnica e econômica do processo de tratamento do efluente em questão e os subsídios necessários para o projeto. É importante salientar que a maior importância do ensaio de tratabilidade é devido ao fato de que cada caso é um caso, não existindo uma só solução.

O tratamento de efluentes líquidos e a remediação de solos e águas subterrâneas usando POA tem se mostrado uma tecnologia eficiente, com a destruição completa dos contaminantes, versátil e com custo compatível. Entretanto, cabe acrescentar que os POA não devem ser vistos como uma solução única para o tratamento de toda e qualquer matriz ambiental contaminada. No caso de matrizes aquosas, os POA podem e devem ser utilizados juntamente com tecnologias como gradeamento, floculação, sedimentação/flotação, filtração e neutralização (tratamento primário), lodos ativados, lagoas aeradas (tratamento secundário) e adsorção em carvão ativado, "air stripping" e osmose reversa (tratamento terciário). Em todos esses casos, os POA podem ser, tanto o tratamento principal, quanto ser um pré ou pós-tratamento. No caso de solos, os POA devem ser usados juntamente com adsorção em carvão ativado, "air stripping", tratamento biológico, "pump and treat", barreiras reativas, entre outros.

Já é uma realidade na Europa e na América do Norte, onde está deixando o rol das denominadas tecnologias emergentes para se firmar entre as tecnologias convencionais, e certamente irá crescer no nosso país.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPESP, pela bolsas de mestrado e doutorado e ao Prof. Dr. Wilson Jardim, pela orientação em ambos os trabalhos.

REFERÊNCIAS

- Acher, A.J. Sunlight photooxidation of organic pollutants in wastewater. *Water Sci. Technol.*, v.17, n.4/5, p.623-632, 1985.
- Adams, C.D.; Fusco, W.; Kanzelmeyer, T. Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium-and copper-complex dyes: decolorization and metal release. *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 149-162, 1995.
- Adams, C.D.; Kuzhikannil, J.J. Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 668 – 672, 2000.
- Alam, M.Z.B.; Otaki, M.; Furumai, H.; Ohgaki, S. Direct and indirect inactivation of microcystis aeruginosa by UV-radiation. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1008 – 1014, 2001.
- Alberici, R.M. Cinética de destruição em processos fotocatalíticos. Aplicações. *Exame de qualificação geral de doutorado*. Campinas: Instituto de Química - UNICAMP, 1994.
- Alberici, R.M.; Jardim, W.F. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Campinas, 1996, 112 p. (*Tese de Doutorado em Química Analítica*): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1996.
- Alberici, R. M.; Jardim, W. F. Construção de um fotoreator para degradação de compostos orgânicos potencialmente tóxicos. Campinas, 1992, (*Tese de Mestrado*).
- Al-Ekabi, H.; Serpone, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, v. 92, n. 20, p. 5726-5731, 1988.
- Allemane, H.; Delouane, B.; Paillard, H.; Legube, B. Comparative efficiency of three systems (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/TiO₂) for the oxidation of natural organic matter in water. *Ozone Sci. Eng.*, v. 15, p. 419 - 432, 1993.

- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; Sanchirico, R. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 620 – 628, 2000.
- Araña, J.; Rendón, E.T.; Rodríguez, J.M.D.; Herrera-Melián, J.A.; Díaz, O.G.; Peña, J.P. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, v. 44, p. 1017 – 1023, 2001.
- Armon, R.; Laot, N.; Narkis, N.; Neeman, I. Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different TiO₂ concentration with or without exposure to O₂. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 3, n. 2, p. 145 – 150, 1998.
- Augugliaro, V., Palmisano, L. Schiavello, M., Sclafani, A., Marchese, L., Martra, G., Miano, F. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal.*, v.69, p.323-340, 1991.
- Bahnemann, D., Henglein, A., Lillie, J., Spanhel, L. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂. *J. Phys. Chem.*, v.88, n.4, p.709-711, 1984.
- Balanosky, E.; Herrera, F.; Lopez, A.; Kiwi, J. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 582 – 596, 2000.
- Bamwenda, G.R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution : a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.89, p.177-189, 1995.
- Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Acedo, B. Advanced oxidation of atrazine in water – II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Wat. Res.*, v. 28, n. 10, p. 2165-2174, 1994.
- Beltrán, F.J.; Ovejero, G.; García-Araya, J.F.; Rivas, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n. 5, p. 1607-1615, 1995.
- Beltran-Heredia, J.; Torregrosa, J.; Dominguez, J.R.; Peres, J.A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1077 - 1085, 2001.(a)

- Beltran-Heredia, J.; Torregrosa, J.; Dominguez, J.R.; Peres, J.A. Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. *Chemosphere*, v. 42, p. 351 – 359, 2001(b).
- Benitez, F.J.; Beltrán-Heredia, J.; Gonzales, T. Degradation by ozone and UV radiation of the herbicide cyanazine. *Ozone Sci. Eng.*, v. 16, p. 213 – 234, 1994.
- Berger, P.; Leitner, N.K.V.; Doré, M.; Legube, B. Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine. *Wat. Res.*, v. 33, n. 2, p. 433 – 441, 1999.
- Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L., Kazouan, H. On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, v.91, p.137-144, 1995.
- Bolton, J.R. Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: significance of refraction and reflection. *Wat. Res.*, v. 34, n. 13, p. 3315 – 3324, 2000.
- Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tumas, W.; Tolman, C.A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 1, n. 1, p. 13-17, 1996.
- Bolton, J.R.; Valladares, J.E.; Zanin, J.P.; Cooper, W.J.; Nickelsen, M. G.; Kajdi, D.C.; Waite, T.D.; Kuruez, C.N. Figures-of-merit for Advanced Oxidation Technologies: a comparison of homogeneous UV/H₂O₂, heterogeneous UV/TiO₂ and electron beam processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 3, n. 2, p. 174 – 181, 1998.
- Borgarello, E., Serpone, N., Barbeni, M., Minero, C., Pelizzetti, E., Pramauro, E. Putting photocatalysis to work. *Chim. Ind.*, v.68, n.10, p. 53-58, 1986.
- Bose, P.; Glaze, W.H; Maddox, D.S. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: I. Reaction rates. *Wat. Res.*, v. 32, n. 4, p. 997-1004, 1998.
- Braile, P.M., Cavalcanti, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. 18. ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, 1993, 764 p.

- Braun, A.M., Jakob, L., Oliveros, E., Nascimento, C.A.O. Up-Scaling photochemical reactions in: *Advances in Photochemistry*, v.18, Ed. David Volman, George S. Hammond and Douglas C. Neckers, 1993.
- Bredow, T., Jug, K. Sindo 1 Study of photocatalytic formation and reactions of OH radicals at anatase particles. *J. Phys. Chem.*, v.99, n.1, p.285-291, 1995.
- Brezová, V., Blazková, A., Borosová, E., Ceppan, M., Fiala, R. The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.98, p.109-116, 1995.
- Camel, V.; Bermond, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Wat. Res.*, v. 32, n. 11, p. 3208 – 3222, 1998.
- Campos, M. L. A. M. Fotodegradação de compostos orgânicos presentes em ambientes aquáticos naturais e suas interações com os metais cobre, ferro e cádmio. Campinas, 1988, (*Teses de Mestrado*)
- Canela, M.C.; Jardim, W.F. Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes. Campinas, 1999, 138 p. (*Tese de Doutorado em Química Analítica*): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- Carr, S.A.; Baird, R.B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone / ozone – peroxide oxidation using FT-IR. *Wat. Res.*, v. 34, n. 16, p. 4036 – 4048, 2000.
- Cassano, A.E., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M. Photoreactor Analysis and design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.2155-2201, 1995.
- Cater, S.R.; Stefan, M. I.; Bolton, J.R.; Safarzadeh-Amiri, A. UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 659 - 662, 2000.
- Chapman, D. Freshwater quality. World resources. In Oxford University Press, Nova Iorque, p. 161-177, 1990.
- Giola, R. Fundamentos da catálise. 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, 1981, 377 p.

- Chamarro, E.; Marco, A.; Prado, J.; Esplugas, S. Tratamiento de aguas y aguas residuales mediante utilización de procesos de oxidación avanzada. *Química & Industria*, n. 1/2, p. 28-32, 1996.
- Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1047 - 1051, 2001.
- Chang, H.T.; Wu, N.-M.; Zhu, F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 407 - 416, 2000.
- Chen, J.; Ollis, D.F.; Rulkens, W.H.; Bruning, H. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1173 – 1180, 1999.
- Crittenden, J.C.; Hu, S.; Hand, D.W.; Green, S.A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.*, v. 33, n. 10, p. 2315 – 2328, 1999.
- Davis, A.P., Huang, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v.21, p.455-464, 1989.
- Deng, N.; Luo, F.; Wu, F.; Xiao, M.; Wu, X. Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system. *Wat. Res.*, v. 34, n. 8, p. 2408 – 2411, 2000.
- Denis, M.; Minon, G.; Masschelein, W.J. Experimental evidence of gas-liquid boundary controlled reactions in UV-ozone systems. *Ozone Sci. Eng.*, v. 14, p. 215 – 230, 1992.
- Dionysios, D.D.; Balasubramanian, G.; Suidan, M.T.; Khodadoust, A. P.; Baudin, I.; Lainé, J.-M. Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. *Wat. Res.*, v. 34, n. 11, p. 2927 – 2940, 2000.
- Domènech, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.
- Donaire, P.P.R.; Jardim, W.F. Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocátalise heterogênea. Campinas, 2001, 130 p. (*Tese de Mestrado em Saneamento e Ambiente*): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2001.

- Facile, N.; Barbeau, B.; Prévost, M.; Koudjonou, B. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for giardia and cryptosporidium inactivation by ozone. *Wat. Res.*, v. 34, n. 12, p. 3238 – 3246, 2000.
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V.M., Justo, A., González-Elipe, A.R., Herrmann, J. -M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.7, p.49-63, 1995.
- Freire, R.S.; Pelegrini, R.; Kubota, L.T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quím. Nova*, v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.
- Gálvez, J.B.; Rodríguez, S.M., Gasca, C.A.E.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.
- Gao, Y-M., Shen, H-S., Dwight, K., Wold, A. Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films. *Mater. Res. Bull.*, v.27, p.1023-1030, 1992.
- Ghiselli, G.; Jardim, W.F. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando Reagente de Fenton. Campinas, 2001, 101 p. (*Tese de Mestrado em Química Analítica*): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 2001.
- Ghorishi, S.B., Altwicker, E.R. Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzenes, and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor : effect of bed material and post-combustion temperature. *Environ. Sci. Technol.*, v.29, n.5, p.1156-1162, 1995.
- Grabner, G., Li, G., Quint, R.M., Quint, R., Getoff, N. Pulsed laser-induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO₂ sols. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.87, n.8, p.1097-1101, 1991.
- Gracia, R.; Cortes, S.; Sarasa, J.; Ormad, P.; Ovelleiro, J.L. TiO₂ – catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Wat. Res.*, v. 34, n. 5, p. 1525 - 1532, 2000.

- Gulyas, H. Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes. Whorkshop "Pollution prevention technologies for developing countries. Maio de 1992.
- Gupta, B.P., Anderson, J.V. Solar detoxification of hazardous waste - an overview of the U.S. Department of Energy program. *Sol. Energy Mater.*, v.24, p.40-61, 1991.
- Guwy, A.J.; Farley, L.A.; Cunnah, P.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L.; Chase, M.; Buckland, H. An automated instrument for monitoring oxygen demand in polluted waters. *Wat. Res.*, v. 33, n. 14, p. 3142 – 3148, 1999.
- Hayashi, J. Incinerando sólidos com qualidade - ver para crer. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, dezembro, 1993.
- Herrera-Melián, J.A.; Rendón, E.T.; Rodríguez, J.M.D.; Suárez, A.V.; Campo, C.V.; Peña, J.P.; Mesa, J.A. Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability. *Wat. Res.*, v. 34, n. 16, p. 3967-3976, 2000.
- Hidaka H., Yamada, S., Suenaga, S., Kubota, H., Serpone, N., Pelizzetti, E., Gratzel, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.47, p.103-112, 1989.
- Higarashi, M.M.; Jardim, W. F. Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. Campinas, 1999, 77 p. (*Tese de Doutorado em Química Analítica*): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- Ho, T.-F.L.; Bolton, J.R. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. *Wat. Res.*, v. 32, n. 2, p. 489 – 497, 1998.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. E Bahnemann, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, v.95, n.1, p.69-96, 1995.
- Hostachy, J.-C.; Lenon, G.; Picicchio, J.-L.; Coste, C.; Legay, C. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 2-3, p. 261-268, 1997.

- Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.*, v.13, p.361-377, 1993.
- Hwang, Y.; Matsuo, T.; Hanaki, K.; Suzuki, N. Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter. *Wat. Res.*, v. 28, n. 11, p. 2309-2319, 1994.
- Ileperuma, O.A., Thaminimulla, C.T.K., Kiridena, W.C.B. Photoreduction of N_2 to NH_3 and H_2O to H_2 on metal doped TiO_2 catalysts ($M = Ce, V$). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 28, p. 335-343, 1993.
- Ince, N.H. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Wat. Res.*, v. 33, n. 4, p. 1080 – 1084, 1999.
- Jardim, W.F. As indústrias químicas e a preservação ambiental. *Revista de Química industrial*, n.692, p.16-18, abr./jun., 1993.
- Jardim, W.F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Quím. Nova*, v. 21, n. 5, p. 671 – 673, 1998.
- Jardim, W.F., Moraes, S.G., Takiyama, M.M.K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO_2 : toxicity of intermediates. *Water Res.*, v.31, n.7, p.1728-1732, 1997.
- Kagaya, S.; Shimizu, K.; Araf, R.; Hasegawa, K. Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminium chloride. *Wat. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1753 – 1755, 1999.
- Kallas, J.; Huuskonen, M.; Kamenev, S.; Munter, R.; Viiraja, A. Ozonation and AOP parameter estimation from countercurrent film absorber data. *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 527-550, 1995.
- Kang, Y.W.; Cho, M.-J.; Hwang, K.-Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1247 - 1251, 1999.
- Kang, Y.W.; Hwang, K.-Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Wat. Res.*, v. 34, n. 10, p. 2786 – 2790, 2000.
- Kang, J.-W.; Park, H.-S.; Wang, R.-Y.; Koga, M.; Kadokami, K.; Kim, H.-Y.; Lee, E.-T.; Oh, S.-M. Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source. *Wat. Sci. Tech.*, v. 36, n. 12, p. 299-307, 1997.

- Kinkennon, A.E., Green, D.B., Hutchinson, B. The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat, and diuron. *Chemosphere*, v.31, n.7, p.3663-3671, 1995.
- Kitis, M.; Adams, C.D.; Daigger, G.T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Wat. Res.*, v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999
- Kitis, M.; Adams, C.D.; Kuzhikannil, J.; Daigger, G.T. Effects of ozone/hydrogen peroxide pretreatment on aerobic biodegradability of nonionic surfactants and polypropylene glycol. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 2305 – 2310, 2000.
- Kondo, M. M.; Jardim, W. F. Fotodegradação de compostos halogenados por catálise heterogênea. Campinas, 1990, (*Teses de Mestrado*).
- Kondo, M.M., Jardim, W.F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Res.*, v.25, n.7, p.823-827, 1991.
- Ku, Y.; Jung, I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Wat. Res.*, v. 35, n. 1, p. 135 - 142, 2001.
- Kunz, A.; Freire, R.S.; Rohwedder, J.J.R.; Duran, N.; Mansilla, H.; Rodriguez, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Quím. Nova*, v.22, n. 3, p. 425-428, 1999
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S.G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, v. 25, n. 1, p. 78 – 82, 2002.
- Kwon, B.G.; Lee, D.S.; Kang, N.; Yoon, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, v. 33, n. 9, p. 2110 – 2118, 1999.
- Lai, M.S.; Jensen, J.N.; Weber, A.S. Oxidation of simazine: ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation. *Wat. Environ. Res.*, v. 76, n. 3, p. 340-346, 1995.
- Ledakowicz, S.; Gonera, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Wat. Res.*, v. 33, n. 11, p. 2511 – 2516, 1999.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v.93, n.2, p.671-698, 1993.

- Leitner, N.K.V.; Bras, E.L.; Foucault, E.; Bousgarbiès, J.-L. A new photochemical reactor design for the treatment of absorbing solutions. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 215 - 222, 1997.
- Lepore, G.P., Persaud, L., Langford, C.H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modifies silica gel. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.98, p.103-111, 1996.
- Lin, S. H.; Lin, C.M.; Leu, H.G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1735 – 1741, 1999.
- Lin, C.-K.; Tsai, T.-Y.; Liu, J.-C.; Chen, M.-C. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system. *Wat. Res.*, v. 35, n. 3, p. 699 - 704, 2001.
- Lu, M-C., Roam, G-D., Chen, J-N., Huang, C.P. Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO₂. *Chem. Eng. Commun*, v.139, p.1-13, 1995.
- Machej, T., Haber, J., Turek, A.M., Wachs, I.E. Monolayer V₂O₅/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ catalysts prepared by different methods. *Appl. Catal.*, v.70, p.115-128, 1991.
- 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. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.
- March, M., Martin, A., Saltiel, C. Performance modeling of nonconcentrating solar detoxification systems. *Sol. Energy*, v.54, n.3, p. 143-151, 1995.
- Mascolo, G.; Lopez, A.; James, H.; Fielding, M. By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation. *Wat. Res.*, v. 35, n. 7, p. 1695 – 1704, 2001.
- Matthews R.W. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Sol. Energy*, v.38, p. 405-413, 1987a.
- Matthews R.W. Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds in "Photochemical conversion and storage of solar energy", Pelizzetti E. e Schiavello M. (eds.); Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 427-449, 1991a.

- Matthews, R.W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, v.80, p.457-471, 1984.
- Matthews R.W. Photooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Water Res.*, v.25, p. 1169-1176, 1991b.
- Midoux, N., Roizard, C., Andre, J-C. Industrial photochemistry XVII : Macroscopic transport effects on the performance of photochemical reactors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.58, p.71-97, 1991.
- Mihaylov, B.V., Hendrix, J.L., Nelson, J.H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.72, p.173-177, 1993.
- Mills, A., Davies, R.H., Worsley, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, p. 417-425, 1993.
- Mo, S-D., Ching, W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev.*, v.51, n.19, p.13023-13032, 1995.
- Moraes, S. G.; Jardim, W. F. Fotodestruição catalítica de aromáticos clorados : toxicidade dos intermediários. Campinas, 1995, (*Tese de Mestrado*)
- Moyers, B., Wu, J.S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation. *Water Res.*, v.19, n.3, p.309-314, 1985.
- Muszkat, L., Bir, L., Feigelson, L. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.87, p.85-88, 1995.
- Mazzarino, I.; Piccinini, P.; Spinelli, L. Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors. *Catal.Today*, v. 48, p. 315 – 321, 1999.
- Mokrini, A; Ousse, D.; Esplugas, S. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 95-102, 1997.
- Nieminski, E.; Evans, D. Pilot testing of trace metals removal with ozone at snowbird ski resort. *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 297 – 309, 1995.
- Nilsson, K. Padrões de emissão para incineradores de resíduos. *Bio*, p.13-15, jan/fev, 1993.

- Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO_2 e luz solar. Campinas, 1995, 87 p. (*Tese de Doutorado em Química Analítica*): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- Oeller, H.-J.; Demel, I.; Weinberger, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 2-3, p. 269-276, 1997.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y. Tanaka, H., Tanaka, M., Itaya, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v.58, p.2015-2022, 1985.
- Oliveira, M.C.; Nogueira, R.F.P.; Neto, J.A.G.; Jardim, W.F.; Rohwedder, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação Foto-Fenton. *Quím. Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications". Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York, pp 604-637, 1989.
- O'Neill, P. Environmental Chemistry. 1. ed. Londres : George Allen & Unwin Ltd, 232 p., 1985.
- Oppelt, E. T. Harzardous waste destruction - thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.4, p.312-318, 1986.
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Camprostrini, R., Schiavello, M. A proposal for the quantitative assessment of heterogeneous photocatalytic processes. *J. Catal.*, v.143, p. 149-154, 1993.
- Panizza, M.; Cerisola, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3987 – 3992, 2001.
- Papp, J., Soled, S., Dwight, K., Wold, A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO_2 , WO_3/TiO_2 , and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalysts. *Chem. Mater.*, v.6, n.4, p.496-500, 1994.

- Parkinson A.; Barry, M.J.; Roddick, F.A.; Hobday, M.D. Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV-irradiation and UVC/H₂O₂. *Wat. Res.*, v. 35, n. 15, p. 3656 – 3664, 2001.
- Parmon, V.; Emeline, A.V.; Serpone, N. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis. *Intern. J. Photoenergy*, v. 4, p. 91 – 131, 2002.
- Pelizzetti, E., Barbeni, M., Pramauro, E., Serpone, N., Borgarello, E., Jamieson, M.A., Hidaka, H. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalysed by semiconductor particulate materials. *Chim. Ind.*, v.67, n.11, p.623-625, 1985.
- Perkowski, J.; Kos, L.; Ledakowicz, S. Application of ozone in textile wastewater treatment. *Ozone Sci. Eng.*, v. 18, p. 73-85, 1996.
- Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catal. Today*, v.39, p. 219 – 231, 1997.
- Preis, S.; Kamenev, S.; Kallas, J.; Munter, R. Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment. *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 399-418, 1995.
- Qiang, Z.; Chang, J.-H.; Huang, C.-P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Wat. Res.*, v. 36, p. 85 – 94, 2002.
- Ruoucco, J.Jr., Aiba, C.J., Hokama, P.C., Pires, J.M., Mendes, C.A., Identificação de poluentes orgânicos. *Ambiente*, v.3, n. 1, p. 147-149, 1987.
- Sabate, J., Anderson, M.A., Kikkawa, H., Xu, Q., Cervera-March, S., Hill, C.G.Jr. Nature and properties of pure and Nb-doped TiO₂ ceramic membranes affecting the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid as a model of halogenated organic compounds. *J. Catal.*, v.134, p.36-46, 1992.
- Safarzadeh-Amiri, A. O₃/H₂O₂ treatment of methyl-terc butyl ether (MTBE) in contaminated waters. *Wat. Res.*, v. 35, n. 15, p. 3706 – 3714, 2001.
- Sánchez, B.; Cardona, A.I.; Peral, J.; Litter, M.I. Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.
- Schick, R.; Strasser, I.; Stabel, H.-H. Fluorometric determination of low concentrations of H₂O₂ in water: comparison with two other methods and

- application to environmental samples and drinking-water treatment. *Wat. Res.*, v. 31, n. 6, p. 1371 – 1378, 1997.
- Schröder, H.F. Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. *Wat. Sci. Tech.*, v. 38, n. 7, p. 151 – 158, 1998.
- Sclafani, A., Palmisano, L., Phenol photo-oxidation over aqueous dispersions of oxygenated titanium dioxide mediated by the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox system. *Gazz. Chim. Ital.*, v.120, p.599-601, 1990.
- Sclafani, A., Palmisano, L., Davì, E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO_2 dispersions : the influence of Fe^{+3} , Fe^{+2} and Ag^+ on the reaction rate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.56, p.113-123, 1991.
- Sclafani, A., Palmisano, L., Schiavello, M. Influence of the preparation methods of TiO_2 on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *J. Phys. Chem.*, v.94, n.2, p.829-832, 1990.
- Senogles, P.-J.; Scott, J.A.; Shaw, G.; Stratton, H. Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation. *Wat. Res.*, v. 35, n. 5, p. 1245 - 1255, 2001.
- Serrano, B.; Lasa, H. Photocatalytic degradation of water organic pollutants. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 4, n. 2, p. 153 – 158, 1999.
- Sobotka, J. The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation. *Wat. Sci. Tech.*, v. 27, n. 3-4, p. 343-346, 1993.
- Sperling, M.V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. *Wat. Sci. Tech.*, v. 33, n. 3, p. 59-72, 1996.
- Stalikas, C.D.; Lunar, L.; Rubio, S.; Perez-Bendito, D. Degradation of medical x-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3845 - 3856, 2001.
- Steensen, M. Chemical oxidation for the treatment of leachate - process comparison and results from full-scale plants. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 249-256, 1997.
- Stefan, M.I.; Mack, J.; Bolton, J.R. Degradation pathways during the treatment of methyl terc-butyl ether by the UV/ H_2O_2 process. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 650 – 658, 2000.

- Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Wat. Res.*, v. 35, n. 9, p. 2129 – 2136, 2001.
- Suri, R.P.S., Liu, J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Perram, D.L., Mullins, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.*, v.65, n.5, p.665-673, 1993.
- Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, S. Yoneyama, H. Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde. *J. Phys. Chem.*, v.99, n.24, p.9986-9991, 1995.
- Tanaka, K., Hisanaga, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. *Sol. Energy*, v.52, n.5, p.447-450, 1994.
- Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Wat. Res.*, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.
- Teel, A.L.; Warberg, C.R.; Atkinson, D.A.; Watts, R.J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 977 – 984, 2001.
- Teixeira, C.P.A.B.; Jardim, W.F. Destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea. Campinas, 1997, 88 p. (*Tese de Mestrado em Engenharia Civil*): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1997.
- Teixeira, C. P. A. B. ; Jardim, W. F. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados, Campinas, (*Tese de Doutorado em Engenharia Civil*): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2002.
- Toffani, G.; Richard, Y. Use of ozone for the treatment of a combined urban and industrial effluent: a case history. *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 345 - 354, 1995.
- Tseng, J., Huang, C.P. Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. in "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management : Chapter 2". ACS SYMPOSIUM SERIES 422, 1990.

- Tunesi, S., Anderson, M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes. *J. Phys. Chem.*, v.95, n.8, p.3399-3405, 1991.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H.; Lagarde, F.; Chauvière, C.; Héduit, A. Hydrogen peroxide (H₂O₂) as a source of dissolved oxygen in COD-degradation respirometric experiments. *Wat. Res.*, v. 36, p. 793 – 798, 2002.
- Tzitzis, M.; Vayenas, D.V.; Lyberatos, G. Pretreatment of textile industry wastewater with ozone. *Wat. Sci. Tech.*, v. 29, n. 9, p. 151-160, 1994.
- Vohra, M.S., Davis, A.P. Photocatalytic oxidation : the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland, 1993.
- Wang, Y.; Hong, C.-S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. *Wat. Res.*, v. 33, n. 9, p. 2031-2036, 1999.
- Wei, C., Lin, W.Y., Zainal, Z., Williams, N.E., Zhu, K., Kruzic, A.P., Smith, R.L., Rajeshwar, K. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media : toward a solar-assisted water disinfection system. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, n.5, p.934-938, 1994.
- Wei, T-Y., Wan, C-C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, n.6, p.1293-1300, 1991.
- Wenzel, A.; Gahr, A.; Niessner, R. TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Wat. Res.*, v. 33, n. 4, p. 937 – 946, 1999.
- Wold, A. Photocatalytic properties of TiO₂. *Chem. Mater.*, v.5, n.3, p.280-283, 1993.
- Woods, S.,L., Ferguson, J.F., Benjamin, M.M. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, n.1, p.62-68, 1989.
- Wu, J.; Wang, T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1093 – 1099, 2001.
- Xi, W.; Geissen, S.-U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Wat. Res.*, v. 35, n. 5, p. 1256 – 1262, 2001.

- Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1022 - 1028, 2001.
- Yates, R.S.; Stenstrom, M.K. Gravimetric sampling procedure for aqueous ozone concentrations. *Wat. Res.*, v. 34, n. 4, p. 1413 - 1416, 2000.
- YOSHINO, H.,URANO, K. Mutagenicity of exhaust gas from incineration plants of municipal waste. *Sci. Total Environ.*, v.162, p.23-30, 1995.
- Yue, P.L. Oxidation reactors for water and wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 189 – 196, 1997.
- YUE, P.L. Modelling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation. *Chem. Eng. Sci.*, v.48, n.1, p.1-11, 1993.
- Zhou, H.; Smith, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. *Wat. Sci. Tech.*, V.35, n. 2-3, p. 251-259, 1997.
- Zhu, W.; Yang, Z.; Wang, L. Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater. *Wat. Res.*, v. 35, n. 8, p. 2087-2091, 2001
- Ziulli, R.L.; Jardim, W.F. Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em águas de mar sob ação da luz solar. Campinas, 1999, 89 p. (*Tese de Doutorado em Química Analítica*): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- Zwiener, C.; Frimmel, F.H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Wat. Res.*, v. 34, n. 6, p. 1881 – 1885, 2000.