

Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica

Residual waters treatment by heterogeneous photocatalysis: a study of experimental parameters applied to the photoelectrocatalysis

Luciana Conceição Macedo¹; Elis Daiane Pauli²; Bruno Paris Manechini²;
Dimas Augusto Morozin Zaia³; Henrique de Santana³

Resumo

Resumo: No presente artigo será discutida a utilização da fotocatalise heterogênea auxiliada pela eletroquímica. Diversos parâmetros operacionais da fotocatalise serão discutidos tais como: efeito do eletrólito de suporte, do potencial aplicado, da concentração inicial do corante, do pH e da fonte de excitação na degradação de corantes.

Palavras-chave: Fotocatálise eletroquímica. Corantes sintéticos. Dióxido de titânio.

Abstract

Abstract: In this paper, the use of electrochemically-assisted heterogeneous photo-catalysis will be discussed. Several operational parameters will also be discussed, in order to achieve optimum efficiency of this photo-degradation system, such as: the influence of variables as support electrolyte, applied potential, dye initial concentration, pH and choice of a UV source on dye degradation.

Key words: Photoelectrocatalysis. Synthetic dye. Titanium dioxide.

¹ Pós -Graduanda do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais.

² Bolsista PIBIC/CNPq – IC/UUEL

³ Departamento de Química – UEL. E-mail: hensan@uel.br

Considerações Gerais

Uma das formas de se estimular à utilização racional da água e, ao mesmo tempo, financiar as obras de recuperação dos Recursos Hídricos, é a cobrança pelo seu uso, como forma de garantir o abastecimento e o crescimento econômico (MASSARI; REYDON, 2006). Deste modo, os serviços de água e esgotos, as indústrias e os irrigantes, entre outros, que captam a água em rios, poços ou lagos passarão a pagar pela água captada. Quem devolver água poluída para os rios vai pagar muito mais e quem tratar a água antes de devolvê-la aos rios receberá uma bonificação. É uma condição para incentivar o tratamento de efluentes.

Assim, surge a seguinte questão no meio industrial: Seria possível reciclar a água residual e voltar a aplicá-la no próprio processo industrial? A reutilização de águas residuárias não é um conceito novo e tem sido praticado em todo o mundo há muitos anos, mas, para responder esta pergunta de natureza complexa, muitos pesquisadores têm buscado novas técnicas para diminuir a quantidade de compostos químicos presentes nos efluentes líquidos. Neste sentido, deve-se considerar o reuso de água como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios, e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água. Por exemplo, existe um grande interesse no tratamento eficiente do efluente têxtil, pois cerca de 30% dos corantes sintéticos (azocorantes) utilizados industrialmente são transformados em resíduos, uma vez que apresentam uma baixa fixação em fibras celulósicas (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). As técnicas de tratamento fundamentadas em processos físico-químicos como coagulação, seguidos de separação por filtração ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado, porém, mostram-se deficientes na remoção da cor e de compostos

orgânicos dissolvidos. Para a remoção da cor, é utilizado um processo de adsorção em carvão ativado que apresenta uma eficiência significativamente grande, contudo, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção dos corantes de caráter catiônico é limitada, reduzindo assim a eficiência deste processo. Também é importante salientar que todos os processos citados correspondem a sistemas não-destrutivos, ou seja, ocorre somente a mudança de fase dos poluentes, onde a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução (KUNZ et al., 2002). Portanto, a busca por novas alternativas para o tratamento adequado dos efluentes de corantes deve ser considerada como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área, considerando-se a escassez de água natural (MAGALHÃES, 2004). Diversos estudos de novos processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos, como uma alternativa promissora, como exemplo os processos que envolvem a fotocatalise. Nos últimos anos, a degradação fotocatalítica vem atraindo grande interesse como técnica para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas residuais (REIFE; FREEMANN, 1996; VAUTIER; GUILLARD; HERRMANN, 2001; STYLIDI; KONNDARIDES; VERYKIOS, 2003). Os processos de fotocatalise homogênea (RATHI; RAJOR; SHARMA, 2003; BALI, 2004) são considerados efetivos, entretanto, eles utilizam uma grande quantidade de reagentes e assim sua aplicação para os efluentes industriais é limitada. Os processos de fotocatalise heterogênea (PREVO et al., 2001; VINODGOPAL et al., 1994b; XU; LANGFORD, 2001; SAQUIB; MUNEER, 2002; MUNEER; PHILIP, 1997; HACHEM et al., 2001) têm se mostrado mais adequados, mas o desenvolvimento de um sistema fotocatalítico prático ainda não foi alcançado, porque alguns parâmetros experimentais não foram estabelecidos.

Fotocatalisador e Fotocatálise

Os processos fotocatalíticos utilizando materiais semicondutores são métodos eficientes para a decomposição de compostos orgânicos em água (HOFMANN et al., 1995; STAFFORD; GRAY; KAMAT, 1996). Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o dióxido de titânio, (TiO_2), por ser relativamente inerte e bastante eficiente nos processos de fotocatalise (PELIZZETTI et al., 1993; TEXIER et al., 1999). Em aplicações práticas, o TiO_2 pode ser usado em suspensão ou, ainda, fixo sobre um suporte estacionário. Esse último procedimento torna a fotodegradação mais prática, pois elimina as etapas de filtração, necessária quando o mesmo é utilizado em suspensão (HIDAKA et al., 1996; VINODIGOPAL et al., 1994). Esses procedimentos permitem construir reatores adequados para o tratamento de água em sistemas fechados.

Existem duas fases cristalinas do TiO_2 que são importantes na fotocatalise: anatase e rutila. A anatase é normalmente considerada a fase fotoativa (PELIZZETTI et al., 1993). Existem preparações de TiO_2 que contêm ambas as fases, e muitos desses catalisadores exibem uma atividade catalítica superior a qualquer uma das fases individuais. O exemplo mais conhecido é o Degussa P25^R, com aproximadamente 70% anatase e 30% rutila. As razões para a melhor atividade de materiais contendo ambas as fases em comparação com uma única fase não foram estabelecidas. Uma possível explicação pode estar relacionada ao fato de que o TiO_2 Degussa P25^R tem uma afinidade superficial por muitos poluentes orgânicos maior do que a forma anatase pura (GRAY; STAFFORD, 1994). Vários trabalhos reportados na literatura descrevem a utilização do TiO_2 P25^R como fotocatalisador em processo de degradação de compostos orgânicos. Lachheb et al. (2002) descreveram a utilização do TiO_2 P25^R na degradação de vários corantes.

Segundo os autores, o processo utilizando fotocatalisador apresentou boa eficiência na descoloração e na mineralização desses poluentes. Outros trabalhos também descrevem os processos de fotodegradação de corantes com diferentes estruturas químicas mediados pelo TiO_2 P25^R (GUILLARD et al., 2003; HACHEM et al., 2001).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor, TiO_2 , por luz solar ou artificial (lâmpadas U.V., de halogênio e fluorescente). A absorção do fóton com energia superior à energia de “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, e isso gera uma lacuna na banda de valência e elétrons na banda de condução. Para ocorrer o processo fotocatalítico no filme de TiO_2 , este deve ser excitado com uma energia superior a 3,2 eV ($\lambda < 386 \text{ nm}$) que é a energia do “band gap” entre as bandas de valência e condução. As lacunas são agentes altamente oxidantes, devido a sua alta reatividade ($E^0 = 2,9 \text{ V}_{\text{ENH}}$), dessa forma, apresentam potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Por sua vez, esses radicais podem, conseqüentemente, oxidar contaminantes orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; HIDAKA et al., 1995).

Fotocatálise Eletroquímica

Filme particulado

Filmes finos de semicondutores gerados de suspensões coloidais exibem propriedades interessantes (SPANHEL; ANDERSON, 1990; HOTCHANDANI; KAMAT, 1992) e têm sido empregados para o desenvolvimento de superfícies fotoeletroquimicamente ativas sobre um suporte estacionário (ANDERSON; XU; GIESELMANN, 1988; LIU; KAMAT, 1993).

Como suporte estacionário, tem sido empregado o ITO (óxido de estanho dopado com índio), por apresentar uma boa condutividade e razoável estabilidade em diferentes valores de pH (TRASATTI; LODI, 1980). Os filmes finos (particulados) possuem a habilidade de conservar as propriedades fotoquímicas das partículas semicondutoras individuais e, assim, reagir fotocataliticamente, com a mesma seletividade e eficiência, como nas partículas de semicondutores em suspensão. Em uma suspensão, as partículas semicondutoras se comportam como micropilhas sob excitação e assim, promovem oxidação e redução na mesma partícula. A desvantagem disso é a ocorrência de um alto grau de recombinação entre as cargas fotogeradas. Um controle mais conveniente é conseguido pela manipulação da reação fotocatalítica por métodos eletroquímicos. É considerado que a separação de cargas é facilitada na interface semicondutor-eletrólito e isso significa que o gradiente de potencial na interface promove o fluxo de elétrons e buracos em direções opostas. Os buracos fotogerados migram para a interface, enquanto os elétrons migram para o ITO, e dão ao filme um comportamento de um semicondutor do tipo n (HODES; HOWELL; PETER, 1992).

Fotoeletrocatalise

É descrita como a aplicação de um campo elétrico sobre o catalisador (ex: filme particulado de TiO_2), possibilitada pela presença de uma fonte externa. Tem sido confirmado que o campo elétrico aplicado pode intensificar a eficiência fotocatalítica, (BUTTERFIELD et al., 1997). Vinodgopal, Hotchandani e Kamat (1993) descreveram um método conveniente de acelerar a reação de fotodegradação do 4-clorofenol, pela aplicação de um potencial externo sobre eletrodos recobertos com filmes particulados de TiO_2 . A cela

eletroquímica contendo o 4-clorofenol em solução de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi irradiada por uma lâmpada ultravioleta (UV) e sobre o eletrodo contendo TiO_2 foi mantido um potencial anódico de $0,6 \text{ V(ECS)}$. Segundo os autores, os filmes particulados preparados de suspensões consistem de pequenas partículas que estão em contato umas com as outras e são capazes de exibir propriedades fotocatalíticas similares ao filme policristalino. Sob irradiação, o eletrodo ITO/ TiO_2 exibe uma corrente que aumenta com a variação do potencial no sentido anódico. A geração de fotocorrente anódica é uma característica do comportamento de um semicondutor do tipo n (MEMMING, 1988).

Estudo dos Parâmetros Experimentais na Fotocatálise Eletroquímica

Zainal et al. (2005) investigaram a fotodegradação eletroquímica do corante metil orange usando filmes finos de TiO_2 . Foram testados alguns dos parâmetros operacionais, tais como: diferentes fontes e intensidades de irradiação (lâmpadas de halogênio (50 W e 300 W), fluorescente (15 W) e UV (100 W)), agitação da solução em diferentes velocidades e temperatura da solução, para obter uma maior otimização do processo. A velocidade de degradação eletroquímica usando lâmpada UV e lâmpada de halogênio foram equivalentes, devido à alta intensidade da lâmpada de halogênio (300 W). Ambas as fontes de excitação possuíam intensidade de fóton com energia igual ou superior a energia do “band gap” (E_g) do TiO_2 , responsável pela geração do par elétron-buraco. Observou-se que a lâmpada fluorescente com 15 W apresentou igual velocidade de fotodegradação eletroquímica do que a lâmpada de halogênio de 50 W, portanto, a luz fluorescente irradiou com mais fótons de energia adequada para a excitação. A intensidade da lâmpada de halogênio (300 W) foi variada utilizando um “dimmer” e os resultados indicaram que a

velocidade de degradação do corante aumenta com a intensidade de irradiação.

Segundo os autores, a velocidade de fotodegradação pode ser afetada não somente pela reação sobre o eletrodo, devido ao processo de difusão, mas também pelo transporte de espécies da solução para a superfície do eletrodo (convecção). Por meio do aumento da agitação mecânica da solução, foi observada uma melhor degradação. Também foi estudado, pela constante de velocidade, o efeito da temperatura na reação de fotodegradação, em um intervalo de 298 a 318 K. Segundo os autores, o sistema aplicado para a degradação do corante reduz eficientemente a energia de ativação da reação de fotodegradação. Isso indicou que a irradiação é a fonte primária de geração do par elétron-buraco, devido ao fato de a energia de "band gap" ser grande para ser vencida pela ativação térmica. Portanto, o efeito da temperatura é utilizado para aumentar as frequências de colisão entre as moléculas dos corantes e os radicais hidroxila (CHEN; RAY, 1998), auxiliando, assim, a reação para competir eficientemente com a recombinação elétron-buraco.

Carneiro et al. (2004) investigaram a viabilidade da fotodescoloração do azocorante em solução aquosa, utilizando eletrodos de filmes finos de TiO_2 . Estudaram-se as influências das seguintes variáveis sobre a degradação fotoeletroquímica: variação do potencial aplicado, pH, eletrólito e concentração do azocorante. O processo de degradação foi monitorado pelas medidas por espectroscopia UV-Vis em 496 e 256 nm, de forma que se pudesse verificar a quebra do grupo cromóforo e a modificação do caráter aromático da estrutura química na molécula do corante, respectivamente. O experimento foi conduzido pela irradiação do corante na concentração inicial de $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 10, com o potencial aplicado de +1,0 V (fotoeletrocatalítico) e sem o potencial aplicado (fotocatalítico). Sob as condições fotocatalíticas,

aproximadamente 68% da solução de corante foi descolorida em 30 min de irradiação. O comportamento obtido na região ultravioleta demonstrou que o caráter aromático apresentou-se mais persistente para o processo fotocatalítico, permanecendo praticamente 39% sem mudar para um tempo de reação acima de 30 min. Por aplicação do potencial de +1,0 V sobre o eletrodo de TiO_2 , uma descoloração de 100% em $\lambda = 496 \text{ nm}$ e 75% em $\lambda = 256 \text{ nm}$ foram obtidos. A influência da concentração inicial do corante sobre a oxidação fotoeletrocatalítica foi estudada em um intervalo de 1×10^{-5} a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Em concentrações superiores a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de NaSO_4 , a porcentagem de descoloração foi sempre menor do que 80%, mesmo após longos tempos de tratamento. Verificou-se também um decréscimo na fotocorrente do sistema quando a concentração inicial do corante foi aumentada em solução. Os mesmos resultados foram obtidos em $\text{pH} < 6$ para o eletrólito NaCl.

Estes resultados sugerem que o principal mecanismo que está ocorrendo neste caso é pela adsorção das moléculas do corante sobre a superfície do eletrodo. Como a reação de oxidação ocorre através do radical hidroxila, gerado na superfície pelo grupo hidroxila adsorvido, uma competição entre esses dois fatores levaria a um decréscimo na degradação. Além disso, em alta concentração, a intensidade da luz alcançando a superfície do eletrodo de TiO_2 é reduzida, devido à menor transparência da solução ou à quantidade de intermediários formados competem com a reação de descoloração do corante.

Diante destes estudos, pode ser observado que a fotodegradação de compostos orgânicos pode também ser influenciada por algum ânion do eletrólito suporte, por meio da reação heterogênea com a geração do par elétron/buraco durante o processo fotoeletroquímico. Portanto, foram analisados os íons Cl^- e SO_4^{2-} como íons naturalmente encontrados

durante o processo de tingimento. A descoloração do corante alcança 100% em Cl⁻ em valores de pH < 8,0, após 15 min de fotoeletrocatalise, mas decai para 32% no pH 11. Em solução que contém o SO₄²⁻ ocorre o inverso, a remoção máxima da cor do corante é observado nos valores de pH > 7 e decaindo para 31% em pH 4,0. Os resultados indicam que pode estar ocorrendo uma competição entre a adsorção dos íons OH⁻ e Cl⁻ na superfície do semiconductor em função do pH. Em meio ácido, a espécie preponderantemente adsorvida deve ser o Cl⁻ e o experimento de fotoeletrocatalise deva estar levando a formação de Cl[·], Cl₂^{·-} ou cloro ativo (Cl₂, HClO, ClO[·]) como poderosas espécies oxidantes. De outra forma, a velocidade de formação do OH[·] deve aumentar com o pH, quando a adsorção/fotooxidação da água e íons OH⁻ são predominantes. Em iguais casos, ambas situações levam a formação de poderosos agentes oxidantes capazes de degradar o corante, mas requer condições especiais de pH.

Para determinar se o corante foi completamente mineralizado, através da degradação fotoeletrocatalítica, foi conduzido um experimento usando parâmetros otimizados. Os espectros UV-Vis obtidos antes e depois da fotoeletrocatalise em Na₂SO₄ no pH 12 demonstraram que o processo de degradação induziu a uma variação significativa na estrutura química do corante, observada pelo desaparecimento das bandas em 486, 382 e 291 nm, devido ao grupo azo, e da banda em 252 nm, característica do grupamento aromático. O espectro correspondente obtido em NaCl no pH 4,0, depois de 30 min de exposição a fotoeletrocatalise, apresenta o completo desaparecimento das absorções atribuídas ao grupo azo, mas os espectros UV-Vis apresentam uma pequena absorção em 253 nm, devido a fragmentos da molécula do corante. Uma diferença pronunciada nos espectros UV-Vis foram observadas quando 4,7 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de corante no pH 4,0 foi descolorido previamente por

borbulhamento de Cl₂ gerado por método químico. As bandas de absorção na região do visível dos espectros também desapareceram, mas no espectro permaneceram as duas bandas largas e intensas em 300 e 259 nm, indicando que o processo envolveu somente a remoção da cor da solução, pela quebra da ligação N=N, mas a mineralização e provavelmente a formação de compostos intermediários, que podem ser mais perigosos do que o corante original foram gerados. Pode ser concluído que nos experimentos fotoeletrocatalíticos, os radicais Cl₂^{·-} (E^o Cl[·]/Cl⁻ = 2,410 V versus ENH e E^o Cl₂^{·-}/Cl⁻ = 2,090V versus ENH) são os principais oxidantes do corante. As espécies radicais Cl₂^{·-} são melhores oxidantes do que o cloro ativo (E^o Cl₂/Cl⁻ = 1,395V versus ENH), e na mineralização do corante é mais eficiente para as condições fotoeletrocatalítica. A potencialidade do processo fotoeletrocatalítico para mineralizar o corante foi avaliada usando COT. Os resultados obtidos destes experimentos após 180 min de fotoeletrocatalise de 4x10⁻⁵ mol L⁻¹ de corante em sulfato de sódio no pH 12 e NaCl no pH 4 tem apresentado uma máxima redução de 56 e 62 % de COT, respectivamente.

Zhang et al. (2003) estudaram um novo modelo de reator fotocatalítico de fluxo contínuo tridimensional com eletrodo compactado, construído com cilindro de Pyrex^R, para investigar a viabilidade de um processo fotocatalítico auxiliado eletroquimicamente na degradação do corante, em uma solução aquosa de NaCl e concentração do corante de 0,5 mmol/L. Verificou-se que o corante pode ser degradado mais eficientemente por este processo fotoeletroquímico do que a degradação obtida pela oxidação fotocatalítica ou apenas oxidação eletroquímica, em termos da descoloração. Vários parâmetros, tais como: voltagem aplicada na cela, concentração inicial do íon cloreto e concentração de corante, valor de pH e fluxo de ar, foram os que mais afetaram a velocidade de oxidação do corante. Estudou-se a descoloração do azocorante, no

intervalo de 200 – 600 nm, por meio das mudanças nos espectros de absorção das amostras submetidas ao processo fotoeletroquímico. Observou-se que ocorreu um rápido desaparecimento nas bandas atribuídas ao corante em relação ao tempo de reação. Os outros três processos, fotocatalise, eletro-oxidação e adsorção, foram comparados com os processos fotoeletrocatalíticos, em relação a descoloração do corante. No processo de adsorção, apenas 9% são removidos, em um período de 60 min, que indica que os processos fotoeletrocatalítico e eletro-oxidação apresentam um importante papel na descoloração do corante. A melhor descoloração obtida nos dois métodos ocorreu entre 70 e 77% respectivamente, enquanto a eficiência na descoloração por fotoeletrocatalise apresentou-se bem acima de 96%, com o mesmo tempo. Os resultados indicam que a descoloração do corante por fotocatalise pode ser acelerada pelo uso da eletroquímica no reator. Isso pode ser explicado pelo fato do campo elétrico externo reduzir as chances de recombinação do par elétron-buraco e, assim, a eficiência da fotocatalise pode ser intensificada.

Zanoni, Sene e Anderson (2003) estudaram a degradação do corante por meio do processo fotoeletrocatalítico, aplicando-se diferentes potenciais sobre um eletrodo de titânio recoberto com o filme de dióxido de titânio iluminado por radiação UV. Investigou-se o efeito do eletrólito de suporte no processo de descoloração de $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, NaClO_4 , KNO_3 e Na_2SO_4 . Os resultados obtidos mostram em grau de descoloração 28 e 19% quando NaClO_4 e Na_2SO_4 são usados como eletrólitos, respectivamente. Por outro lado, o KNO_3 promove descoloração de 75% em 30 min. Isso ocorre devido à reação fotoquímica do íon NO_3^- sob irradiação de $\lambda < 380 \text{ nm}$, conforme a reação global: $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$. Portanto, a propriedade de oxidação fotoquímica do íon NO_3^- provavelmente deve

estar aumentando a concentração do radical HO^\bullet e favorecendo a descoloração do corante.

Macedo (2005) investigaram a fotoeletrodegradação eletroquímica de um azocorante aniônico em solução aquosa de $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrodo de ITO/ TiO_2 . Realizaram-se estudos sobre a influência do potencial aplicado, pH, temperatura, tempo de irradiação, intensidade de irradiação e concentração inicial do azocorante. Os resultados foram monitorados por meio das medidas por espectroscopia UV-Vis em 430 nm, de modo a observar a quebra da estrutura do azocorante. Analisou-se a percentagem de mineralização do azocorante através da formação do íon amônio. Os experimentos conduziram-se pela irradiação do azocorante nas concentrações iniciais de 0,02 e 0,01 mg/mL em $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6,14, após 6 e 8 h de irradiação. Os melhores resultados foram obtidos com 8 h e em menor concentração de azocorante, indicando que a relação da concentração do azocorante pela massa de TiO_2 depositada sobre o filme condutor favorece o experimento em concentrações menores.

Visando a uma otimização do experimento de fotodegradação eletroquímica, variou-se a temperatura de 21 a 35 °C e potencial de circuito aberto a 1,2 V, pH 6,14 e 3,35 e uma concentração de azocorante fixa de 0,01 mg/mL. Obtiveram-se resultados ruins na descoloração e mineralização do azocorante, devido à ausência de potencial aplicado sobre o eletrodo de ITO/ TiO_2 , e isso indica a ocorrência do fenômeno de recombinação do par elétron-buraco. Quando diferentes potenciais foram aplicados, observou-se uma diminuição deste efeito. A melhor percentagem de descoloração ocorreu em 1,2 V nas diferentes temperaturas, indicando que o fator temperatura atua como elemento secundário no processo (ZAINAL et al., 2005), e o melhor resultado de mineralização foi em potencial de 0,2 V. Foram obtidos melhores resultados em pH 3,35 indicando que o processo de adsorção é um importante fator no mecanismo de degradação.

Para melhor definir o processo fotoeletrocatalítico, realizaram-se estudos variando a concentração inicial do corante de 0,01 a 0,001 mg/mL e foi utilizado a lâmpada de Hg (125W) com bulbo e sem bulbo. Obteve-se, dessa forma, uma otimização do processo pelo uso da lâmpada de Hg com bulbo, sendo alcançado uma percentagem de descoloração de 94% e mineralização de 96%. Este resultado se deve ao fato que com a lâmpada de Hg com bulbo pode ser excitado as duas estruturas cristalinas do TiO_2 , na forma anatase e rutila.

Considerações Finais

Considerando as discussões realizadas em torno dos resultados obtidos por diferentes autores, concluí-se a viabilidade da utilização da fotocatalise heterogênea, principalmente utilizando a fotocatalise eletroquímica, em sistemas fechados de tratamento de águas residuais contendo corantes. Foi encontrado que os corantes podem ser degradados mais eficientemente por este processo fotoeletroquímico (fotocatalise eletroquímica) do que a degradação obtida simplesmente pela oxidação fotocatalítica ou por oxidação eletroquímica. Dessa forma, o estudo dos parâmetros experimentais no processo fotoeletroquímico deve ter um papel importante na otimização do processo. Os parâmetros estudados tais como: potencial aplicado sobre o eletrodo de TiO_2 depositado em diferentes substratos, tempo de irradiação, diferentes fontes de irradiação e intensidade da fonte, agitação da solução em diferentes velocidades (transporte de espécies da solução para a superfície do eletrodo), temperatura da solução (aumentar as frequências de colisão entre as moléculas dos corantes e os radicais hidroxila), natureza do eletrólito de suporte e pH, são algumas das variáveis que devem ser controladas, pois indicaram claramente a importância desses nos

sistemas estudados. Os resultados também mostram que a fotoeletrocatalise é um método eficiente para tratamento de água residual em baixas concentrações de poluentes ou o método pode ser compartilhado com outro procedimento de tratamento para reduzir a descarga de contaminantes orgânicos. A utilização das condições deste estudo podem também ser transportadas facilmente para um sistema de tratamento em grande escala, visto que o catalisador, modificado pela corrente elétrica, pode ser implementado para uma sistema que visa o tratamento de grande quantidades de efluentes.

Referências

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, São Paulo, v.27, p.818-824, 2004.
- ANDERSON, M. A.; XU, Q.; GIESELMANN, M. J. Titania and alumina ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam, v.39, n.3, p.243-258, dec.1988.
- BALI, U. Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of textile dyestuff with UV/ H_2O_2 process. *Dyes and Pigments*, London, v.60, n.3, p.187-195, mar.2004.
- BUTTERFIELD, I. M.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; SHAW, K. E.; WALKER, G. M.; WAKER, S. A.; HOWARTH, C. R. Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *Journal of Applied Electrochemistry*, London, v.27, n.4, p.385-395, apr. 1997.
- CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes. *Electrochimica Acta*, New York, v.49, n.22/23, p.3807-3820, sep. 2004.

- CHEN, D. W.; RAY, A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension. *Water Research*, New York, v.32, n.11, p.3223-3234, nov. 1998.
- GRAY, K. A.; STAFFORD, U. Probing photocatalytic reactions in semiconductor systems - study of the chemical intermediates in 4-chlorophenol degradation by a variety of methods. *Research on Chemical Intermediates*, Amsterdam, v.20, n.8, p.835-853, 1994.
- GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J. M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 , comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, Lausanne, v.158, n.1, p.27-36, may 2003.
- HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, London, v.49, n.2, p.117-125, may 2001.
- HIDAKA, H.; ASAI, Y.; ZHAO, J.; NOHARA, K.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO_2/TOC particulate film electrode assembly. *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, v.99, p.8244-8248, 1995.
- HIDAKA, H.; NAGAOKA, H.; NOHARA, K.; SHIMURA, T.; HORIKOSHI, S.; ZHAO, J.; SERPONE, N. A mechanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a TiO_2/TCO particulate film electrode assembly. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, Lausanne, v.98, n.1-2, p.73-78, 1996.
- HODES, G.; HOWELL, I. D. J.; PETER, L. M. Nanocrystalline photoelectrochemical cells - a new concept in photovoltaic cells. *Journal of the Electrochemical Society*, Baltimore, v.139, n.11, p.3136-3140, nov.1992.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, Washington, v.95, n.1, p.69-96, 1995.
- HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P. V. Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems - photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal CDS-ZNO system. *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, v.96, n.16, p. 6834-6839, aug. 1992.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
- LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B-Environmental*, Amsterdam, v.39, n.1, p.75-90, nov. 2002.
- LIU, D.; KAMAT, P. V. Electrochemical rectification in $\text{CDSE}^+ \text{TiO}_2$ coupled semiconductor-films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Lausanne, v.347, n.1-2, p.451-456, 1993.
- MACEDO, L. C. Degradação fotoeletrocatalítica de um azocorante sintético utilizado na indústria do couro sobre ITO/TiO_2 . 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- MAGALHÃES, C. P. O custo da água gratuita. *Ciência Hoje*, São Paulo, v.36, p.45, 2004.

- MASSARI, M. B.; REYDON, B. P. O Embate entre o Comitê do Alto Tietê e o do PCJ pela água do Jaguari: Cobrança pelo uso seria uma solução? Disponível em: <http://www.eco.unicamp.br/nea/gestao_ambiental/textosparadiscussao/Comite_Alto_Tiete.doc> Acesso em: 24 jul. 2006.
- MEMMING, R. Photoelectrochemical solar-energy conversion. *Topics in Current Chemistry*, Berlin, v.143, p.79-112, 1988.
- MUNEER, M.; PHILIP, R. S. Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40. *Research on Chemical Intermediates*, Amsterdam, v.23, n.3, p.233-246, 1997.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, São Paulo, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- PELIZZETTI, E.; MINERO, C.; PICCININI, P.; VICENTI, M. Phototransformations of nitrogen-containing organic-compounds over irradiated semiconductor-metal oxides - nitrobenzene and atrazine over TiO_2 and ZNO. *Coordination Chemistry Reviews*, Amsterdam, v.125, n.1-2, p.183-193, may 1993.
- PREVOT, A. B.; BAIOCCHI, C.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, E.; SAVARINO, P.; AUGUGLIARO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. Photocatalytic degradation of acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions. *Environmental Science & Technology*, Easton, v.35, n.5, p.971-976, mar. 2001.
- RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2$ *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v.102, n.2-3, p.231-241, aug. 2003.
- REIFE, A.; FREEMANN, H. S. *Environmental chemistry of dyes and pigments*. Canada: John Wiley and Sons Inc., 1996.
- SAQUIB, M.; MUNEER, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, London, v.53, n.3, p.237-249, jun. 2002.
- SPANHEL, L.; ANDERSON, M. J. Synthesis of porous quantum-size CDS membranes - photoluminescence phase-shift and demodulation measurements. *Journal of the American Chemical Society*, Easton, v.112, n.6, p.2278-2284, mar. 1990.
- STAFFORD, U.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. Photocatalytic degradation of organic contaminants: Halophenols and related model. *Heterogeneous Chemistry Reviews*, Chichester, v.3, n.2, p.77-104, jun. 1996.
- STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B-Environmental*, Amsterdam, v.40, n.4, p.271-286, feb. 2003.
- TEXIER, I.; OUAZZANI, J.; DALAIRE, J.; GIANNOTTI, C. Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO_2 and $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$. *Tetrahedron*, Oxford, v.55, n.11, p.3401-3412, mar. 1999.
- TRASATTI, S.; LODI, G. *Em Electrodes of Conductive Metallic Oxides*. New York: Elsevier, 1980. Part B.
- VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, New York, v.201, n.1, p.46-59, jul. 2001.

- VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis - TiO_2 particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, v.97, n.35, p.9040-9044, sep. 1993.
- VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Photochemistry of textile azo dyes - spectral characterization of excited-state, reduced and oxidized forms of acid orange-7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, Lausanne, v.83, n.2, p.141-146, 1994.
- VINODGOPAL, K.; STANFORD, U.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis .2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 particulate films. *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, v.98, n.27, p.6797-6803, jul. 1994.
- XU, Y. M.; LANGFORD, C. H. UV-or visible-light-induced degradation of X_3B on TiO_2 nanoparticles: The influence of adsorption. *Langmuir*, Washington, v.17,n.3, p.897-902, feb. 2001.
- ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A.; YUSOF, N. A. Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO_2 thin films: investigation on the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v.118, n.1-3, p.197-203, feb. 2005.
- ZANONI, M. V. B; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, v.157, n.1, p.55-63, apr. 2003.
- ZHANG, W.; AN, T.; XIAO, X.; FU, J.; SHENG, G.; CUI, M.; LI, G. Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor. *Applied Catalysis A, General.*, Amsterdam, v.255, n.2, p.221-229, dec. 2003.