



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
DOUTORADO EM ENGENHARIA CIVIL – SANEAMENTO AMBIENTAL

MARIA IONETE CHAVES NOGUEIRA

**TRATAMENTOS ADSORTIVOS E DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DE FENOL, 2-
NITROFENOL E 4-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

FORTALEZA-CE

2009

N713t Nogueira, Maria Ionete Chaves
Tratamentos adsorptivos e de oxidação avançada de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em solução aquosa / Maria Ionete Chaves Nogueira, 2009.
171 f.; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Área de concentração: Saneamento ambiental
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 2009.

1. Fenol. 2. Nitrofenóis. 3. Adsorção 4. Processos oxidativos avançados. I. Nascimento, Ronaldo Ferreira do (Orient.). II. Araújo, Rinaldo dos Santos (Co-orient.). III. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDD 620

TRATAMENTOS ADSORTIVOS E DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DE FENOL, 2-NITROFENOL E 4-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA

Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, na Área de Concentração em Saneamento Ambiental, como Parte dos Requisitos para a Obtenção do Título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Co-orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

MARIA IONETE CHAVES NOGUEIRA

TRATAMENTOS ADSORTIVOS E DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DE FENOL, 2-NITROFENOL E 4-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja biblioteca de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental encontra-se à disposição dos interessados.

APROVADA EM 20/11/2009

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dra. Marisete Dantas de Aquino
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Suetônio Mota
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dra. Glória Maria Marinho Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

A Deus e à minha família, em especial, à minha mãe Marinete.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela orientação e confiança depositadas no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Rinaldo Araújo, por sua orientação tão valiosa em todas as etapas de execução deste trabalho e pelo otimismo e motivação que sempre transmite aos seus orientandos.

Aos professores: Marisete Dantas, Suetônio Mota, Glória Marinho e Cícero Wellington, pelas valiosas contribuições dadas para o melhoramento deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará, pela importante contribuição em minha formação profissional.

A minha mãe, Marinete, pelo esforço em dar uma boa educação a mim e a minhas irmãs.

A meu pai, Feliciano, por seu exemplo de simplicidade.

Às minhas irmãs, Ivanete e Izonete, pelo companheirismo.

A meu querido sobrinho Marcos Ambrósio, por seu talento para tornar a vida mais divertida.

Às amigas Regilany Colares e Regina Célia, que sempre estiveram presentes nos momentos importantes de minha trajetória acadêmica e pessoal.

Ao amigo Rivelino Cavalcante, pela colaboração dada no início dos trabalhos experimentais e que, juntamente com os amigos: Jefferson Pereira, Wagner Sousa, André Gadelha, Aparecida Milhome e Sarah Abreu, tornou o ambiente de trabalho agradável e divertido.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação: Ada, Cláudia, Cléa, Edson, Elizângela, João Paulo, Mariana, Nicolas, Ronald, Socorro e Wagner, com os quais dividi tantos momentos de alegria e apreensão. Em especial, a Mayara Carantino, sempre tão simples e prestativa.

Aos queridos amigos do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), com quem gostaria de dividir este trabalho: Suzana Aguiar, Antônio Hermeson, Ivan Barros, Larissa Silvino, Mayara Oliveira, Alice Charmilene, Jéssica Elen, Julie Anne, Mira Raya, Ana Alice e Anderson Almeida, pelo companheirismo e ajuda constante.

A amiga Mabel Calina, cuja presença torna qualquer ambiente descontraído e agradável.

Ao amigo Bruno César, pelo companheirismo, ajuda e sugestões tão valiosas.

Ao Prof. Antonio Sérgio Bezerra Sombra, por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais - (LOCEM) para realização dos estudos eletroquímicos.

Ao IFCE/LTQ, onde iniciei minha formação técnica e desenvolvi grande parte dos estudos experimentais deste trabalho.

À FUNCAP, pelo auxílio financeiro concedido (bolsa) durante para a execução deste trabalho.

*Quem não tem ABC não pode entender HIV, nem cobrir, evitar ou ferver.
Herbet Vianna.*

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos de adsorção em batelada e de oxidação avançada para a remoção de fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF) em solução aquosa. Nos estudos de adsorção foram empregados como adsorventes o pó de bagaço da casca de coco *in natura* (BIN), pó de bagaço *in natura* tratado com HCl 1,0 M (BT) e carvão ativado (CA) proveniente da carbonização a 250°C do pó de bagaço tratado com ácido. Experimentos de equilíbrio e cinética de adsorção foram realizados nas temperaturas de 28, 40 e 50°C. Isotermas de Langmuir e Freundlich correlacionaram bem os dados de equilíbrio, indicando capacidades de adsorção ($q_{máx}$) que aumentaram na ordem: CA >>> BT > BIN. Este comportamento denota uma adsorção caracterizada pelas interações entre os elétrons π dos anéis aromáticos e os elétrons π das camadas gráficas do carvão, a qual é mais intensa que a verificada nos materiais celulósicos onde predomina a formação de complexos doador-receptor entre os sítios oxigenados localizados na superfície do adsorvente e o anel aromático dos compostos fenólicos. Os melhores resultados de $q_{máx}$ em carvão ativado e pó de bagaço tratado com ácido foram obtidos para a adsorção de 2-nitrofenol à temperatura ambiente (28°C), correspondentes aos valores de 17,1 e 1,39 mg/g, respectivamente. Do ponto de vista cinético o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste dos dados experimentais. Por outro lado, processos oxidativos avançados (POAs) das moléculas fenólicas foram conduzidos para os tratamentos fotolítico (UV), fotoquímico (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e eletroquímico com anodos dimensionalmente estáveis (ADEs) de Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ e Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂. Os processos Fenton e fotoassistidos apresentaram condições ótimas nas concentrações de 1,0 mM em íons Fe²⁺ e 3,0 mM em H₂O₂ e taxa de radiação (I_0) de 64 mW/cm². Os óxidos eletrocatalíticos foram preparados por termodecomposição de cloretos precursores a 500°C até a formação de filmes com 2,0 μ m de espessura sobre um suporte de titânio. A caracterização pelas técnicas de EDX, MEV e Voltametria Cíclica mostrou composições praticamente estequiométricas, morfologia estrutural tipo *cracked mud* e elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Estudos de oxidação para as moléculas fenólicas mostraram o 2-nitrofenol como a espécie mais oxidável e o fenol comum como a espécie menos reativa. As eficiências de degradação dos processos fotoassistidos foram particularmente elevadas (superiores a 80%) enquanto o sistema Fenton apresentou taxas de remoção entre 60 e 78%. A modelagem cinética segundo o modelo de pseudo-primeira ordem adotado permitiu um bom ajuste dos dados experimentais. Os valores da constante cinética $1/\rho$ (min⁻¹) a 28°C mostraram a seguinte ordem: Fenton (8,16 min⁻¹) > fotoquímico (6,95 min⁻¹) >> fotolítico (1,98 min⁻¹). Em adição, estudos usando anodos eletrocatalíticos (ADEs) a potencial constante de eletrólise de 2,0 V mostraram degradações superiores a 93% para os nitrofenóis e entre 65 e 86% para o fenol. Em termos, considerado o tipo de ADE empregado, a eficiência de eletrooxidação à temperatura ambiente obedece a seguinte ordem de eficiência: Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ > Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O₂ > Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂. A análise espectroscópica para identificação de co-produtos indicou completa mineralização dos compostos fenólicos nos processos fotoquímico e eletroquímico, enquanto que nos processos Fenton e fotolítico foram detectados traços de produtos hidroxilados. Em geral, os resultados obtidos confirmam os processos adsorptivos e oxidativos como tratamentos promissores para a despoluição de sistemas aquosos contendo fenóis e nitrofenóis.

Palavras-Chave: Fenol, Nitrofenóis, Adsorção, Material celulósico, Processos oxidativos avançados, Cinética de degradação.

ABSTRACT

In the present work the batch adsorption and advanced oxidation of phenol (F), 2-nitrophenol (2NF) and 4-nitrophenol (4NF) in aqueous phase has been studied. The adsorption experiments were conducted onto coconut shell powder (BIN), coconut shell powder treated with HCl 1.0M (BT) and coconut shell-based activated carbon (CA) obtained from carbonization at low temperature (250°C). Equilibrium and kinetic studies were carried out at temperatures of 28, 40 and 50°C. Langmuir and Freundlich isotherms correlated well the equilibrium data, indicating the adsorption capacity (q_{max}) increased in the order: AC>>> BT> BIN. This behavior denotes an adsorption characterized by dispersive interactions between the π -electrons of the graphitic carbon basal planes and those of the aromatic rings of the adsorbate, which is more intense when compared to the cellulose materials where are dominant the donor-acceptor complex formation between the oxygenated sites onto adsorbent and aromatic rings of phenol compounds. The best results of q_{max} in activated carbon and coconut shell powder treated with acid were obtained for the adsorption of 2-nitrophenol at room temperature (28°C), corresponding to values of 17.1 and 1.39 mg/g, respectively. In all cases, the adsorption kinetics could be satisfactorily fitted by a pseudo-second order model. Advanced oxidation processes (AOP) were carried out for treatments such photolytic (UV), photochemical (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) and electrochemical oxidation with dimensionally stable anodes (DSA) type Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂, Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.4}Sn_{0.3}O₂ and Ti/Ru_{0.3}Sn_{0.7}O₂. The Fenton and photoassisted tests were performed to optimized conditions of 1.0 mM of Fe²⁺ ions, 3.0 mM of H₂O₂ and radiation intensity (I_0) of 64 mW/cm². Particularly, electrocatalytic oxides were prepared by thermal decomposition of chloride precursors to 500°C until the formation of films with thickness constant of 2 μ m on titanium support. The characterization by EDX, SEM and Cyclic Voltammetry techniques showed a nearly stoichiometric composition, morphology type “cracked mud” and elevated overpotential from oxygen evolution reaction (OER). Degradation efficiencies in photoassisted processes were particularly high (> 80%) while in the Fenton system this values ranged between 60 and 78%. The kinetic modelling using the equation of pseudo-first order adopted allowed a good fit of experimental data. The values of kinetic constant $1/\rho$ (min⁻¹) at room temperature showed the following order: Fenton (8.16 min⁻¹) > Photochemical (6.95 min⁻¹) >> photolytic (1.98 min⁻¹). In addition, studies using the electrocatalytic anodes at constant potential electrolysis of 2.0 V showed almost total degradation for the nitrophenols (> 93%) and moderate removal efficiencies for phenol (between 65 and 86%). In terms, considered the type of anode employed the electrooxidation efficiency at room temperature increase in the following order of reactivity: Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ > Ru_{0.3}Ti_{0.4}Sn_{0.3}O₂ > Ru_{0.3}Sn_{0.7}O₂. Thus, the results confirm the applicability of adsorption and advanced oxidation processes as promising treatments in the remediation of aqueous systems containing phenol and nitrophenols.

Keywords: Phenol, Nitrophenols, Batch adsorption, Cellulosic materials, Advanced oxidation processes (AOPs), Kinetic degradation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Ligações de hidrogênio para o <i>p</i> -nitrofenol. A) Ligação de hidrogênio intermoleculares, e b) Ligação de hidrogênio com a água.....	06
FIGURA 2	Ligação de hidrogênio intramolecular para o <i>orto</i> -nitrofenol.....	07
FIGURA 3	Grupos funcionais comumente encontrados na superfície dos carvões.....	09
FIGURA 4	Estrutura das frações celulósicas: a) celulose e b) lignina.....	11
FIGURA 5	Pó do bagaço bruto da casca de coco <i>in natura</i> sem tratamento superficial (a) e pó do bagaço da casca de coco <i>in natura</i> obtido após lavagem, secagem e separação das fibras (b).....	24
FIGURA 6	Pó do bagaço da casca de coco após tratamento com HCl 1,0 M (BT).....	25
FIGURA 7	Diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho (anodo dimensionalmente estável).....	32
FIGURA 8	Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada na eletrólise dos compostos fenólicos.....	32
FIGURA 9	Influência do tipo de agente químico utilizado no tratamento do material celulósico aplicado para a remoção dos compostos fenólicos. $C_o = 20$ mg/L, pH = 6,0; dosagem de adsorvente = 0,3 g/10mL de solução.....	36
FIGURA 10	Influência do tempo de tratamento do pó de bagaço <i>in natura</i> na remoção dos compostos fenólicos. $C_o = 20$ mg/L, pH = 6,0; dosagem de adsorvente = 0,3 g/10mL de solução.....	37
FIGURA 11	Espectro de infravermelho do carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0M.....	39
FIGURA 12	Espectro de infravermelho do carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0M.....	39
FIGURA 13	Micrografias da superfície do pó de bagaço da casca de coco <i>in natura</i>	41
FIGURA 14	Micrografia do pó de bagaço da casca de coco tratado com HCl 1,0M.....	41
FIGURA 15	Micrografias do carvão ativado obtido a partir do bagaço da casca de coco tratado com HCl 1,0M.....	42

- FIGURA 16** Efeito do tempo de contato na remoção do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol utilizando como adsorvente: (a) BIN (b) BT e (c) CA. pH = 6,0; T = 28°C, $C_o = 20$ mg/L, rotação = 120 rpm, dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL e dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução..... 44
- FIGURA 17** Influência da massa de adsorvente na remoção de compostos fenólicos utilizando como adsorvente BT (a) e CA (b). [adsorbato] = 20 mg/L, T = 28°C, pH = 6,0; rotação = 120 rpm..... 45
- FIGURA 18** Influência do pH do meio na adsorção dos compostos fenólicos por pó de bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0M. $C_o = 20$ mg/L, dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, T = 28°C e rotação = 120 rpm..... 46
- FIGURA 19** Influência do pH do meio na adsorção dos compostos fenólicos sobre carvão ativado (CA). $C_o = 20$ mg/L, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, T = 28°C e rotação = 120 rpm..... 47
- FIGURA 20** Isotermas de adsorção para o fenol, sobre pó de bagaço de casca de coco *in natura* (BIN), pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (BT) e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M (CA). Dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, pH = 6,0, T = 28, 40 e 50°C, agitação = 120 rpm..... 49
- FIGURA 21** Isotermas de adsorção para o 2-nitrofenol sobre pó de bagaço de casca de coco *in natura* (BIN), pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (BT) e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M (CA). Dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, pH = 6,0, T = 28, 40 e 50°C, agitação = 120 rpm..... 50
- FIGURA 22** Isotermas de adsorção para o 4-nitrofenol sobre pó de bagaço de casca de coco *in natura* (BIN), pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (BT) e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M (CA). Dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, pH = 6,0, T = 28, 40 e 50°C, agitação = 120 rpm..... 51
- FIGURA 23** Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do fenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 28°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm..... 57

FIGURA 24	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 2-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 28°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	58
FIGURA 25	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 28°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	59
FIGURA 26	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 28°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	60
FIGURA 27	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 2-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 40°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	61
FIGURA 28	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 40°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	62
FIGURA 29	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do fenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 50°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	63
FIGURA 30	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 2-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 50°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	64
FIGURA 31	Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 50°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.....	65

- FIGURA 32** Modelagem cinética da adsorção de fenol em: (a) bagaço de casca de coco *in natura*, (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M e (c) carvão ativado. $C_o = 40$ mg/L, $T = 28, 40$ e 50°C , dosagem de bagaço = $0,3$ g/10mL de solução, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ **67**
- FIGURA 33** Modelagem cinética da adsorção de 2-nitrofenol em: (a) bagaço de casca de coco *in natura*, (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M e (c) carvão ativado. $C_o = 40$ mg/L, $T = 28, 40$ e 50°C , dosagem de bagaço = $0,3$ g/10mL de solução, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ **68**
- FIGURA 34** Modelagem cinética da adsorção de 4-nitrofenol em: (a) bagaço de casca de coco *in natura*, (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M e (c) carvão ativado. $C_o = 40$ mg/L, $T = 28, 40$ e 50°C , dosagem de bagaço = $0,3$ g/10mL de solução, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ **69**
- FIGURA 35** Fração recuperada de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol a partir do pó de bagaço de casca de coco tratado (BT) usando solução $0,01\text{M}$ de NaOH como dessorvente. $T = 28^\circ\text{C}$ **75**
- FIGURA 36** Fração recuperada de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol a partir do carvão ativado (CA) usando solução $0,01\text{M}$ NaOH como dessorvente. $T = 28^\circ\text{C}$.. **75**
- FIGURA 37** Forma linear do modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem utilizado para descrever a cinética reacional de oxidação avançada..... **78**
- FIGURA 38** Cinética de degradação fotolítica dos compostos fenólicos. $C_o = 20$ mg/L, $I_0 = 64$ mW/cm², $T = 28^\circ\text{C}$ **79**
- FIGURA 39** Efeito da concentração do oxidante na degradação fotoquímica do fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol. $C_o = 20$ mg/L, $\text{pH} = 6,0$, $I_0 = 64$ mW/cm², $T = 28^\circ\text{C}$ **81**
- FIGURA 40** Efeito das concentrações (a) do oxidante (H_2O_2) e (b) do catalisador (Fe^{2+}) na degradação via reação Fenton de fenol. $C_o = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ **83**
- FIGURA 41** Efeito das concentrações (a) do oxidante (H_2O_2) e (b) do catalisador (Fe^{2+}) na degradação via reação Fenton de 4-nitrofenol. $C_o = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ **84**

FIGURA 42	Efeito das concentrações (a) do oxidante (H_2O_2) e (b) do catalisador (Fe^{2+}) na degradação via reação Fenton de 2-nitrofenol. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ C$, $pH = 3$	85
FIGURA 43	Micrografias das superfícies do substrato de titânio e dos filmes de óxidos de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ e $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$	88
FIGURA 44	Voltamogramas cíclicos a $28^\circ C$ sobre os óxidos de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ e $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$, em meio de Na_2SO_4 0,25M (eletrólito de suporte) a uma velocidade de varredura de $20mV.s^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.....	89
FIGURA 45	Carga anódica (q_a) em função da quantidade de óxido dopante (SnO_2) em meio de Na_2SO_4 0,25M. Faixa de potencial: -0,6 a 1,1 V vs ECS, velocidade de varredura de $20mV.s^{-1}$	90
FIGURA 46	Voltamogramas cíclicos a $28^\circ C$ sobre o óxido $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 mg/L (a) e 100 mg/L (b). Velocidade de varredura de $20mV.s^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.....	91
FIGURA 47	Voltamogramas cíclicos a $28^\circ C$ sobre o óxido de $Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M (eletrólito de suporte) e nos efluentes contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 mg/L (a) e 100 mg/L (b). Velocidade de varredura de $20mV.s^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.....	92
FIGURA 48	Voltamogramas cíclicos a $28^\circ C$ sobre os óxidos de $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M e nos efluentes contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 mg/L (a) e 100 mg/L (b). Velocidade de varredura de $20mV.s^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.....	93
FIGURA 49	Cinética de degradação eletroquímica do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, utilizando o eletrodo de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ C$..	95
FIGURA 50	Cinética de degradação eletroquímica do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, utilizando o eletrodo de $Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ C$	96
FIGURA 51	Cinética de degradação eletroquímica do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, utilizando o eletrodo de $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ C$	97

FIGURA 52	Espectros UV obtidos a partir de solução de fenol após aplicação dos processos oxidativos: a) fotolítico, b) fotoquímico e c) Fenton.....	103
FIGURA 53	Espectros UV obtidos após tratamento electrocatalítico da solução de fenol usando anodo de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	104
FIGURA 54	Espectros UV-Vis obtidos a partir de solução de 2-nitrofenol após aplicação dos processos oxidativos: a) fotolítico, b) fotoquímico e c) Fenton.....	106
FIGURA 55	Espectros UV obtidos após tratamento electrocatalítico da solução de 2-nitrofenol usando anodo de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	108
FIGURA 56	Espectros UV-Vis obtidos para a solução de 4-nitrofenol após realização dos processos oxidativos: a) fotolítico, b) fotoquímico e c) Fenton.....	109
FIGURA 57	Espectros UV obtidos após tratamento electrocatalítico da solução de 4-nitrofenol usando anodo de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	111
FIGURA 58	Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de fenol após derivatização e extração.....	112
FIGURA 59	Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de fenol após tratamento fotolítico.....	113
FIGURA 60	Cromatograma da solução de fenol após 30 min de tratamento fotoquímico.....	114
FIGURA 61	Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de fenol após tratamento via processo Fenton.....	115
FIGURA 62	Cromatograma da solução de fenol após tratamento electroquímico com anodo de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	116
FIGURA 63	Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para solução de 2-nitrofenol após derivatização e extração.....	117
FIGURA 64	Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de 2-nitrofenol após tratamento fotolítico por 60 min.....	118
FIGURA 65	Cromatograma da solução de 2-nitrofenol após tratamento fotoquímico por 30 min.....	119
FIGURA 66	Cromatograma (a) e espectros de massa para os compostos identificados em 8,68 min (b) e 14,69 min (c) para a solução de 2-nitrofenol tratada via processo Fenton.....	120

FIGURA 67	Cromatograma da solução de 2-nitrofenol após tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	121
FIGURA 68	Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de 4-nitrofenol após derivatização e extração.....	122
FIGURA 69	Cromatograma obtido após derivatização e extração de solução de 4-nitrofenol tratada por 60 min pelo processo fotolítico.....	123
FIGURA 70	Cromatograma da solução de 4-nitrofenol após 30 min de tratamento fotoquímico.....	123
FIGURA 71	Cromatograma da solução de 4-nitrofenol após 30 min de tratamento fotoquímico.....	124
FIGURA 72	Cromatograma da solução de 4-nitrofenol após tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	125

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Nível de fenol apresentado por alguns esgotos industriais.....	05
TABELA 2	Propriedades físicas dos compostos fenólicos em estudo.....	06
TABELA 3-	Caracterização físico-química dos adsorventes celulósicos (BIN e BT) e carvão ativado (CA).....	38
TABELA 4	Comparação da acidez superficial obtida pelo método Boehm para o pó de bagaço <i>in natura</i> (BIN), o pó de bagaço tratado (BT) com HCl 1,0 M e o carvão ativado (CA).....	40
TABELA 5	Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos compostos fenólicos sobre pó do bagaço de casca de coco <i>in natura</i> (BIN), pó do bagaço tratado (BT) quimicamente com HCl 1,0 M e carvão ativado (CA).....	53
TABELA 6	Valores do calor de adsorção e de energia livre para fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF) em pó de bagaço <i>in natura</i> (BIN), pó de bagaço tratado (BT) quimicamente com HCl 1,0 M e carvão ativado proveniente do bagaço quimicamente tratado (CA).....	56
TABELA 7	Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação obtidos a partir do modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol nos adsorventes BIN, BT e CA. $C_0 = 40$ mg/L.....	71
TABELA 8	Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol nos adsorventes BIN, BT e CA. $C_0 = 40$ mg/L.....	71
TABELA 9	Caracterização final da solução de fenol após realização dos processos adsorptivos sobre as fases adsorventes: BIN (pó de bagaço de casca de coco <i>in natura</i>), BT (pó de bagaço de casca de coco tratado) e CA (carvão ativado). $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$	72
TABELA 10	Caracterização final da solução de 4-nitrofenol após realização dos processos adsorptivos sobre as fases adsorventes: BIN (bagaço <i>in natura</i>), BT (bagaço tratado) e CA (carvão ativado). $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$	73

TABELA 11	Caracterização final da solução de 2-nitrofenol após realização dos processos adsorptivos sobre as fases adsorventes: BIN (bagaço <i>in natura</i>), BT (bagaço tratado) e CA (carvão ativado). $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$	73
TABELA 12	Valores das constantes cinéticas para oxidação fotolítica das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem.....	80
TABELA 13	Valores das constantes cinéticas para oxidação fotoquímica das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem.....	82
TABELA 14	Valores das constantes cinéticas para oxidação das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol via reação Fenton, segundo a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem.....	86
TABELA 15	Composição química dos elementos (Ru, Ti e Sn) na camada de óxido obtida a partir de soluções precursoras em diferentes composições.....	88
TABELA 16	Valores das constantes reacionais para a oxidação eletroquímica de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem.....	98
TABELA 17	Caracterização final da solução de fenol após realização dos processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$	99
TABELA 18	Caracterização final da solução de 4-nitrofenol após realização dos processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$	100
TABELA 19	Caracterização final da solução de 2-nitrofenol após realização dos processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$	100
TABELA 20	Caracterização final da solução de fenol após realização de tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por 6 h. Condições: $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6,0$	101

TABELA 21	Caracterização final da solução de 4-nitrofenol após realização de tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por 6 h. Condições: $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6,0$	101
TABELA 22	Caracterização final da solução de 2-nitrofenol após realização de tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por 6 h. Condições: $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6,0$	102
TABELA 23	Dados da literatura relacionando diferentes processos adsorptivos sobre material celulósico e carvão empregados no tratamento de efluentes fenólicos.....	126
TABELA 24	Dados da literatura relacionando diferentes processos oxidativos avançados empregados no tratamento de efluentes fenólicos.....	128

LISTA DE SÍMBOLOS

- C - Concentração remanescente do composto no sistema após certo tempo reacional t (min)
- C_e - Concentração do adsorbato na fase fluida (mg/L)
- C_o - Concentração inicial do adsorbato (mg/g)
- $E_{\text{eletrólise}}$ - Potencial de eletrólise (V)
- E° - potencial de oxidação (mV)
- K' - Constante de Henry da adsorção
- K_F - Constante de adsorção de Freundlich (L/g)
- K_L - Constante de adsorção de Langmuir (L/g)
- K_o' - Fator de van't Hoff
- k_1 - Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
- k_2 - Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
- m/z - Relação Carga/Massa em espectroscopia de massa
- q - capacidade de adsorção (mg/g)
- q_{max} - capacidade máxima de adsorção (mg/g)
- q_t - quantidade adsorvida em um tempo t (mg/g)
- Q - vazão (mL/min)
- R - constante dos gases ideais (cal/mol.K)
- T - Temperatura absoluta (K).
- $1/n$ - parâmetro de heterogeneidade superficial segundo o modelo de adsorção de Freundlich
- ΔG° - Energia livre de Gibbs da adsorção (kcal/mol)
- ΔH_{ads} - calor de adsorção (kcal/mol)
- $1/\rho$ - Constante cinética segundo o modelo cinético de Chan e Chu (min^{-1})
- $1/\sigma$ - Constante de capacidade oxidativa segundo o modelo cinético de Chan e Chu (adimensional)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE – Anodo Dimensionalmente Estável

BIN – Pó do Bagaço da Casca de Coco *In Natura*

BT - Pó do Bagaço da Casca de Coco Tratado com HCl 1,0M

CA - Carvão Ativado Oriundo do Pó do Bagaço Tratado Quimicamente com HCl 1,0M

CG/MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EDX – Energia Dispersiva de raios-X

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POA – Processo Oxidativo Avançado

SQE – Soma dos Quadrados dos Erros

UV-Vis – Espectroscopia Ultravioleta-Vísível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 QUALIDADE DO EFLUENTE E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	4
3.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO.....	8
3.2.1 Adsorção	8
3.2.2 Processos de Oxidação Avançada (POA's).....	12
3.2.2.1 Oxidação Fenton	13
3.2.2.2 Oxidação fotolítica	14
3.2.2.3 Oxidação fotoquímica.....	14
3.2.2.4 Oxidação eletroquímica.....	15
3.3 ESTADO DA ARTE PARA O TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS FENÓLICAS POR ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA	19
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM MEIO AQUOSO DAS MOLÉCULAS FENÓLICAS SOBRE OS ADSORVENTES: PÓ DO BAGAÇO DA CASCA DE COCO <i>IN NATURA</i> , PÓ DE BAGAÇO DA CASCA DE COCO TRATADO QUIMICAMENTE E CARVÃO ATIVADO ORIUNDO DO PÓ DO BAGAÇO TRATADO QUIMICAMENTE.....	23
4.1.1 Reagentes.....	23
4.1.2 Preparação dos Adsorventes Celulósicos.....	23
4.1.3 Tratamento Químico do Pó do Bagaço Celulósico: Seleção do Agente Modificador	24
4.1.4 Preparação do Carvão Ativado	25
4.1.5 Caracterização Físico-Química e Textural dos Adsorventes Celulósicos <i>in natura</i> (BIN) e Quimicamente Tratado (BT) e do Carvão Ativado (CA).....	25
4.1.6 Ensaio de Adsorção em Batelada Usando Adsorventes Celulósicos (BIN e BT) e Carvão Ativado Oriundo do Pó Tratado Quimicamente com HCl (CA).....	27
4.2 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA AS SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO FENOL, 2-NITROFENOL E 4-NITROFENOL.....	29
4.2.1 Reagentes e outros materiais.....	29
4.2.2 Processo Fenton.....	29
4.2.3 Processo Fotolítico.....	29
4.2.4 Processo Fotoquímico	30
4.2.5 Processo Eletroquímico.....	30
4.2.6 Análise de Co-Produtos de Degradação por Espectrometrias no Ultravioleta- Visível e de Massa.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CELULÓSICOS (BIN E BT) E DO CARVÃO ATIVADO (CA).....	36
5.1.1 Efeito dos tratamentos químicos (ácido e alcalino) sobre as propriedades adsorventes celulósicos	36
5.1.2 Caracterização Físico-Química e Superficial dos Adsorventes Selecionados	37

5.1.3 Caracterização superficial.....	38
5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	43
5.2.1 Efeito do tempo de contato	43
5.2.2 Efeito da massa de adsorvente na capacidade adsortiva.....	45
5.2.3 Efeito do pH inicial da solução na capacidade adsortiva.....	46
5.2.4 Equilíbrio de adsorção	47
5.2.5 Cinética de adsorção	56
5.2.6 Caracterização final das soluções fenólicas.....	72
5.2.7 Estudos preliminares de recuperação dos adsorbatos (dessorção).....	74
5.3 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA FOTOASSISTIDA, FENTON E ELETROQUÍMICA.....	77
5.3.1 Estudos cinéticos de degradação fotoassistida e Fenton de Fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em meio aquoso	77
5.3.2 Estudos eletroquímicos de degradação de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol em meio aquoso.....	87
5.3.3 Caracterização final das soluções fenólicas e análise dos co-produtos formados	99
5.4 QUADRO GERAL (COMPILAÇÃO DA LITERATURA) PARA DIFERENTES PROCESSOS ADSORTIVOS E DE OXIDAÇÃO AVANÇADA EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS.....	126
6. CONCLUSÕES.....	130
6.1 SOBRE OS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE FENOL, <i>ORTO</i> E <i>PARA-NITROFENÓIS</i> USANDO BAGAÇO CELULÓSICO E CARVÃO ATIVADO	130
6.2 SOBRE OS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL, <i>ORTO</i> E <i>PARA-NITROFENÓIS</i> VIA OXIDAÇÃO AVANÇADA COM PROCESSOS FENTON E FOTOASSISTIDOS.....	131
6.3 SOBRE OS ESTUDOS DE PREPARAÇÃO DOS ANODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS E SUAS APLICAÇÕES NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENOL <i>ORTO</i> E <i>PARA-NITROFENÓIS</i>	132
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
ANEXOS	145

1. INTRODUÇÃO

O fenol e seus derivados são poluentes perigosos à saúde humana e à vida aquática devido a seus elevados efeitos tóxico e carcinogênico, sendo ainda capazes de conferir odores e sabores desagradáveis à água, mesmo quando presentes em baixas concentrações (TOR *et al.*, 2006 e AL-ASHEH *et al.*, 2003).

Compostos fenólicos são lançados no ambiente aquático por indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, têxteis, de refinarias de petróleo, resinas fenólicas, fertilizantes (AHMARUZZAMAN *et al.*, 2005 e POLAT *et al.*, 2006), além de serem utilizados como intermediários na síntese de pesticidas, inseticidas e plásticos (MOHAMED *et al.*, 2006 e SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

A considerada solubilidade dos fenóis em água, aliada à alta reatividade e recalcitrância, tornam o lançamento destes compostos em corpos d'água receptores, um sério problema ambiental (BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.*, 2004).

Dentre os efeitos tóxicos causados pelos fenóis e alguns de seus derivados à saúde humana podem ser citados: vômitos, dificuldade para ingerir, anorexia, danos ao fígado e rim, dor de cabeça, desmaio e distúrbios mentais (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA) e a União Européia (UE) incluíram o fenol e vários clorofenóis e nitrofenóis na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no ambiente aquático. A US EPA determinou que a concentração de fenol para descarga em águas superficiais deve ser inferior a 1,0 mg/L (AL-ASHEH *et al.*, 2003). No que diz respeito à água para abastecimento público, a União Européia admite uma concentração máxima de 0,5µg/L (ERSÖZ *et al.*, 2004 e SATHISHKUMAR *et al.*, 2007). No Brasil este controle é feito pela Resolução do CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, que estabelece 0,5 mg/L como a concentração máxima de fenol a ser lançada por qualquer tipo de efluente.

Tendo em vista o alto potencial tóxico do fenol e de seus derivados ao homem e à vida aquática, torna-se imprescindível o tratamento de esgotos das indústrias que utilizam estes compostos em seus processos químicos, evitando assim que os mesmos cheguem até corpos receptores em concentrações prejudiciais ao meio ambiente.

Dentre os vários métodos para o tratamento de esgotos industriais contendo poluentes orgânicos, destacam-se: os processos físico-químicos (adsorção e troca iônica), a oxidação química (via oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio) e a degradação biológica (aeróbia ou anaeróbia) (POLAT *et al.*, 2006 e SRIVASTAVA *et al.*, 2006), além da incineração

(COMNINELLIS e NERINI, 1995) e de processos eletroquímicos (KÖRBAHTI e TANYOLAÇ, 2003). As técnicas eletroquímicas são ainda mais interessantes por utilizarem como principal reagente o elétron, considerado uma espécie limpa e, portanto, ambientalmente correta (PANIZZA *et al.*, 2000).

Com base neste contexto, este trabalho investiga a aplicação de processos adsorptivos e de oxidação avançada tipo: Fenton, fotolítico, fotoquímico e eletroquímico, na remoção e oxidação do fenol e nitrofenóis (isômeros *orto e para*) em solução aquosa, com vistas à posterior aplicação em efluentes reais.

Em termos de composição esta pesquisa foi realizada em duas etapas. Na primeira parte foram realizados estudos de adsorção em solução aquosa, de fenol e seus derivados *orto e para*-nitrados, sobre pó do bagaço da casca de coco *in natura* (*Cocos nucifera*), pó de bagaço de casca de coco tratado quimicamente com HCl e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado quimicamente. O pó de bagaço de casca de coco é um adsorvente não convencional, de baixo custo e de ocorrência abundante em toda zona litorânea do Estado do Ceará, o que torna viável do ponto de vista econômico, sua utilização como adsorvente alternativo, para o tratamento de esgotos industriais contendo compostos fenólicos. Acrescente-se a isto a possibilidade de redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de toneladas de casca de coco no meio ambiente e em aterros sanitários.

Na segunda parte do trabalho (tratamentos oxidativos), investigou-se a aplicação de processos de tratamento baseado nas reações Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), de oxidação fotolítica (luz UV), de oxidação fotoquímica (UV/ H_2O_2) e de oxidação eletroquímica com anodos dimensionalmente estáveis de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,3; 0,7$), na degradação de compostos fenólicos dissolvidos em solução aquosa.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção e degradação de fenol, 2-nitrofenol (*o*-nitrofenol) e 4-nitrofenol (*p*-nitrofenol) em solução aquosa usando processos de adsorção sobre pó do bagaço da casca de coco e carvão ativado e de oxidação avançada via tratamentos Fenton, fotoassistidos e eletroquímico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver processos de modificação superficial do pó do bagaço da casca de coco (tratamentos ácido e alcalino) para fins de melhoramento da capacidade adsortiva dos compostos fenólicos em estudo.
- Avaliar as propriedades adsortivas de uma matéria-prima celulósica de baixo custo (pó do bagaço da casca de coco) bem como do carvão ativado oriundo desta, na remoção de compostos fenólicos (fenol e *orto* e *para* nitrofenóis) em solução aquosa.
- Realizar estudos de recuperação (dessorção) dos compostos fenólicos após tratamento adsortivo.
- Estudar a degradação dos compostos fenólicos por processos Fenton, fotolítico, fotoquímico e eletroquímico, avaliando o efeito da concentração do agente oxidante (H_2O_2), do agente catalisador (Fe^{2+}) e do potencial de eletrólise, sobre a cinética de oxidação, à temperatura ambiente ($28^\circ C$), das moléculas fenólicas.
- Sintetizar e caracterizar eletrodos de óxidos, tipo anodos dimensionalmente estáveis, para aplicação em processos de oxidação eletrocatalítica do fenol e seus derivados nitrados (*orto* e *para* substituídos).
- Investigar a formação de co-produtos nas soluções fenólicas após aplicação dos processos oxidativos avançados.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 QUALIDADE DO EFLUENTE E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Um dos graves problemas das indústrias químicas é a grande quantidade de efluente produzido, o que requer um elevado investimento para o tratamento e minimização dos efeitos poluidores nos rios e lagos. Em geral, o impacto ambiental provocado pelo descarte de águas efluentes é avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes.

Os contaminantes presentes nos efluentes produzidos podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns deles permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte do efluente aquoso.

Os compostos fenólicos são o centro de interesse de diversas pesquisas científicas em função de suas características fisiológicas, suas propriedades físico-químicas e sua alta capacidade antioxidante e anticarcinogênica (ERSÖZ *et al.*, 2004). Por outro lado, estes compostos também são substâncias tóxicas aos seres humanos e à vida aquática (LU e SORIAL, 2007).

O fenol é altamente tóxico e de difícil degradação biológica, sendo necessário um controle rígido dos níveis de fenol lançados no meio ambiente (SRIVASTAVA *et al.*, 2006). Baixas concentrações de compostos fenólicos provocam sabores e odores desagradáveis à água potável, além de afetar negativamente diferentes processos biológicos (MOHAMED *et al.*, 2006).

Dentre os efeitos tóxicos causados pelos fenóis e alguns de seus derivados à saúde humana podem ser citados: vômitos, dificuldade para ingerir, anorexia, danos ao fígado e rim, dor de cabeça, desmaio e distúrbios mentais (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) limita a concentração de fenol em água potável a 0,001 mg/L (MUKHERJEE *et al.*, 2007). A Resolução do CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece 0,5 mg/L como a concentração máxima de fenol a ser lançada por qualquer tipo de efluente.

Indústrias químicas, petroquímicas, refinarias de óleo, plásticos, couro, farmacêutica, indústrias de pesticidas e aços utilizam compostos fenólicos como matérias-primas (SRIVASTAVA *et al.*, 2006). A Tabela 1 apresenta alguns níveis de fenóis descartados por diferentes esgotos industriais (Polat *et al.*, 2006).

Tabela 1 – Nível de fenol apresentado por alguns esgotos industriais.

Setor	Fenol (mg/L)
Refinarias de petróleo	40-185
Petroquímica	200-1220
Têxtil	100-150
Couro	4,4-5,5
Indústria de ferro	5,6-9,1
Indústria de borracha	3-10
Indústria de papel e polpa	22
Indústria de conservação de madeira	50-953
Produção de resina fenólica	1600
Manufatura de tintas	1,1

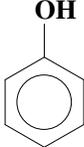
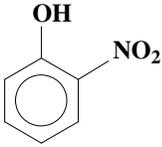
Fonte: Polat *et al.*, 2006.

Os fenóis, em geral, são compostos relativamente ácidos. Quando substituídos podem ser mais ou menos ácidos que o próprio fenol, dependendo da natureza do grupo substituinte (SOLOMONS, 1996). Assim, em função do pH do meio, compostos fenólicos podem ser convertidos a íons fenolatos (AYRANCI e DUMAN, 2005). Por outro lado, a presença do grupo hidroxila característica da estrutura fenólica possibilita a formação de fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, o que confere aos fenóis elevados ponto de ebulição (MORRISON e BOYD, 1990).

O grupo nitro (NO₂) é um poderoso agente desativante do anel aromático (elétrorretirador) com grande poder de atração de elétrons, tanto por indução quanto por ressonância. Os compostos que o possuem são substâncias polares com altos pontos de ebulição, embora pouco solúveis em água. A presença do grupo NO₂ na posição *para* (*p*) aumenta a acidez do fenol em aproximadamente 600 vezes, principalmente em função da estabilização gerada tanto por ressonância como por efeito indutivo (ALLINGER *et al.*, 1978).

Na Tabela 2 estão apresentadas algumas propriedades físicas do fenol, *o*-nitrofenol (2-nitrofenol) e *p*-nitrofenol (4-nitrofenol).

Tabela 2 – Propriedades físicas dos compostos fenólicos em estudo.

PARÂMETROS	COMPOSTOS		
	Fenol	<i>o</i> -nitrofenol	<i>p</i> -nitrofenol
Fórmula ^(a)	C ₆ H ₅ OH	<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH
Estrutura ^(a)			
Massa Molecular (g/mol) ^(a)	94	139	139
Ponto de Fusão (°C) ^(a)	43	45	114
Volatilidade em vapor de água	Não volátil	volátil	Não volátil
Ponto de Ebulição (°C)	182	217	Decompõe-se
Solubilidade (g/100g H ₂ O) ^(a)	9,3	0,2	1,7
K _a ^(a)	1,1 x 10 ⁻¹⁰	600 x 10 ⁻¹⁰	650 x 10 ⁻¹⁰
pK _a ^(a)	9,98	7,23	7,15
Potencial Crítico de Oxidação ^(b)	1,089	1,434	1,433
Diâmetro Crítico (Å) ^(b)	5,76x4,17	5,76x5,76	6,84x4,17

Fonte: ^(a)SOLOMONS, 1996. ^(b)LU e SORIAL, 2007.

Na Figura 1 estão apresentados os arranjos das ligações de hidrogênio para a molécula de *p*-nitrofenol.

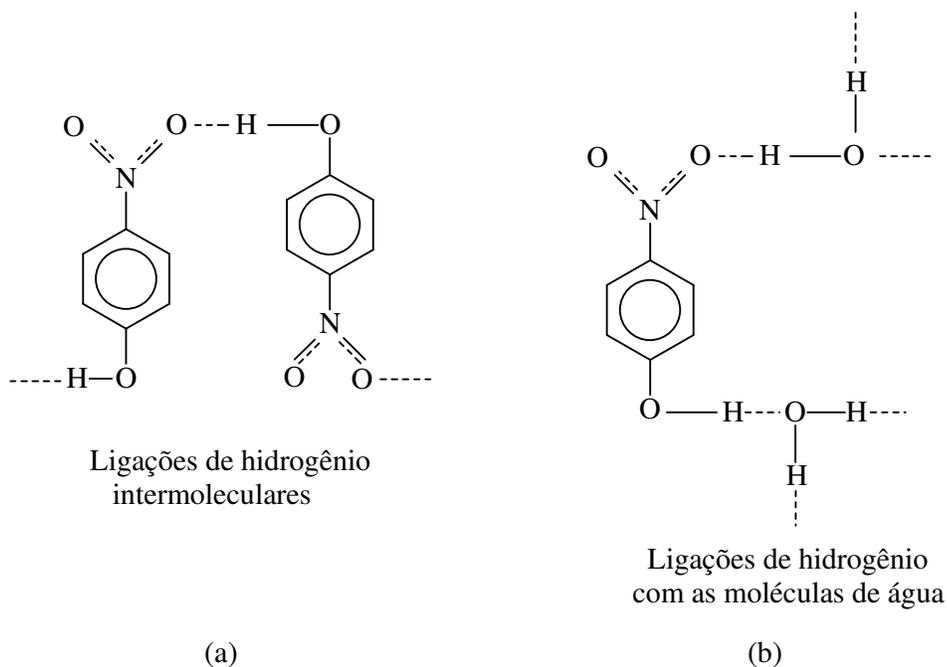
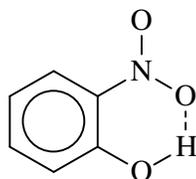


Figura 1 - Ligações de hidrogênio para o *p*-nitrofenol. a) Ligação de hidrogênio intermoleculares, e b) Ligação de hidrogênio com a água.

A formação de ligações de hidrogênio intermoleculares impede a evaporação das moléculas *para*-substituídas e aumenta a solubilidade das mesmas em água. No caso da molécula *orto*substituída, os grupos $-NO_2$ e $-OH$ se encontram a uma distância apropriada para a formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular (Figura 2), a qual toma o lugar das ligações de hidrogênio intermoleculares com a água (MORRINSON e BOYD, 1990).



Ligações de hidrogênio
intramoleculares

Figura 2 - Ligação de hidrogênio intramolecular para o *orto*-nitrofenol.

3.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO

3.2.1 Adsorção

Uma das alternativas atuais para a recuperação de produtos de alto valor agregado em escala industrial é a utilização do processo de adsorção, seguido de lavagem e recuperação. A adsorção é o fenômeno no qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície (geralmente sólida), sem passar por uma reação química (RUTHVEN *et al.*, 1984 e COONEY *et al.*, 1999).

De modo geral, a adsorção parece ocorrer como resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. O tempo de residência da molécula sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças (CAVALCANTE Jr., 1998).

Segundo Lu e Sorial, (2007) a adsorção é uma manifestação de complicadas interações entre três componentes: o adsorvente, o adsorbato e o solvente. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato é governada por uma força física que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorbato e o solvente também pode interferir nesse processo. Carvões ativados são essencialmente de natureza hidrofóbica, mostrando uma forte afinidade com as moléculas orgânicas que apresentam solubilidade limitada em água, como é o caso dos fenóis.

O processo de adsorção é um dos mais efetivos no tratamento de esgotos industriais, sendo empregado na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005). De forma prática é influenciado por fatores como: natureza do adsorvente, adsorbato e condições de adsorção. As características do adsorvente incluem: área superficial, distribuição do tamanho de poros, conteúdo de cinzas, densidade, hidrofobicidade e tipos de grupos funcionais na superfície. A natureza do adsorbato depende de sua polaridade, hidrofobicidade, solubilidade, tamanho da molécula e características de acidez e basicidade. As condições de adsorção, por sua vez, incluem: temperatura, pH, polaridade do solvente, velocidade de agitação e presença de outras espécies competindo pelos sítios ativos de adsorção (SALAME e BANDOSZ, 2003).

Os adsorventes de uso mais comum para aplicações industriais são o carvão ativo, as aluminas, argilas, resinas orgânicas, sílicas naturais e zeólitas (COONEY *et al.*, 1999).

Os carvões ativados são os adsorventes mais comumente utilizados para purificação de água e gás, possuindo uma superfície heterogênea, tanto do ponto de vista da porosidade como das características químicas (SALAME e BANDOSZ, 2003).

A superfície dos carvões ativados (Figura 3) apresenta grupos funcionais, tais como: carboxilas, lactonas, cetonas, fenóis, hidroquinonas, anidridos e éteres, os quais influenciam diretamente a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamento térmico apropriado ou ativação química. Os grupos funcionais são comumente caracterizados por métodos de titulação, espectroscopia foto-eletrônica de raios-X (XPS) e espectroscopia no infravermelho (JUNG *et al.*, 2001 e LÁSZLÓ, 2005).

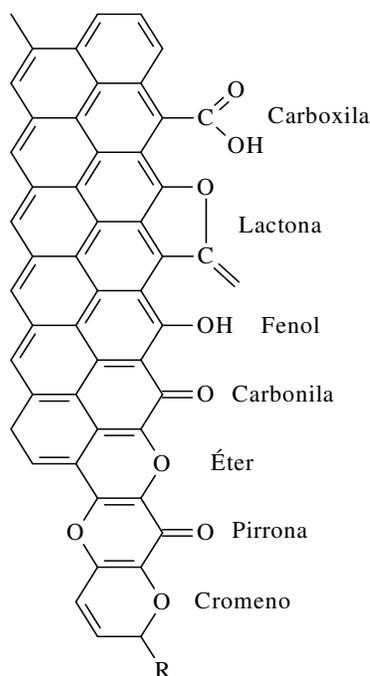


Figura 3 – Grupos funcionais comumente encontrados na superfície dos carvões.

Para compostos fenólicos, a existência de grupos retiradores de elétrons como o Cl e NO₂ favorecem a adsorção em carvão ativado, enquanto a existência de substituintes doadores de elétrons como CH₃ e NH₂ dificultam o processo adsorptivo (LU e SORIAL, 2007).

Segundo Villacañas *et al.*, (2006) o fenômeno de adsorção para compostos aromáticos simples por carvões ativados é governado por dois tipos de interações: dispersiva e eletrostática. A primeira é produzida por interações entre elétrons π deslocalizados no plano basal do carvão e o anel aromático das moléculas adsorvidas. A segunda é produzida por grupos carregados na superfície do carvão e íons dissociados das moléculas em solução.

Mattson *et al.*, (1969) *apud* Franz *et al.*, (2000) sugeriram que os compostos aromáticos são adsorvidos sobre carvões ativados mediante interações de grupos de oxigênio superficiais, comumente grupos carboxílicos, com o anel benzênico do composto aromático, onde o grupo carboxílico atua como doador e o anel aromático atua como receptor de elétrons.

Outro mecanismo de adsorção proposto para os compostos fenólicos em carvão ativado é a formação de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila da molécula de fenol e sítios de oxigênio da superfície do adsorvente. A diferença de polaridade relativamente pequena entre as moléculas de fenol e de água, adicionadas às interações laterais do anel benzênico das moléculas de fenol adsorvidas, tornam estas ligações mais favoráveis que as ligações de hidrogênio das moléculas de água com os mesmos sítios de oxigênio (POLAT *et al.*, 2006).

3.2.1.1 Os adsorventes celulósicos

Nos últimos anos tem crescido o interesse pela utilização de materiais de baixo custo para remoção de metais e poluentes orgânicos de soluções aquosas (AL-ASHEH *et al.*, 2003). Adsorventes de baixo custo como bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, cascas de arroz, turfa e outros resíduos celulósicos têm sido aplicados em diferentes processos adsorptivos (GUPTA *et al.*, 2002 e RODRIGUES *et al.*, 2006).

De forma geral, os materiais celulósicos não são empregados em sua forma *in natura*. Pesquisadores como Haydar *et al.*, (2003), Arenilas *et al.*, (2005), Sathishkumar *et al.*, (2006) e Mukherjee *et al.*, (2007), entre outros, fizeram uso de diferentes matérias-primas vegetais para obtenção de carvões ativados em processos adsorptivos para remoção de poluentes orgânicos. Na mesma linha, Rodrigues *et al.*, (2006) e Sousa *et al.*, (2007) utilizaram resíduos celulósicos *in natura* para remoção de metais pesados.

Em geral, as fibras naturais apresentam excelentes propriedades mecânicas e são biodegradáveis, constituindo-se em uma fonte renovável e de baixo custo em relação às fibras sintéticas. Dentre as principais fibras naturais vegetais merece destaque o sisal, a juta e o coco da praia. Em particular, a fibra de coco é um material grosseiro, de cor avermelhada, composta basicamente de frações celulósicas representadas pela celulose (43%), lignina (45%) e hemicelulose (4,9%). O alto teor de lignina confere maior durabilidade à fibra de coco, quando comparada a outras fibras naturais (SANTIAGO e SELVAM, 2007).

As estruturas da celulose e da lignina estão apresentadas na Figura 4.

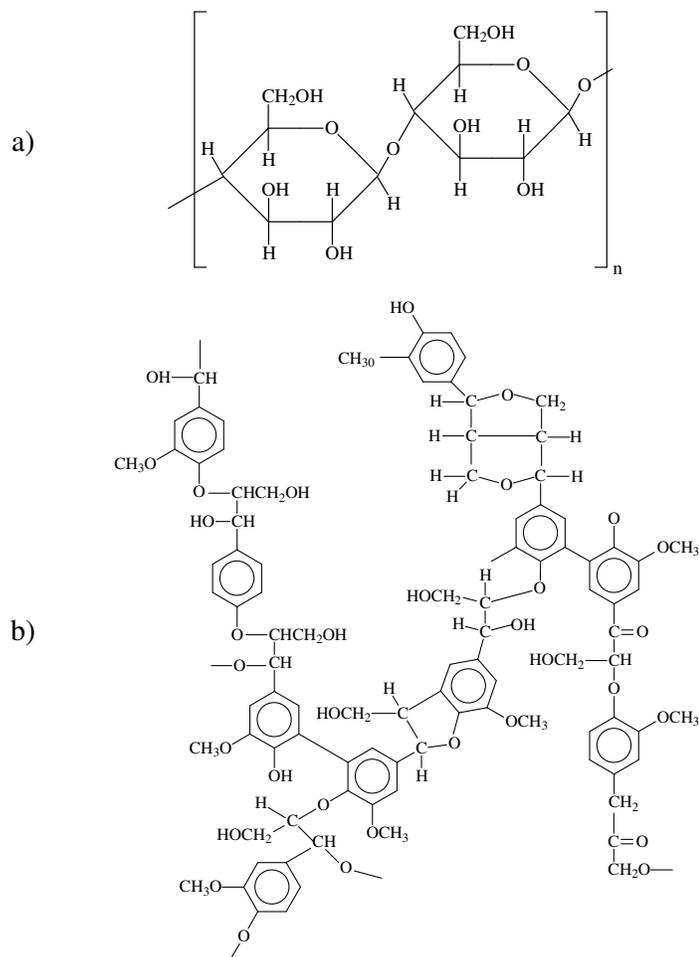


Figura 4 – Estrutura das frações celulósicas: a) celulose e b) lignina.

As fibras de casca de coco são aplicadas em diversos ramos tecnológicos. O material é extraído em comprimentos variados e vem sendo utilizado na fabricação de vestuários, tapetes, sacarias, almofadas, colchões, escovas, pincéis, cordas marítimas, etc. Entretanto, o que vem despertando maior interesse é a utilização como estofamento para bancos de automóveis e caminhões, já que neste caso se permite uma maior circulação de ar, dando maior conforto ao usuário (VALE *et al.*, 2004).

Estudos para aplicação de cascas de coco verde como suporte para formação de biofilmes microbianos também são descritos na literatura (BEZERRA *et al.*, 2008). Outra aplicação relacionada à fibra de casca de coco é o uso como substrato para produção de mudas (CARRIJÓ *et al.*, 2002). O coco verde explorado como matéria-prima adsorvente é encontrado com abundância no território brasileiro, principalmente nas regiões nordeste e sudeste (BEZERRA *et al.*, 2008).

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) pertence à família *Palmae*, uma das mais importantes da classe *Monocotyledoneae*. O fruto é botanicamente uma drupa, formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso. No interior do fruto há uma camada fina, muito dura, marrom, denominada endocarpo. Abaixo do endocarpo, recobrimo o albúmen sólido (castanha) encontra-se uma membrana de coloração marrom, chamada tegumento. O albúmen sólido é uma camada carnosa, branca, muito oleosa, que forma uma grande cavidade onde se encontra a “água” do coco ou albúmen líquido (VALE *et al.*, 2004).

3.2.2 Processos de Oxidação Avançada (POA's)

A degradação e mineralização de fenol e nitrofenóis pelos métodos biológicos tradicionais é extremamente difícil, uma vez que as mesmas possuem elevada estabilidade e solubilidade em água. Assim, os processos de oxidação química, que destroem estas moléculas sem a necessidade de pré-tratamentos ou extração, surgem como uma opção viável aos métodos de tratamentos convencionais (KAVITHA e PALANIVELU, 2005).

Os processos oxidativos avançados (POA's) se baseiam na geração de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) livres, em quantidade suficiente para oxidar a matéria orgânica presente em um dado efluente. Os radicais hidroxilos são muito reativos e fortes agentes oxidantes ($E^\circ = 2,8\text{V}$), podendo levar poluentes refratários à completa mineralização (POULOPOULOS *et al.*, 2006, NOGUEIRA, *et al.*, 2007, BRILLAS *et al.*, 1998).

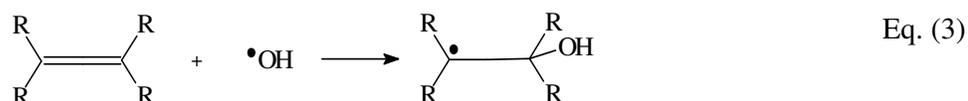
A fonte mais comum dos radicais $\cdot\text{OH}$ é o peróxido de hidrogênio, o qual se decompõe cataliticamente na presença de metais, de óxidos semicondutores ou sob irradiação com luz ultravioleta (UV) (DANESHVAR *et al.*, 2007). Outra forma comum de produção destes radicais é através do processo de eletrólise da água (BRILLAS *et al.*, 1998).

As reações de radicais hidroxilas com substratos orgânicos ocorrem geralmente por uma das três formas (DANESHVAR *et al.*, 2007, NOGUEIRA, *et al.*, 2007):

- 1- Abstração de hidrogênio: ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos. Os radicais hidroxilos oxidam os compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (equação 1). Em seguida, ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxidos (equação 2), os quais iniciam reações em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais orgânicos.



2 - Adição eletrofílica: ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. A adição eletrofílica de radical hidroxilo a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos (equação 3).



3 - Transferência eletrônica: ocorre quando a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (equação 4).



Entre os diferentes processos oxidativos avançados pode-se citar os que envolvem a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), o processo de fotólise direta (somente com radiação UV) e o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 , os quais, em geral, são de menores custos operacionais, de mais fácil aplicação e apresentam boa eficiência reacional.

3.2.2.1 Oxidação Fenton

A aplicação da reação Fenton no tratamento de efluentes é atrativa, em princípio, devido ao fato de que o ferro é um elemento largamente disponível e não tóxico e, o peróxido de hidrogênio ser um reagente de fácil manuseio. No processo Fenton, o peróxido de hidrogênio decompõe-se cataliticamente na presença de íons Fe^{2+} dando origem a radicais hidroxilos (ZAZO *et al.*, 2006).

Uma vantagem do processo Fenton em relação a outras técnicas de oxidação envolve o fato de se requerer instalações relativamente simples e operação em condições relativamente brandas (pressão atmosférica e temperatura ambiente).

Adicionalmente, o tratamento mostra alguns inconvenientes advindos do alto consumo de oxidante (peróxido de hidrogênio) e a necessidade de remoção das espécies de ferro depois da reação, o que requer etapas extras de separação, aumentando o custo global do processo (ZAZO *et al.*, 2006).

O processo Fenton clássico utiliza reações do íon ferro (II) com peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxilos, que são usados para oxidação ou degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em esgotos (BREMNER *et al.*, 2006). Em condições ácidas e na presença de excesso de íon Fe^{2+} , o peróxido de hidrogênio reage conforme apresentado na equação 5 (KAVITHA e PALANIVELU, 2005).



O íon Fe^{3+} gerado também pode reagir com peróxido, radical hidroxilo ($\text{HO}_2\bullet$) ou radical decomposto ($\text{R}\bullet$), conforme apresentado nas equações 6, 7 e 8:



3.2.2.2 Oxidação fotolítica

A fotólise direta (equação 9), por sua vez, promove as reações de oxidação/redução quando a energia eletromagnética fornecida é equivalente à necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado. As reações fotolíticas podem ser induzidas diretamente, se os compostos absorventes forem espécies a serem degradadas, ou indiretamente, se os compostos absorventes estiverem disponíveis para transferir a energia de um fóton para as espécies a serem remediadas (YOUNG e JORDAN, 1995). Comumente, neste processo, a cinética reacional ocorre sob taxas lentas de degradação.



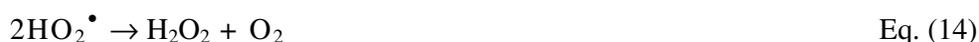
3.2.2.3 Oxidação fotoquímica

O mecanismo de degradação que utiliza o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 (processo fotoquímico) se baseia na geração de radicais hidroxilos a partir da irradiação do oxidante (H_2O_2) com luz ultravioleta (UV) (POULOPOULOS *et al.*, 2006).

A principal reação química para o processo oxidativo fotoquímico está representada na equação 10 a seguir (KAVITHA *et al.*, 2005 e KUŠIĆ *et al.*, 2006).



Outras reações secundárias podem ocorrer entre os radicais livres e o peróxido de hidrogênio, conforme apresentadas nas equações 11 a 15 a seguir (HUANG e SHU, 1995).



3.2.2.4 Oxidação eletroquímica

Métodos eletroquímicos vêm sendo estudados como alternativa para a degradação de poluentes orgânicos, principalmente porque neste caso a reação produzida é capaz de levar à completa mineralização das moléculas recalcitrantes, reduzindo a carga orgânica tóxica lançada no meio ambiente (CAÑIZARES *et al.*, 2004). Segundo CANIZARES *et al.*, (2009), pelo fato de também fazer uso de radicais hidroxilos, a técnica eletroquímica pode ser classificada como um processo oxidativo avançado.

A oxidação eletroquímica tem despertado bastante interesse devido sua versatilidade no tratamento de líquidos, gases e alguns sólidos, além de se tratar de uma técnica ambientalmente correta, uma vez que utiliza como principal reagente o elétron, considerado um reagente limpo (PANIZZA *et al.*, 2000, TORRES *et al.*, 2003).

Na técnica eletroquímica a destruição da espécie poluente pode se dar de forma direta, onde a oxidação é feita na superfície do anodo, ou de forma indireta, baseada na liberação de reagentes químicos capazes de converter as espécies poluentes em compostos menos prejudiciais (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002, ZAGGOUT e GHALWA, 2008).

Na oxidação eletroquímica direta, a reação dos substratos orgânicos é iniciada pelos radicais hidroxilos, os quais são gerados eletroquimicamente na superfície dos anodos dimensionalmente estáveis – ADE's (JEDRAL *et al.*, 1999). Mecanicamente são

produzidos radicais hidroxilos, via oxidação eletroquímica da água, conforme a equação 16 (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993):



O processo de oxidação final ocorre via transferência do átomo de oxigênio da água na fase solvente para o produto de oxidação, conforme apresentado na equação 17 (PELEGRINO *et al.*, 2002a, LANZA E BERTAZZOLI, 2002).



Onde: R é o reagente orgânico e RO_x é o produto de oxidação.

O mecanismo de transferência do oxigênio ocorre via radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) adsorvido na superfície do eletrodo, como uma consequência do passo intermediário de descarga da água.

De forma detalhada, a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (R) por ADE's é descrita na literatura de acordo as reações apresentadas nas equações 18 a 23 (ALVES *et al.*, 2004, PELEGRINO *et al.*, 2002a):

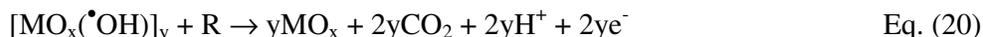
Inicialmente ocorre a descarga da água com formação e adsorção do radical hidroxilo na superfície do eletrodo.



Em um primeiro caminho reacional, espécies de MO_{x+1} são formados a partir dos radicais hidroxilos presentes nos sítios ativos da camada de óxido.



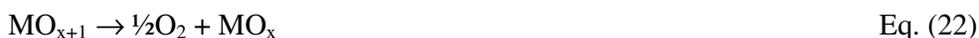
Na presença de matéria orgânica (R) pode ocorrer oxidação completa conforme a equação 20:



Ou oxidação seletiva:



A espécie MO_{x+1} é também responsável pela evolução de O_2 , processo competitivo que ocorre em paralelo à degradação da matéria orgânica (equações 22 e 23):



No que diz respeito às fases eletrolíticas empregadas, eletrodos de óxidos vêm tendo aplicação promissora em diferentes ramos da indústria eletroquímica como na galvanoplastia, na síntese orgânica, e na própria oxidação electrocatalítica de compostos orgânicos (KRISTÓF *et al.*, 1993, COMNINELLIS e PULGARIN, 1993, COMNINELLIS e NERINI, 1995).

A eficiência dos processos eletroquímicos na oxidação de compostos orgânicos depende da natureza química e superficial do eletrodo utilizado e das condições de potencial/corrente aplicadas (ZAGGOUT *et al.*, 2008).

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente fez surgir estudos importantes para o desenvolvimento de materiais a serem usados como anodos na degradação eletroquímica de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Eletrodos de óxidos metálicos são estudados como anodos em diversas aplicações tecnológicas. Estes eletrodos apresentam longo tempo de vida e não necessariamente sofrem o fenômeno de envenenamento, associado aos materiais eletródicos tradicionais, como a platina (MALPASS *et al.*, 2007).

Os anodos dimensionalmente estáveis (ADE's), geralmente consistem em um suporte metálico, normalmente Ti, coberto por um filme de óxidos, especialmente misturas de RuO_2 ou IrO_2 como componentes ativos, e dopantes como: TiO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 e PbO_2 (CORREA-LOZANO *et al.*, 1996 e BOODTS e TRASATTI, 1990).

A adição de materiais relativamente mais baratos, como SnO_2 é comumente utilizada, por melhorar o desempenho dos ADE's, aumentando a estabilidade dos mesmos, sob condições anódicas e ácidas. Em geral, o óxido de SnO_2 reduz menos atividade catalítica do RuO_2 que o óxido de TiO_2 (FORTI *et al.*, 2001, MURAKAMI *et al.*, 1994).

Na literatura são relatados diferentes procedimentos de preparação de eletrodos revestidos por óxidos condutores (MURAKAMI *et al.*, 1994, PELEGRINO *et al.*, 2002b, BOODTS e TRASATTI, 1990). O método mais usual baseia-se na decomposição térmica de precursores apropriados, sobre a superfície de um substrato metálico, que deve ser resistente a elevadas temperaturas.

Outra forma de obtenção de óxidos metálicos é atribuída ao método sol-gel, o qual envolve a decomposição de ésteres de ácido silícico na presença de água, ao mesmo tempo em que álcool e ácido silícico são regenerados.

As técnicas de preparação dos eletrodos atualmente em uso objetivam obter a melhor combinação possível dos requisitos reacionais e superficiais descritos a seguir (TRASATTI, 1984):

- Elevada área superficial e condutividade elétrica;
- Excelentes propriedades eletrocatalíticas;
- Elevada estabilidade química e mecânica;
- Alta seletividade; disponibilidade e baixo custo;
- Não ser poluente.

3.3 ESTADO DA ARTE PARA O TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS FENÓLICAS POR ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA

3.3.1 Tratamentos Adsorptivos

Ayranci e Duman (2005) investigaram a adsorção de fenol, hidroquinona, m-cresol e p-nitrofenol em água, meio ácido e meio básico. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção é significativamente menor em meio alcalino (NaOH 0,1M). A ordem decrescente encontrada para a capacidade adsorptiva ($q_{máx}$) dos compostos fenólicos foi: m-cresol > p-nitrofenol > p-cresol > hidroquinona > fenol. Os valores de $q_{máx}$ encontrados para o fenol e o 4-nitrofenol foram de 1,84 e 2,10 mmol/g, respectivamente.

Lu e Sorial (2007) estudaram a adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado granular e em fibras de carvão ativado sob condições óxicas e anóxicas, utilizando concentrações iniciais de adsorbato de 200 e 1000 mg/L e, concentração de adsorvente de aproximadamente 0,2 mg/L. Os autores observaram que o oxigênio não influenciou no processo adsorptivo para as moléculas de 2 e 4-nitrofenol. Sobre condições anóxicas foi encontrada a seguinte ordem de capacidade de adsorção para os compostos: nitrofenóis > clorofenol > fenóis alquilados. As capacidades de adsorção variaram entre 19,3 e 27 mmol/g.

Tor *et al.*, (2006) avaliaram a adsorção do fenol em solução aquosa usando como adsorvente barro vermelho. Segundo estes autores, o fenol é menos adsorvido em valores de pH acima de 8, devido à ocorrência de forças repulsivas entre o íon fenolato e cargas negativas da superfície do adsorvente. Os dados experimentais foram interpretados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo este último o que melhor ajustou os dados experimentais. Os resultados a partir do modelo de Langmuir indicaram um $q_{máx}$ de 4,12 mg/L, enquanto para o modelo de Freundlich o parâmetro de heterogeneidade (n) foi de 2,43.

Ahmaruzzaman e Sharma (2005) estudaram a remoção de fenol, p-clorofenol e p-nitrofenol utilizando carvões de adsorventes de baixo custo. A ordem de capacidade de adsorção encontrada foi: fenol < p-clorofenol < p-nitrofenol. Segundo os autores, esta ordem está relacionada com as propriedades elétron-retiradoras dos substituintes no fenol, que podem desativar o anel benzênico e favorecer a formação de complexos doador-receptor de elétrons entre a estrutura aromática anel e grupos superficiais oxigenados do adsorvente. Os autores verificaram ainda que a capacidade de adsorção aumenta após tratamento com ácido fosfórico, e que a adsorção segue uma cinética de primeira ordem. Dentre os modelos matemáticos aplicados, o de Readlich-Peterson foi o que melhor ajustou os dados experimentais.

Polat *et al.*, (2006) avaliaram a aplicação de amostras de lignita bruta para remoção de fenol em meio aquoso. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção aumentou significativamente com o aumento da concentração inicial, atingindo um valor máximo de 10 mg/L. A capacidade de adsorção diminuiu levemente com o aumento da temperatura de 298 para 313 K.

Srivastava *et al.*, (2006) investigaram a adsorção de fenol em cinzas de bagaço, em carvão ativado comercial e em carvão ativo produzido em laboratório. Condições ótimas para adsorção foram atingidas em pH de 6,5; dosagem de adsorvente de 10 g/L de solução e tempo de equilíbrio de aproximadamente 5 h. A adsorção de fenol em todos os adsorventes seguiu cinética de pseudo-segunda ordem. Entre os modelos testados, a isoterma de Redlich-Peterson foi a que melhor representou os dados de adsorção do fenol em todos os adsorventes.

Mohamed *et al.*, (2006) estudaram a adsorção de fenol em carvão ativado, preparado a partir de serragem de acácia ativada quimicamente com ácido sulfúrico. Os autores verificaram a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão pela técnica de espectroscopia de infravermelho e por volumetria ácido-base segundo o método de Boehm. Os dados de equilíbrio se ajustaram bem à isoterma de Langmuir e a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da concentração de grupos ácidos na superfície do carvão.

3.3.2 Tratamentos Oxidativos Avançados

Kušić *et al.*, (2006) estudaram os parâmetros para otimização da degradação de fenol e outros poluentes orgânicos presentes em esgotos, via processo Fenton, com e sem a aplicação de radiação ultravioleta. Em ambos os tratamentos obtiveram-se completa remoção de fenol. Por outro lado, a remoção de carbono orgânico total variou entre 44,7 e 60,2% para o processo Fenton sem luz, enquanto que no processo foto-Fenton os valores alcançados variaram entre 2,4 e 15,2%.

Daneshvar *et al.*, (2007) avaliaram a degradação fotooxidativa do 4-nitrofenol utilizando o processo UV/H₂O₂ para os efeitos da dosagem de H₂O₂, concentração inicial de 4-nitrofenol e intensidade da radiação UV aplicada. A degradação foi completada em 13 minutos e seguiu uma cinética de primeira ordem. A eficiência de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial de H₂O₂ e da intensidade de luz e decresceu com o aumento da concentração inicial de 4-nitrofenol.

Poupopoulos *et al.*, (2006) investigaram a purificação de soluções fenólicas (0,60 - 0,65 mM) usando radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (0,005 e 0,073 M). Apesar da fotólise direta e da oxidação com peróxido de hidrogênio não se mostrarem significantes, a combinação do peróxido com a radiação foi extremamente efetiva na degradação do fenol. Entretanto, a quantidade de matéria orgânica, representada pela demanda química de oxigênio (DQO) não foi inteiramente eliminada, mostrando a resistência dos produtos intermediários formados por foto-oxidação.

Zazo *et al.*, (2006) estudaram a oxidação catalítica de fenol com peróxido de hidrogênio usando ferro suportado sobre carvão ativo. Completa mineralização do fenol e dos intermediários aromáticos foi atingida à temperatura de 50°C e pH = 3,0. O carbono orgânico total foi reduzido em aproximadamente 85%. A oxidação de fenol levou à formação de intermediários tóxicos (catecol, hidroquinona, *p*-benzoquinona) que se degradaram sucessivamente dando origem a ácidos orgânicos de cadeia curta (ácidos maleico, oxálico, fórmico, acético e fumárico).

Kavitha e Palanivelu (2005) investigaram a degradação de 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol e 2,4,6-trinitrofenol por processos Fenton e Fenton foto-assistido. No processo Fenton, a máxima mineralização atingida para as espécies mononitradas foi de 32%, enquanto que nos processos fotoassistidos mais de 92% dos nitrofenóis foram mineralizados. Quanto aos produtos intermediários, na reação Fenton, ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia curta, como ácido oxálico e ácido acético, foram produzidos durante o processo de degradação. Já para o processo foto-Fenton quase nenhum intermediário foi encontrado. Em geral, a degradação dos nitrofenóis obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem e a eficiência de tratamento seguiu a ordem: trinitrofenol < dinitrofenol < mononitrofenóis.

Li *et al.*, (2005) avaliaram a degradação eletroquímica de fenol sobre anodos de Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ e Pt. O fenol foi facilmente degradado sobre Ti/SnO₂-Sb, mas nos anodos Ti/RuO₂ e Pt a degradação foi muito lenta. Intermediários incluindo *p*-benzoquinona e ácidos orgânicos foram formados e oxidados rapidamente na célula do anodo de Ti/SnO₂-Sb. Nas células dos eletrodos de Ti/RuO₂ e Pt, intermediários refratários foram formados e acumulados. Segundo os autores, as propriedades anódicas não somente afetam a cinética reacional como determinam as etapas da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos. Tratamentos superficiais com produção de revestimentos de SnO₂-Sb, com aparente função catalítica, favoreceram a rápida oxidação de compostos orgânicos, provavelmente conduzidas por radicais hidroxilos gerados a partir da eletrólise da água.

Xuhui *et al.*, (2008) investigaram a mineralização do fenol por oxidação eletroquímica aerada combinada com íons férricos e radiação ultravioleta. Os resultados mostram que o processo Fenton catódico pode ocorrer usando uma liga Ti-0,3Mo-0,8Ni como catodo em solução contendo íons férrico e ferroso. Em superfície catódica, o processo Fenton para remoção de fenol e de carbono orgânico total é mais rápido. A radiação UV aumenta a taxa de remoção de fenol e de carbono orgânico total, mas este efeito varia de acordo com a natureza das soluções empregadas. A remoção máxima de fenol, em torno de 81,3%, foi alcançada pelo sistema de eletrólise sob radiação ultravioleta, em solução contendo 50 mg/L de Fe^{3+} .

Borrás *et al.*, (2004) estudaram a degradação anódica de *p*-clorofenol e *p*-nitrofenol em eletrodos de Bi-PbO₂. A eletrólise a potencial constante foi acompanhada pela técnica de espectrometria no infravermelho. Segundo os autores, a fração de compostos orgânicos oxidados a CO₂ é função da carga que passa na interface eletrodo/solução. Comparando as quantidades de intermediários produzidos durante a oxidação de ambos os fenóis, revelou-se que as etapas reacionais são fortemente dependentes das interações dos compostos de partida e intermediários com a superfície do eletrodo. Os estudos mostram que as taxas de mineralização do *p*-clorofenol e do *p*-nitrofenol são semelhantes, apesar de suas diferentes interações com a superfície do eletrodo.

Yuan *et al.*, (2006) avaliaram a degradação de vários nitrofenóis pelos métodos de redução catódica e pelo processo elétron-Fenton. O comportamento eletroquímico do 4-nitrofenol (4-NF) usado como molécula modelo foi analisado por voltametria cíclica sobre catodo de grafite e anodo de platina. Os autores verificaram que a degradação do 4-NF é mais rápida na célula catódica que na célula anódica, sendo significativamente aumentada pela condição de aeração e concentração de íons Fe^{2+} . A ordem de degradação de nitrofenóis é relativamente mais rápida no processo elétron-Fenton que na redução catódica. A sequência de degradação obtida foi: 2,4-DNF > 2-NF > 4-NF > 3-NF >> fenol. Remoções superiores a 98% de 4-NF e 13% de carbono orgânico total foram atingidas em ambos os processos. Testes de biodegradabilidade mostraram que o processo elétron-Fenton elimina a toxicidade para o 4-NF.

Zaggout e Ghalwa (2008) examinaram a remoção de *o*-nitrofenol em solução aquosa por oxidação eletroquímica utilizando eletrodo obtido por eletrodeposição de óxido de chumbo em substrato de titânio. Sobre condições ótimas de operação: densidade de corrente = 40 mAcm⁻², pH = 2,47, tempo de eletrólise = 60 min, eletrólito contendo 4 g/L de NaCl e temperatura de 30°C os autores conseguiram completa remoção do composto fenólico e da DQO do meio.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM MEIO AQUOSO DAS MOLÉCULAS FENÓLICAS SOBRE OS ADSORVENTES: PÓ DO BAGAÇO DA CASCA DE COCO *IN NATURA*, PÓ DE BAGAÇO DA CASCA DE COCO TRATADO QUIMICAMENTE E CARVÃO ATIVADO ORIUNDO DO PÓ DO BAGAÇO TRATADO QUIMICAMENTE.

4.1.1 Reagentes

As soluções fenólicas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico fornecidos pela ACROS ORGANICS, os quais foram usados sem qualquer processo de purificação prévia. Água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) foi obtida de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA. Ácidos nítrico, sulfúrico, clorídrico, fosfórico, acético, hidróxido de sódio, acetato de sódio e dodecilsulfato de sódio (surfactante), todos em grau analítico, foram todos fornecidos pela empresa VETEC.

4.1.2 Preparação dos Adsorventes Celulósicos

Cascas de coco verde (*Cocos nucifera*) recolhidas na orla marítima da cidade de Fortaleza foram levadas para as instalações da EMBRAPA Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CE) onde passaram por três etapas de beneficiamento para obtenção do pó e da fibra da casca de coco verde (ROSA *et al.*, 2004).

Na primeira etapa (trituração), a casca de coco é cortada e triturada por um rolo de facas fixas. Na segunda etapa (prensagem) ocorre extração da umidade, cerca de 85%, via compressão mecânica. Na terceira etapa (seleção) são separadas as fibras do pó em uma máquina selecionadora, equipada com um rolo de facas fixas e uma chapa perfurada. O material é turbilhonado ao longo do eixo da máquina, o que faz com que o pó caia pela chapa perfurada e a fibra saia no fim do percurso. No final do processamento, obtém-se um rendimento de 15% de pó e 7,5% de fibra, em relação à matéria-prima.

O pó bruto (Figura 5a) fornecido pela EMBRAPA/CE foi inicialmente lavado com água, seco ao sol e peneirado. A fração retida após peneiramento e correspondente à faixa granulométrica entre 32-60 mesh (0,500-0,250 mm) (Figura 5b) foi designada de pó do bagaço da casca de coco *in natura* (BIN).



Figura 5 – Pó do bagaço bruto da casca de coco *in natura* sem tratamento superficial (a) e pó do bagaço da casca de coco *in natura* obtido após lavagem, secagem e separação das fibras (b).

4.1.3 Tratamento Químico do Pó do Bagaço Celulósico: Seleção do Agente Modificador

O pó do bagaço da casca de coco *in natura* foi tratado com soluções de HNO_3 , HCl , H_3PO_4 e NaOH (para modificação/ativação da superfície celulósica) utilizando-se concentrações de 0,1 e 1,0 M destes agentes químicos. Em um ensaio típico, 2,0 g de pó de bagaço foram deixadas em contato com 50 mL da solução modificadora, sob agitação constante (120 rpm), durante intervalos de 3, 6, 12 e 24 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas a vácuo, lavadas com 100 mL de água destilada, 70 mL de solução tampão (acetato de sódio/ácido acético- pH 5,0) e deixadas para secar ao sol.

Experimentalmente, foram investigadas as influências da natureza e concentração do agente químico modificador e do tempo de tratamento (ácido ou alcalino) sobre as características superficiais ácidas e texturais do material tratado quimicamente. A fração obtida após peneiramento e correspondente à faixa granulométrica entre 32-60 mesh (0,500-0,250 mm) (Figura 6) foi designada genericamente de pó do bagaço da casca de coco tratado quimicamente (BT).



Figura 6 - Pó do bagaço da casca de coco após tratamento com HCl 1,0 M (BT).

4.1.4 Preparação do Carvão Ativado

Para esta etapa do trabalho deve ser considerado que os resultados de remoção percentual dos compostos fenólicos usando pó de bagaço após tratamento ácido se mostraram ligeiramente superiores aos obtidos para o pó do bagaço *in natura* (diferenças de aproximadamente 5% para todos os compostos) e significativamente maiores aos verificados para o pó do bagaço tratado com álcali (diferenças superiores a 20% no caso do fenol e cerca de 40% para os nitrofenóis). Assim, o pó do bagaço obtido do tratamento com HCl 1,0 M (designado de BT) foi escolhido para obtenção do adsorvente tipo carvão ativado.

Experimentalmente, 2,0 g de pó de bagaço tratado por via ácida (BT) foram levados a um forno mufla e carbonizados a 250°C sob taxa aquecimento de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por cerca de 10 min. Após o processo de carbonização, o material obtido foi peneirado e a fração pó correspondente à granulometria entre 60-100 mesh (0,250 - 0,150 mm) foi separada para uso posterior nos estudos adsorptivos em meio aquoso. O adsorvente assim obtido, oriundo do tratamento térmico do pó do bagaço da casca de coco tratado quimicamente com HCl 0,1M foi designado de carvão ativado (CA).

4.1.5 Caracterização Físico-Química e Textural dos Adsorventes Celulósicos *in natura* (BIN) e Quimicamente Tratado (BT) e do Carvão Ativado (CA)

4.1.5.1 Composição química

A composição química dos adsorventes celulósicos e carvão ativado foi determinada por técnicas de análise imediata e de análise elementar. A análise imediata foi realizada segundo a norma ASTM D1762-84 que descreve a determinação via tratamento térmico dos

teores (%) de umidade, materiais voláteis e cinzas presente no material. O teor % de carbono fixo foi obtido por diferença em relação aos teores de umidade, voláteis e cinzas. A composição elementar foi obtida em um analisador CHN da Perkim Elmer, modelo 2400. O teor de oxigênio foi obtido por diferença em relação às quantidades de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N).

As frações glicosídicas (celulose e hemicelulose) e não-glicosídica (lignina) dos materiais celulósicos foram determinadas pelo método gravimétrico de Van Soest e Wine (1968) *apud* Santana e Cavali (2006). Esta metodologia se baseia na digestão/solubilização da fibra celulósica com solução de detergente neutro (dodecilsulfato sulfato de sódio) para eliminação das frações solúveis, seguido de tratamento com ácido sulfúrico 1,0 M para extração da hemicelulose e por fim solubilização da celulose usando ácido sulfúrico 72%. O resíduo final após tratamento com ácido sulfúrico concentrado é a lignina.

4.1.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho são característicos da molécula ou material como um todo e são representados através de bandas ou picos característicos dos modos de energia associados às transições vibracionais e rotacionais dos grupos funcionais que compõem a estrutura. As análises espectroscópicas no infravermelho para os materiais adsorventes foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará usando um espectrofotômetro no infravermelho (FTIR) Prestige da Shimadzu Corporation. Os materiais foram preparados na forma de pastilhas muito finas obtidas por mistura dos adsorventes com o brometo de potássio puro (KBr grau espectroscópico).

4.1.5.3. Avaliação da acidez superficial

A determinação da acidez superficial foi feita pelo método (BOEHM, 1966 *apud* TRAWCZYŃSKI, 2002), o qual se baseia no uso de reações químicas de neutralização para caracterização das forças ácidas dos grupos químicos presentes na superfície do adsorvente.

Tecnicamente, a análise consiste na adição de soluções alcalinas de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH a uma massa conhecida do material que se deseja determinar a acidez. As soluções alcalinas reagem especificamente com os diferentes sítios ácidos existentes na superfície do sólido. Considera-se quantitativamente que o NaHCO_3 ($\text{pK} = 6,37$) neutraliza somente os grupos carboxílicos presentes, o Na_2CO_3 ($\text{pK} = 10,25$) neutraliza os grupos carboxílicos e

lactônicos e o NaOH ($pK = 15,74$) neutraliza a totalidade dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (BOEHM, 1966 *apud* TRAWCZYŃSKI, 2002).

Experimentalmente, massas definidas do adsorvente (0,15 a 0,20 g) são deixadas individualmente em contato por 24 h, com 50 mL das soluções aquosas de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH na concentração de 0,01 M, a temperatura ambiente ($28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) e sob agitação constante (120 rpm). Posteriormente, as suspensões do material adsorvente são filtradas e alíquotas de 25 mL (triplicatas) do filtrado são tituladas com HCl 0,01 M (BOEHM, 1964 *apud* CONTESCU, 1997, BOEHM, 1994 *apud* SALAME e BANDOSZ, 2003).

4.1.5.4 Avaliação superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do Núcleo de Pesquisa em Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Por se tratar de substâncias não condutoras de corrente elétrica, as amostras dos adsorventes (bagaço e carvão) passaram previamente por um processo de metalização, que consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de ouro, material condutor, sobre a superfície da amostra.

4.1.6 Ensaios de Adsorção em Batelada Usando Adsorventes Celulósicos (BIN e BT) e Carvão Ativado Oriundo do Pó Tratado Quimicamente com HCl (CA)

Ensaios para determinação dos efeitos das principais variáveis de processo sobre o equilíbrio de adsorção (pH, tempo de contato e massa de adsorvente) foram conduzidos em shaker rotacional, utilizando-se soluções monocomponentes de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol. Os testes foram realizados a $28 \pm 1^\circ\text{C}$ sob rotação de 120 rpm.

4.1.6.1 Efeito do tempo de contato

A mistura (solução fenólica/adsorventes celulósicos) foi deixada em contato por um tempo de 24h, período considerado suficiente para se atingir o equilíbrio de adsorção. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos de 10, 30, 60, 120, 180, 360, 720 e 1440 min foram retiradas alíquotas de aproximadamente 0,5 mL para determinação do teor residual de fenóis por cromatografia a líquido (HPLC). Para o sistema adsorvente solução fenólica/carvão ativado o tempo de contato foi de 5 h e, as alíquotas foram retiradas nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min. A concentração residual também foi determinada por HPLC.

4.1.6.2 Efeito da massa de adsorvente

Massas de 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5g dos adsorventes celulósicos (BIN e BT) foram adicionadas a erlenmeyeres contendo 10 mL de solução fenólica 20 mg/L, e deixadas em constante agitação (120 rpm) durante 2 h à temperatura ambiente de $28 \pm 1^\circ\text{C}$. O mesmo experimento foi realizado com o carvão ativado (CA). Neste caso, as massas de adsorvente utilizadas foram de 0,03; 0,05; 0,07 e 0,10 g.

4.1.6.3 Efeito do pH

Massas de 0,3 g de adsorventes celulósicos (BIN e BT) e de 0,03 g de carvão ativado (CA) foram deixadas em contato durante 2 h com 10 mL de solução fenólica 20 mg/L. As soluções tiveram o pH ajustado com HCl ou NaOH, conforme as condições de cada ensaio, aos correspondente valores de 2, 4, 6, 8 10 e 12. A mistura foi deixada sob agitação constante a 120 rpm e à temperatura de $28 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.1.6.4 Equilíbrio de adsorção

Curvas de equilíbrio (isotermas de adsorção) para o fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol foram obtidas contactando-se massas de 0,3 g de adsorvente celulósico (BIN e BT) e de 0,03 g de carvão ativado (CA) com as soluções aquosas dos compostos fenólicos nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg/L, para um tempo de 2 h, sob agitação de 120 rpm nas temperaturas de 28, 40 e 50°C .

4.1.6.5 Cinética de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram realizados nas temperaturas de 28, 40 e 50°C . Os experimentos foram conduzidos em agitador, contactando-se 0,9g de adsorvente (BIN e BT) e, 0,09 g do adsorvente CA, com 30 mL de solução fenólica nas concentrações de 20, 40 e 60 mg/L, a pH natural (6,0) e agitação constante (120 rpm).

4.1.6.6 Monitoramento da concentração dos compostos fenólicos

Em todos os estudos, a concentração residual dos compostos fenólicos foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC Gilson mod. 321, detector UV-Vis), após filtração da amostra em filtro de acetato de celulose, $0,45\mu\text{m}$. A separação dos compostos foi realizada em coluna C18 Hichrom 5 (25cm x 4,6mm x $5\mu\text{m}$) nas seguintes condições: sistema

isocrático com fase móvel metanol/água (70:30 v/v), $\lambda = 270$ nm, vazão (Q) de 1,0 mL/min e volume de injeção de 20 μ L. As curvas de calibrações por HPLC correspondentes a cada espécie fenólica estão apresentadas no Anexo A deste trabalho.

4.2 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA AS SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO FENOL, 2-NITROFENOL E 4-NITROFENOL

4.2.1 Reagentes e outros materiais

As soluções fenólicas foram preparadas como descritas na preparação para os estudos de adsorção (item 4.1.1). Peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30% m/v) procedente da CRQ[®] foi utilizado como espécie química oxidante e fonte de radicais hidroxilos. Como fonte de íons Fe²⁺, fez-se uso do sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) proveniente da VETEC. Lâmpadas UV de 8W marca Phillips foram empregadas nos estudos fotoassistidos.

4.2.2 Processo Fenton

Neste processo, as reações foram realizadas em erlenmeyeres de 125 mL, recobertos com papel alumínio[®] para evitar exposição à luz solar. Adicionou-se aos mesmos um volume de 100 mL de solução fenólica com concentração de 20 mg/L, e o sistema foi mantido sob agitação magnética constante de 200 rpm à temperatura ambiente de $28 \pm 1^\circ\text{C}$. O pH foi ajustado para $3,0 \pm 0,2$ com soluções 1M de HCl.

Inicialmente adicionou-se o catalisador (Fe²⁺), e em seguida as reações foram iniciadas pela adição do peróxido de hidrogênio à solução contida no frasco de reação. As concentrações molares de Fe²⁺ variaram entre 0,1 e 1,0 mM, enquanto que para o H₂O₂, as dosagens foram feitas de forma a se obter concentrações finais entre 1,0 e 3,0 mM.

Alíquotas da amostra foram retiradas em intervalos de tempo de 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10; 30 e 60 min, alcalinizadas a pH 8 (para paralisação da reação) e mantidas em repouso para precipitação de todo o material em suspensão e finalmente filtradas em membrana em acetato de celulose 0,45 μ m para serem analisadas por cromatografia líquida (HPLC).

4.2.3 Processo Fotolítico

Uma fonte de radiação UV foi utilizada para oxidação dos compostos fenólicos. O sistema estático utilizado era constituído por um tubo horizontal em PVC com volume reacional de 90 mL, contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio (8 W, λ entre 200 e 280

nm) acoplada de uma extremidade a outra do seu comprimento, gerando uma intensidade de radiação (I_0) de 64mW/cm^2 . A fonte de luz UV permaneceu ativa durante todo o tempo reacional (1 h) e totalmente imersa na solução aquosa a ser degradada.

As soluções fenólicas utilizadas possuíam concentração inicial de 20 mg/L e pH = 6. Alíquotas das amostras foram retiradas para monitoramento da concentração dos compostos fenólicos nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 10, 30 e 60 min.

4.2.4 Processo Fotoquímico

Neste sistema oxidativo foram utilizados o mesmo sistema reacional e as mesmas soluções descritas para o processo fotolítico. As concentrações de H_2O_2 variaram entre 1 e 3 mM. Alíquotas foram retiradas para monitoramento da concentração dos compostos fenólicos nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 10, 30 e 60 min para análise por HPLC.

4.2.5 Processo Eletroquímico

4.2.5.1 Reagentes para preparação dos anodos dimensionalmente estáveis

Sais de RuCl_3 , TiCl_3 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) solubilizados em álcool isopropílico (Vetec) foram utilizados no preparo das soluções precursoras empregadas para obtenção do filme de óxido depositado sobre um substrato de titânio proveniente da TiBrasil, com pureza de aproximadamente 99%.

Eletrodos de óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, foram obtidos sobre substrato de titânio, por meio da técnica de pincelamento (*brushing coating*) (LASSALI *et al.*, 1994 e ALVES *et al.*, 1994), que consiste na pintura da superfície do substrato com solução precursora, seguida de evaporação do solvente por meio de secagem com jato de ar quente e posterior calcinação em forno mufla para formação do óxido metálico.

Inicialmente os substratos de titânio, provenientes da Ti Brasil[®], foram polidos com lixa d'água com granulometria 120, seguido de desengraxe por imersão em NaOH 10% por 10 minutos. Após a eliminação do NaOH por lavagem com água destilada, a chapa de titânio foi submetida à ataque químico por 5 minutos em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10% a quente com a finalidade de aumentar a rugosidade e facilitar a adesão da solução precursora à superfície do substrato. O excesso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi removido por meio de lavagem do substrato com água destilada. Em seguida, os substratos foram secos com jato de ar quente e acondicionados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente para então serem pesados.

Após pesagem, os substratos de titânio foram pintados com as soluções precursoras de RuCl_3 , TiCl_3 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ misturadas nas devidas proporções. Os substratos assim obtidos foram secos com jato de ar quente e levados ao forno por 5 minutos a 500°C (etapa de calcinação), sendo posteriormente transferidos para dessecador até atingirem a temperatura ambiente para pesagem.

Este procedimento foi repetido até obtenção da massa depositada de 2,0 a 2,5 mg, conforme a composição desejada do óxido, de forma a se alcançar um revestimento com espessura final de $2 \mu\text{m}$.

Finalmente procedeu-se à etapa final de calcinação, deixando-se os eletrodos no forno mufla por 1 h para estabilização dos óxidos formados e eliminação de impurezas residuais. Na temperatura utilizada para formação do óxido (500°C), levou-se em consideração que os sais utilizados são completamente convertidos aos respectivos óxidos de RuO_2 , TiO_2 e SnO_2 .

O cálculo da massa de óxido a ser depositada foi feito levando-se em consideração a espessura da camada, a percentagem de cada óxido e suas respectivas densidades (d), conforme representado na fórmula a seguir (equação 24):

$$m(\text{g}) = \text{volume da camada (cm}^3) \times [\% \text{TiO}_2 \times d(\text{TiO}_2) + \% \text{RuO}_2 \times d(\text{RuO}_2) + \% \text{SnO}_2 \times d(\text{SnO}_2)]$$

Eq. (24)

Após a deposição da camada de óxido foi feita a montagem final do eletrodo (anodo), como apresentado na Figura 7. A operação consistiu em fazer o contato elétrico entre a placa metálica (substrato de titânio) e um fio de cobre, utilizando para isto cola condutora de prata. Depois de 24 horas, o conjunto foi inserido em um tubo de vidro de aproximadamente 10 cm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro interno. Introduziu-se na extremidade do eletrodo uma vedação em papel e resina epóxi para evitar infiltração de líquidos durante o uso dos eletrodos.

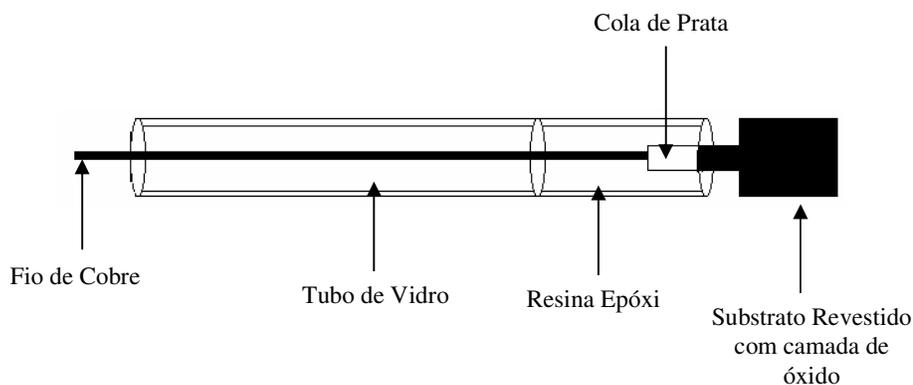


Figura 7 - Diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho (anodo dimensionalmente estável).

4.2.5.2 Células eletroquímicas

A célula utilizada na eletrólise dos poluentes fenólicos está apresentada na Figura 8. Esta célula comporta um volume máximo de 50cm^3 , e consiste de um único compartimento e uma tampa de Teflon, a qual apresenta quatro orifícios, três destinados à fixação dos eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho e, um destinado à saída dos gases gerados durante o processo de degradação eletrocatalítica.

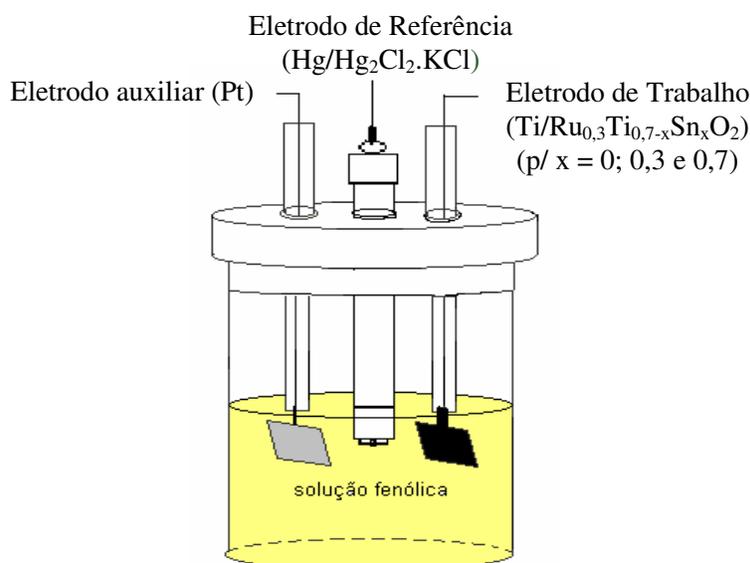


Figura 8 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada na eletrólise dos compostos fenólicos.

O eletrodo de referência, como o próprio nome diz, serve de referência para a aplicação de um potencial fixo sobre o eletrodo de trabalho, permanecendo com o potencial estável enquanto a corrente flui do eletrodo de trabalho para o eletrodo auxiliar. Em todos os experimentos eletroquímicos utilizou-se como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$, $E^0 = 0,244 \text{ V}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio).

O eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo é utilizado para fechar o circuito possibilitando o processo redox, isto é, se no eletrodo de trabalho ocorre reação de oxidação, no eletrodo auxiliar ocorrerá a reação de redução, ou o inverso. O eletrodo auxiliar recebe a corrente gerada quando se aplica um potencial ao eletrodo de trabalho, impedindo que ocorra polarização do eletrodo de referência.

O eletrodo auxiliar utilizado nos experimentos eletroquímicos foi um eletrodo de platina, com área geométrica igual a $1,0 \text{ cm}^2$. Os eletrodos de trabalho utilizados foram representados pelos anodos dimensionalmente estáveis de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ obtidos pela técnica de pincelamento anteriormente descrita.

4.2.5.3 Caracterização física e química dos eletrodos catalíticos

A caracterização física da superfície dos eletrodos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio PHILIPS, modelo XL-30, a fim de se determinar a morfologia superficial das camadas obtidas. A análise da composição química do óxido obtido foi feita por meio da técnica semi-quantitativa de energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um sistema LINK Analytical, modelo QX-2000, acoplado ao microscópio eletrônico.

4.2.5.4 Monitoramento dos produtos da eletrooxidação

A degradação dos compostos fenólicos pelos processos oxidativos avançados foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando uma coluna C18 ($25 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$) Microsorb-MV 100-5, fase móvel metanol/água (70:30 v/v) a uma vazão de $1,0 \text{ mL/min}$ e comprimento de onda de 270 nm . As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a equação 25:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad \text{Eq. (25)}$$

Onde: C_0 é a concentração inicial dos compostos fenólicos a serem degradados (20 mg/L) e C é a concentração final dos fenóis em um tempo reacional qualquer.

4.2.5.5 Análise dos erros das estimativas experimentais

Uma função objetivo (equação 26) baseada na soma dos quadrados dos erros (“Sum of error squares” – SQE) foi adotada para avaliar a melhor correlação dos modelos propostos aos dados experimentais.

Segundo Wasewar *et al.*, (2008), a estimativa via SQE correlaciona bem às aproximações no fim do processo de adsorção onde a magnitude dos erros cresce com o aumento da concentração.

$$\text{SQE} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{e,\text{exp}} - C_{e,\text{calc}}}{C_{e,\text{exp}}} \right)_i^2 \quad \text{Eq. (26)}$$

Onde: n é o número de pontos experimentais e $C_{e,\text{exp}}$ e $C_{e,\text{calc}}$ são as concentrações experimentais e calculadas em um dado tempo de processo.

Particularmente nos estudos de adsorção, os valores de C_e são equivalentes às capacidades adsorptivas (q_e), enquanto para os estudos de oxidação avançada equivalem as próprias concentrações (mg/L) das espécies fenólicas.

4.2.6 Análise de Co-Produtos de Degradação por Espectrometrias no Ultravioleta-Vísivel e de Massa

4.2.6.1 Espectrometria no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Espectros UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Evolution 100 (Thermo Corp.), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm e faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm.

4.2.6.2 Cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC/MS)

A existência e identificação de possíveis co-produtos presentes no efluente final, oriundo dos tratamentos por processos oxidativos avançados foram verificadas por meio da análise por espectrometria de massa utilizando um cromatógrafo gasoso Focus, acoplado a um detector de massa (sistema CG/MS DSQ II), ambos da Thermo Coop. Para a determinação utilizou-se coluna capilar Elite 5 (30 m x 0,32 mm x 0,5 µm), hélio como gás de arraste a fluxo constante de 1,0 mL/min, temperatura inicial de 50°C, temperatura final de 280°C e temperaturas do injetor e linha de transferência, ambas a 250°C. No espectrômetro de massa a técnica utilizada foi a de impacto de elétrons (EI), para uma faixa de massas entre (50 e 600) e fonte de íons a 220°C. As amostras antes da análise foram previamente preparadas com base nos procedimentos de derivatização apresentados por Bielicka-Daszkiewicz *et al.*, (2004), os quais envolvem a acetilação da amostra em meio de carbonato e anidrido acético seguido de sucessivas extrações com diclorometano e concentração em rota-evaporador.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CELULÓSICOS (BIN E BT) E DO CARVÃO ATIVADO (CA)

5.1.1 Efeito dos tratamentos químicos (ácido e alcalino) sobre as propriedades adsorventes celulósicos

Na Figura 9 é mostrado o efeito do tratamento do pó de bagaço de casca de coco em meio ácido e em meio alcalino, para a remoção de fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF), após contato por 24 h.

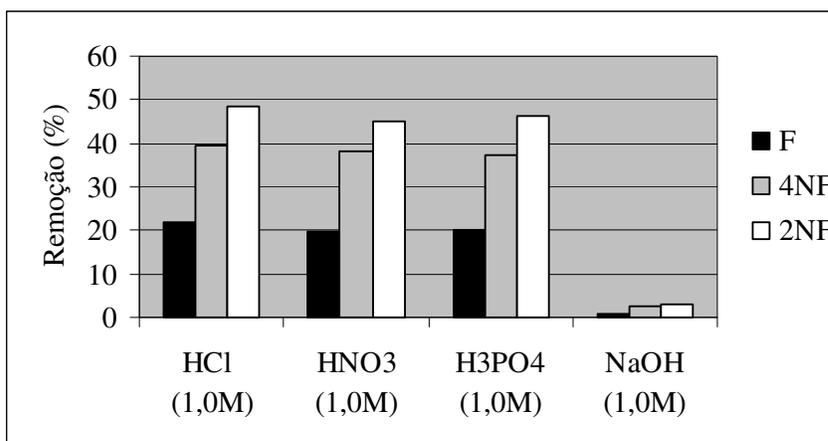


Figura 9 - Influência do tipo de agente químico utilizado no tratamento do material celulósico aplicado para a remoção dos compostos fenólicos. $C_o = 20$ mg/L, pH = 6,0; dosagem de adsorvente = 0,3 g/10mL de solução.

Tendo em vista que as remoções percentuais dos compostos fenólicos com os pós de bagaço tratados nos diferentes meios ácidos foram semelhantes, optou-se por trabalhar com o pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M, por se tratar de um reagente de menor custo. Ensaios realizados utilizando o bagaço tratado com soluções ácidas na concentração de 0,1 M apresentaram percentuais de remoção muito próximos aos atingidos pelo bagaço *in natura*. Os valores de remoção para o fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol alcançados pelo bagaço *in natura* foram de aproximadamente 19,1; 35,8 e 45,6%, respectivamente, enquanto para o bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M foram obtidos valores correspondentes de 20,3; 36,3 e 46,7%.

Na Figura 10 está apresentado o efeito do tempo de tratamento do bagaço com HCl 1,0 M no processo de adsorção dos compostos fenólicos.

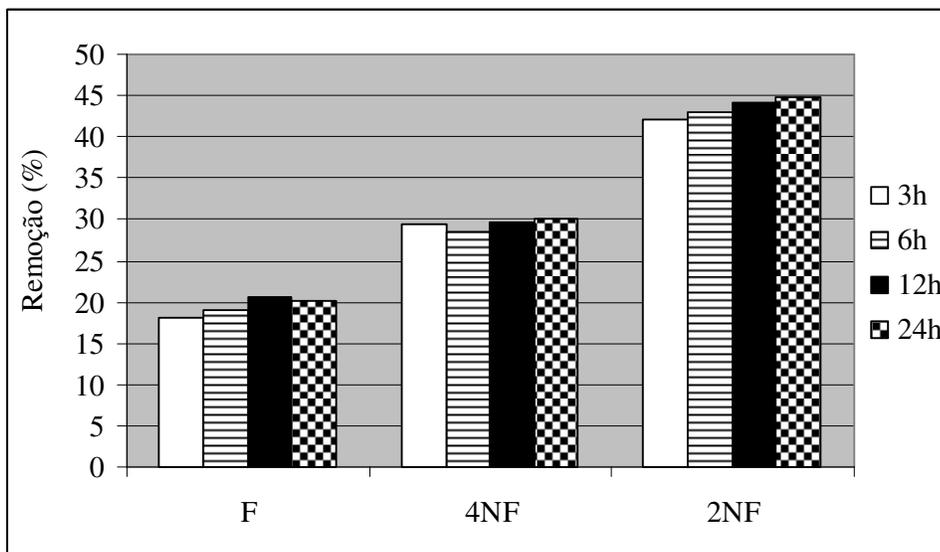


Figura 10 - Influência do tempo de tratamento do pó de bagaço *in natura* na remoção dos compostos fenólicos. $C_o = 20$ mg/L, pH = 6,0; dosagem de adsorvente = 0,3 g/10mL de solução.

Conforme os valores experimentais apresentados na Figura 10, pode-se concluir que não houve remoções consideráveis dos compostos fenólicos para tempos de tratamento superiores a 3 h, dessa forma, por uma questão de minimização de custos e agilidade do processo, optou-se por realizar os estudos de adsorção partindo-se do pó de bagaço proveniente de tratamento com HCl 1,0 M por 3 horas.

5.1.2 Caracterização Físico-Química e Superficial dos Adsorventes Selecionados

5.1.2.1 Caracterização físico-química

Os adsorventes celulósicos e o carvão ativado foram devidamente caracterizados segundo suas composições químicas, grupos funcionais, acidez superficial e morfologia.

Os materiais celulósicos apresentam composição química variada em função dos diferentes estágios de maturação do coco coletado: verde, maduro ou envelhecido. O pó de bagaço *in natura* usado neste trabalho apresentou os seguintes valores médios para as principais frações celulósicas: lignina, celulose e hemicelulose foram de 48,5%, 47,9% e 3,6%, respectivamente. Estes percentuais são próximos àqueles relatados por Carrijo *et al.*, (2002) e Rosa *et al.*, (2001). O baixo teor de hemicelulose, fração mais facilmente degradada por microrganismos, aliado aos elevados percentuais de celulose e lignina conferem ao

adsorvente uma grande resistência à degradação, conforme relatado por NOGUERA *et al.*, (2000).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da análise elementar (teores percentuais de C, N, H e O) e da análise imediata (percentuais de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) para os adsorventes celulósicos (BIN e BT) e carvão ativado (CA).

Tabela 3 – Caracterização físico-química dos adsorventes celulósicos (BIN e BT) e carvão ativado (CA).

Adsorvente	Análise imediata				Análise elementar			
	Umidade %	Materiais voláteis %	Carbono fixo %	Cinzas %	C %	H %	N %	O %
BIN	6,61	74,1	18,3	0,94	43,2	5,24	0,92	50,7
BT	5,78	72,6	20,8	0,72	44,2	4,84	0,85	50,1
CA	4,98	9,42	82,7	2,88	72,9	1,43	0,12	25,6

De forma geral, os resultados de análise imediata e elementar mostraram que os adsorventes celulósicos em estudo (BIN e BT) apresentam composição semelhante, mostrando que o tratamento ácido pouco influenciou nas características gerais das amostras. Os valores encontrados neste trabalho são próximos aos relatados por Vale *et al.*, (2004), Wasewar *et al.*, (2008) e Din *et al.*, (2009). Para o carvão ativado os valores das análises imediata e elementar são relativamente próximos àqueles encontrados por Din *et al.*, (2009), correspondentes a 7,92 % de umidade, 8,95% em materiais voláteis, 81,63% de carbono fixo, 1,49% em cinzas, 73,85 % em carbono, 0,74 % em hidrogênio e 25,33 % na composição conjunta em nitrogênio e oxigênio (N + O).

5.1.3 Caracterização superficial

5.1.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do pó de bagaço *in natura* e do pó de bagaço tratado quimicamente com solução de HCl 1,0 M estão apresentados na Figura 11. O espectro de infravermelho do carvão ativado proveniente do bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0M, está apresentado na Figura 12.

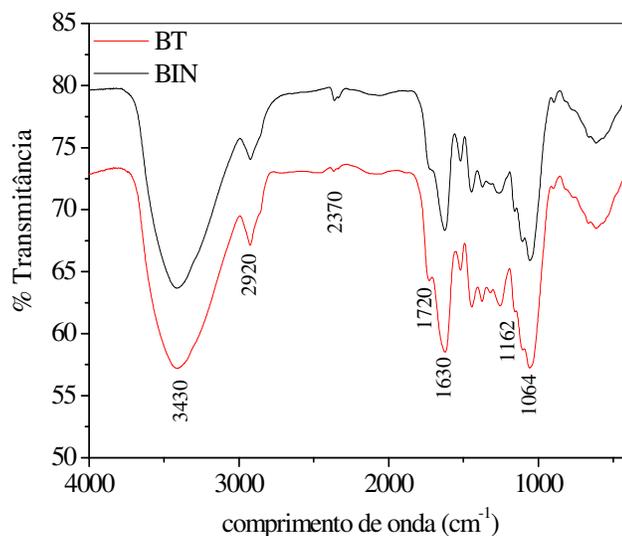


Figura 11 - Espectros de infravermelho do pó de bagaço de casca de coco *in natura* e do pó de bagaço de casca de coco modificado quimicamente com HCl 1,0 M.

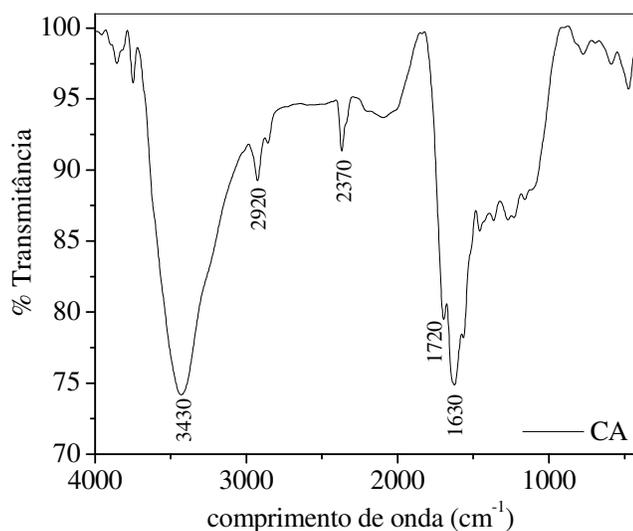


Figura 12 - Espectro de infravermelho do carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M.

Na Figura 11 observa-se uma banda de absorção em 3430 cm^{-1} , característica do estiramento O-H. Em 2920 cm^{-1} , observa-se uma banda característica do grupo C-H. A presença de um ombro em aproximadamente 1162 cm^{-1} e das bandas entre 1720 e 1630 cm^{-1} sugerem a presença de carbonilas de ácidos carboxílicos, lactonas, cetonas, éteres, ésteres e fenóis (PUZIY *et al.*, 2007, KESHK *et al.*, 2008, MOHAMED *et al.*, 2006). No caso dos espectros de infravermelho para a amostra de carvão, Figura 12, praticamente não se verifica

a presença de bandas na faixa espectral entre 1400 e 600 cm^{-1} , as quais, segundo Mulinari *et al.*, (2009), seriam provenientes de estiramentos dos grupos celulósicos: C-O (1335 cm^{-1}), C-O-C (1162 cm^{-1}) e C-OH (670 cm^{-1}).

5.1.3.2 Avaliação da acidez superficial por titulação de Boehm

Na Tabela 4 estão apresentados os dados de acidez superficial para o bagaço *in natura* (BIN), o bagaço tratado quimicamente com solução de HCl 1,0 M (BT) e o carvão ativado proveniente do bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (CA).

Tabela 4 - Comparação da acidez superficial obtida pelo método Boehm para o pó de bagaço *in natura* (BIN), o pó de bagaço tratado (BT) com HCl 1,0 M e o carvão ativado (CA).

Adsorvente	Distribuição das forças ácidas (mmol/g)			Natureza dos grupos (mmol/g)
	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	
BIN	1,74	1,91	2,28	COOH ^(a) : 1,74; lactonas ^(b) : 0,17 e fenóis ^(c) : 0,37.
BT	1,79	2,14	2,44	COOH ^(a) : 1,79; lactonas ^(b) : 0,35 e fenóis ^(c) : 0,30.
CA	0,58	0,93	1,16	COOH ^(a) : 0,58; lactonas ^(b) : 0,35 e fenóis ^(c) : 0,23.

^(a)acidez em NaHCO₃; ^(b)acidez em Na₂CO₃ – acidez em NaHCO₃; ^(c)acidez em NaOH – acidez em Na₂CO₃.

De acordo com os perfis apresentados pelo espectro de infravermelho da Figura 11 e, os valores de acidez determinados pelo método de titulação de Boehm na Tabela 5, pode-se constatar que as alterações químicas provocadas pelo tratamento ácido na superfície do pó de bagaço *in natura*, foram praticamente desprezíveis, correspondendo a uma diferença de acidez total de 0,16 mmol/g. Com relação ao carvão ativado verifica-se uma diminuição dos grupos ácidos, que pode ser atribuída à perda dos mesmos durante o processo de carbonização.

Segundo Mohamed *et al.*, (2006), a adsorção de fenol por carvão ativado é melhor explicada pelas interações dispersivas entre os elétrons π do anel aromático do adsorbato e os elétrons π da superfície de carbono. De acordo com estes autores, a presença de grupos funcionais ácidos (carboxilas, lactonas e fenóis), decresce a densidade de elétrons π nas camadas gráficas, enfraquecendo as interações π - π , o que ocasiona um decréscimo da adsorção de fenol, mostrando o importante papel da química da superfície de carbono sobre a capacidade de adsorção.

5.1.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos adsorventes celulósicos e do carvão ativado obtido a partir do pó de bagaço tratado foi verificada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias do pó de bagaço *in natura* e do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M estão apresentadas respectivamente nas Figuras 13 e 14.

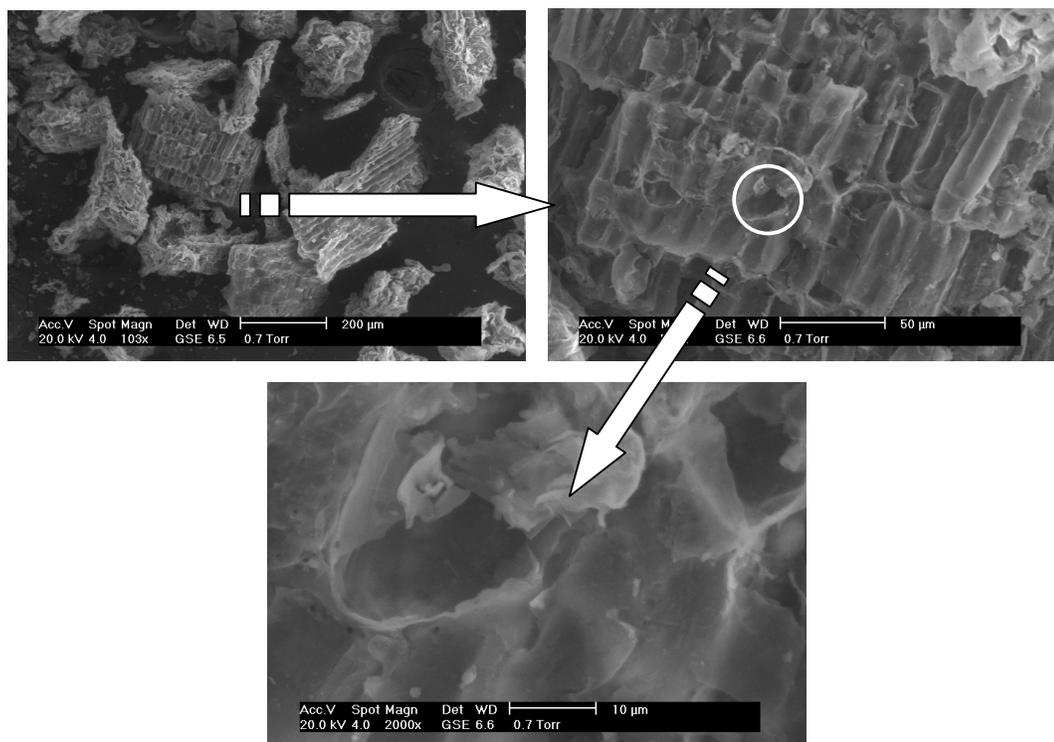


Figura 13 - Micrografias da superfície do pó de bagaço da casca de coco *in natura*.

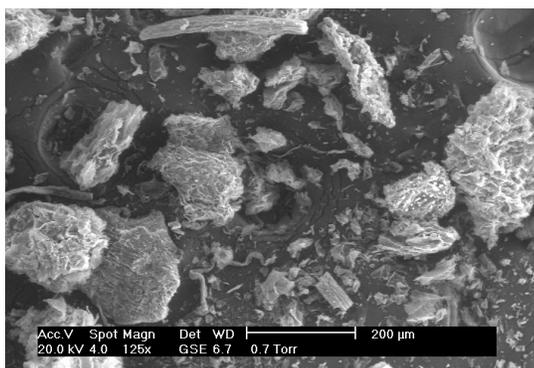


Figura 14 - Micrografia do pó de bagaço da casca de coco tratado com HCl 1,0M.

Nas micrografias apresentadas na Figura 13, verifica-se que a superfície do pó de bagaço *in natura* apresenta estruturas na forma de bastonetes, bem organizadas entre si, formando blocos. No caso do pó de bagaço tratado, observa-se uma superfície mais

heterogênea, o que pode ser atribuído ao processo de tratamento ácido ao qual o material foi submetido e à rigorosa agitação mecânica empregada para favorecer o contato com a solução ácida. Estes procedimentos tendem a aumentar o número de poros na superfície do adsorvente, favorecendo o processo adsorptivo.

Na Figura 15 estão apresentadas algumas micrografias registradas sobre a superfície do carvão ativado.

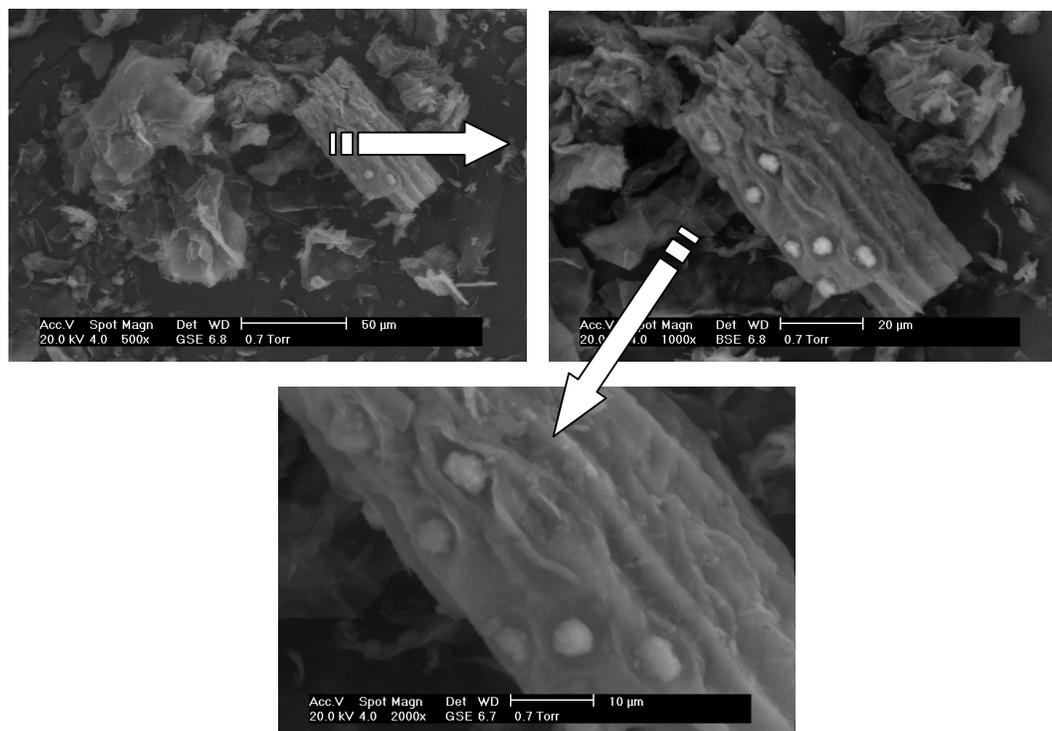


Figura 15 - Micrografias do carvão ativado obtido a partir do bagaço da casca de coco tratado com HCl 1,0 M.

Conforme apresentado nas micrografias da Figura 15, verifica-se que o carvão ativado possui superfície bastante heterogênea, apresentando desde estruturas amorfas a estruturas bem definidas com formato cilíndrico. Estrutura semelhante foi verificada por Phan *et al.*, (2006) em micrografias obtidas a partir da fibra de casca de coco carbonizada.

5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Efeito do tempo de contato

Na Figura 16 é mostrado o perfil de concentração residual dos compostos (fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol) *versus* o tempo de contato, para os adsorventes: bagaço de casca de coco *in natura* (BIN), bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M (BT) e carvão ativado proveniente do bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (CA). A fim de avaliar o efeito do tempo de contato no processo adsorptivo foram realizados ensaios contactando-se 10 mL de solução fenólica 20 mg/L, com massas de 0,30 g de adsorvente celulósico e 0,03 g de carvão ativado.

De acordo com esta figura o processo de adsorção ocorre com maior velocidade no estágio inicial do tempo de contato entre os compostos fenólicos e o meio adsorvente. Depois de duas horas a velocidade é reduzida e o equilíbrio é alcançado. A maior velocidade de adsorção nos instantes iniciais se deve ao elevado número de sítios livres no estágio inicial. À medida que estes sítios vão sendo ocupados o processo adsorptivo torna-se mais lento, principalmente devido às forças repulsivas que passam a atuar entre as moléculas do soluto presente na fase sólida e aqueles presentes em solução (SRIVASTAVA, 2006).

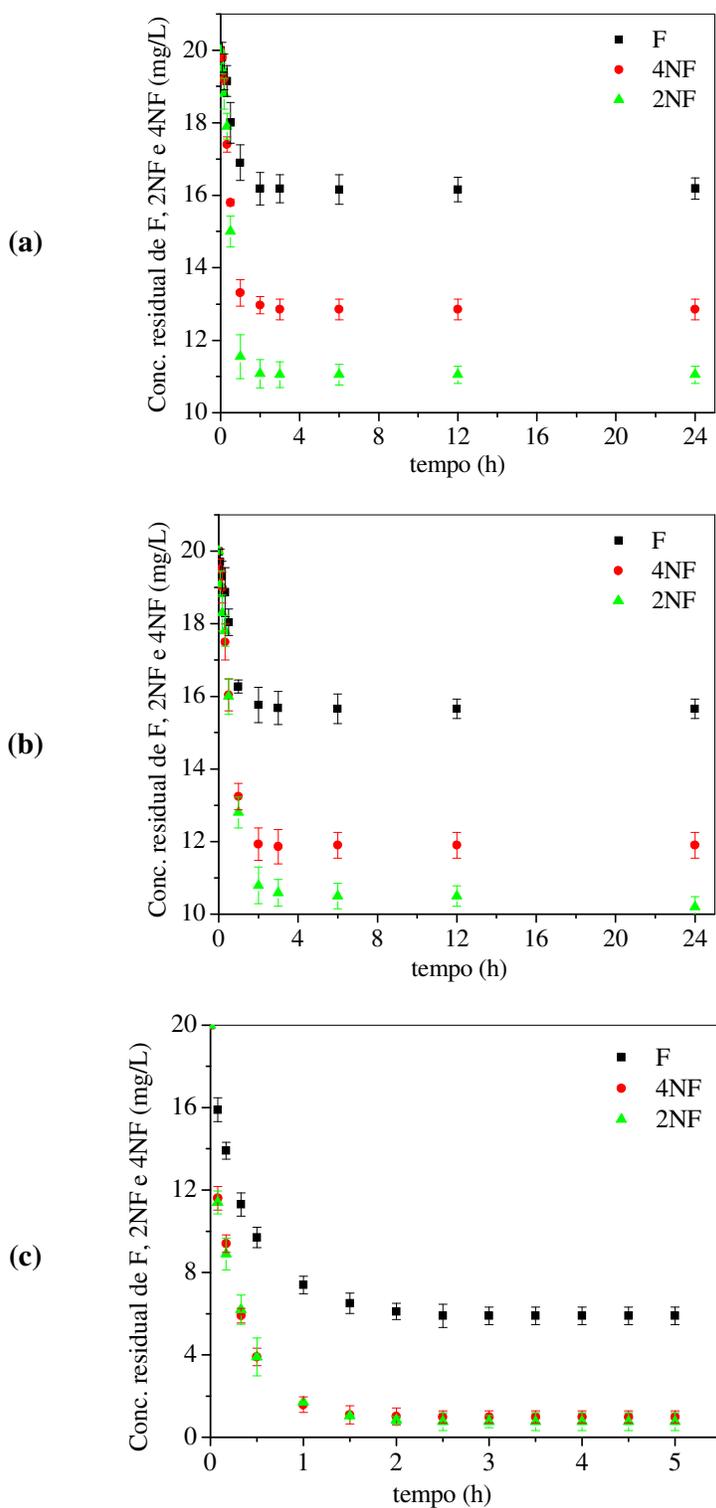


Figura 16 - Efeito do tempo de contato na remoção do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol utilizando como adsorvente: (a) BIN (b) BT e (c) CA. pH = 6,0; T = 28°C, $C_o = 20$ mg/L, rotação = 120 rpm, dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL e dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução.

5.2.2 Efeito da massa de adsorvente na capacidade adsortiva

Na Figura 17 está apresentada a influência da massa de adsorvente na remoção dos compostos fenólicos presentes em solução.

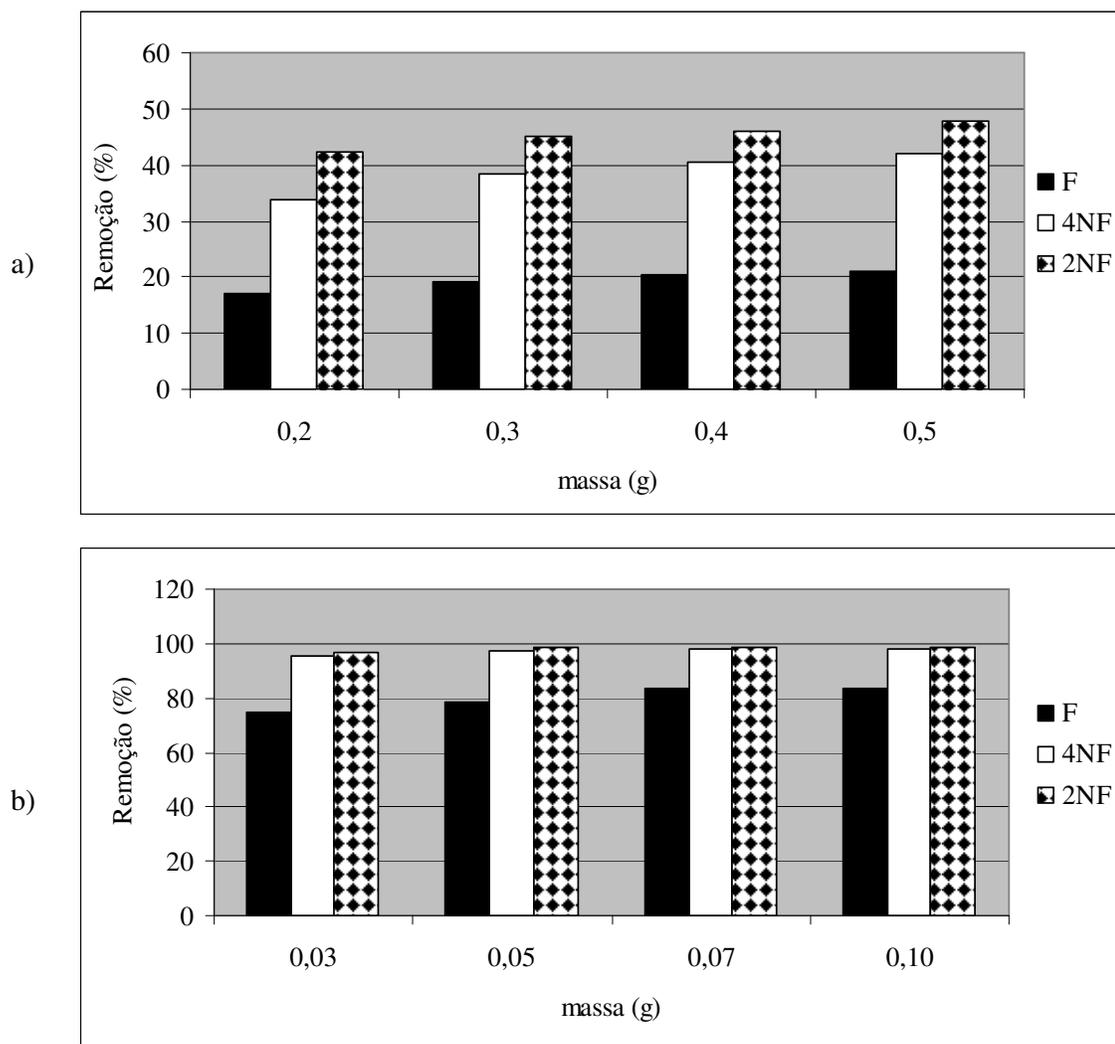


Figura 17 - Influência da massa de adsorvente na remoção de compostos fenólicos utilizando como adsorvente BT (a) e CA (b). [adsorbato] = 20 mg/L, T = 28°C, pH = 6,0; rotação = 120 rpm.

De acordo com os dados experimentais, os valores de remoção dos compostos fenólicos com 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g de pó de bagaço de casca de coco modificado quimicamente com HCl 1,0 M são muito próximos entre si para cada molécula fenólica (Figura 17a). Segundo LU e SORIAL (2007) isto ocorre porque em baixas concentrações de adsorbato em fase líquida (< 1,0 mM), os sítios ativos disponíveis são suficientes para que

ocorra a adsorção, e deste modo, a afinidade do adsorbato comumente depende de sua solubilidade em fase líquida. Em altas concentrações do adsorbato em fase líquida ($> 4,0$ mM) há uma disponibilidade relativamente menor de sítios disponíveis e, conseqüentemente, a adsorção depende essencialmente do tamanho molecular do adsorbato e pouco se relaciona à solubilidade do mesmo. As taxas de remoção do carvão ativado são superiores às observadas para o bagaço tratado, cerca de 50 a 60% maiores, e assim como observado para o material celulósico, na faixa de massas investigadas (0,03 a 0,10 g) são também muito próximos entre si para cada molécula fenólica (Figura 17b). Assim, para facilitar a comparação entre os adsorventes optou-se por trabalhar com uma massa otimizada de 0,03 g de carvão ativado, quantidade 10 vezes inferior à massa utilizada para os experimentos com pó de bagaço(0,3 g).

5.2.3 Efeito do pH inicial da solução na capacidade adsortiva

As Figuras 18 e 19 mostram a influência do pH do meio para a remoção dos compostos fenólicos por bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M e por carvão ativado proveniente do bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0M, respectivamente.

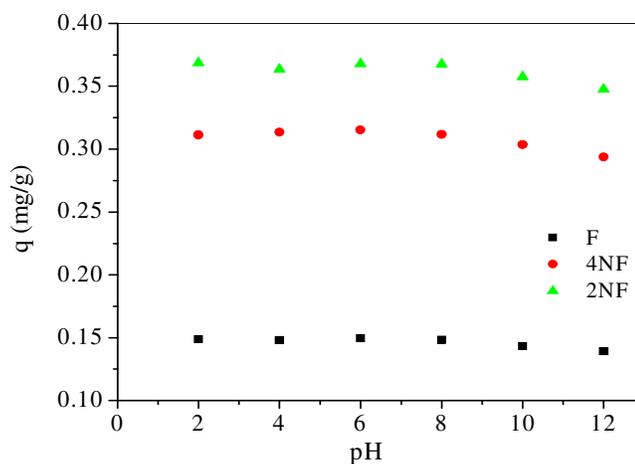


Figura 18 - Influência do pH do meio na adsorção dos compostos fenólicos por pó de bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0M. $C_0 = 20$ mg/L, dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, $T = 28^\circ\text{C}$ e rotação = 120 rpm.

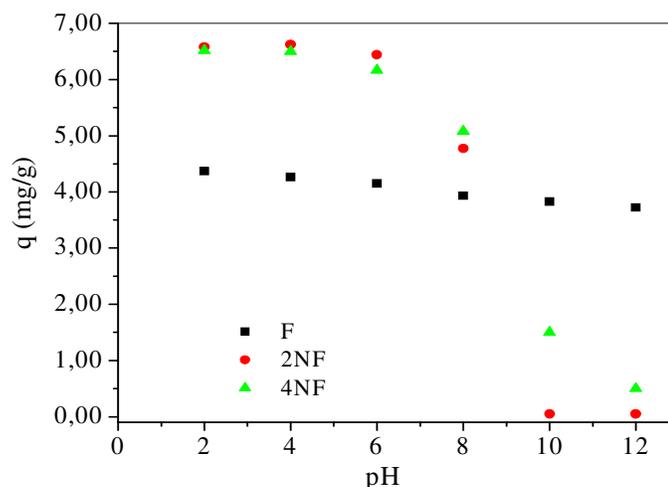


Figura 19 – Influência do pH do meio na adsorção dos compostos fenólicos sobre carvão ativado (CA). $C_0 = 20$ mg/L, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL, $T = 28^\circ\text{C}$ e rotação = 120 rpm.

Tecnicamente, o pH interfere no processo de adsorção, uma vez que provoca mudanças na carga superficial do adsorvente e altera o grau de ionização do adsorbato (MUKHERJEE *et al.*, 2007). De acordo com a Figura 18, a capacidade de adsorção do pó de bagaço tratado decresce de forma mínima para valores de pH acima de 8,0, o que pode ser justificado pela resistência apresentada às variações de pH determinada pela acidez superficial. Assim é que somente na faixa básica, as interações repulsivas tipo fenolato – cargas superficiais negativas do adsorvente, se tornam determinantes à adsorção das moléculas fenólicas, reduzindo-a (TOR *et al.*, 2006).

No carvão ativado (Figura 19) o comportamento observado é semelhante, embora a menor acidez superficial existente facilite a reação com o OH⁻ e o conseqüente decréscimo da capacidade adsorptiva ainda na faixa ácida a levemente neutra de pH (entre 6 e 7). As variações observadas para q (mg/g) são expressivas para os nitrofenóis, ao contrário do observado para o fenol comum, em função da presença do grupo nitro presente na estrutura, que aumenta a acidez da molécula em cerca de 600 vezes (SOLOMONS, 1996), favorecendo a reação de neutralização em detrimento ao mecanismo de adsorção.

5.2.4 Equilíbrio de adsorção

Modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados utilizando os dados das isotermas experimentais e permitindo uma melhor avaliação teórica do mecanismo de adsorção.

A isoterma de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e sítios de adsorção energeticamente idênticos. O modelo de Langmuir é representado pela equação 27 ou por sua forma linearizada ($Y = A + BX$), descrita na equação 28:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. (27)}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad \text{Eq. (28)}$$

Onde: q (mg/g) representa a capacidade de adsorção, C_e (mg/L) a concentração do adsorbato na fase fluida, q_{\max} (mg/g) a quantidade máxima (ou de saturação) de adsorbato que pode ser retido no adsorvente e K_L é a constante de Langmuir.

O modelo de Freundlich assume adsorção heterogênea, onde a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, em sistemas suficientemente diluídos. O modelo de isoterma de Freundlich é representado pela equação 29 ou por sua forma linearizada ($Y = A + BX$), descrita na equação 30:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (29)}$$

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_e \quad \text{Eq. (30)}$$

Onde: q (mg/g) é capacidade de adsorção, K_F é a constante de Freundlich, $1/n$ é a medida da heterogeneidade da superfície e C_e (mg/L) a concentração de equilíbrio do fenol na solução.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram as isotermas de adsorção determinadas para o fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF), respectivamente, nas temperaturas de 28, 40 e 50°C, em concentrações variando entre 5 e 60 mg/L, no caso do fenol e do 4-nitrofenol e entre 5 e 80 mg/L no caso do 2-nitrofenol. Os adsorventes utilizados foram pó de bagaço de casca de coco *in natura*, pó de bagaço de casca de coco tratado quimicamente com HCl 1,0 M e carvão ativado, obtido a partir do pó de bagaço tratado. O tempo de contato para o equilíbrio previamente estabelecido em ensaios cinéticos foi de 2 horas.

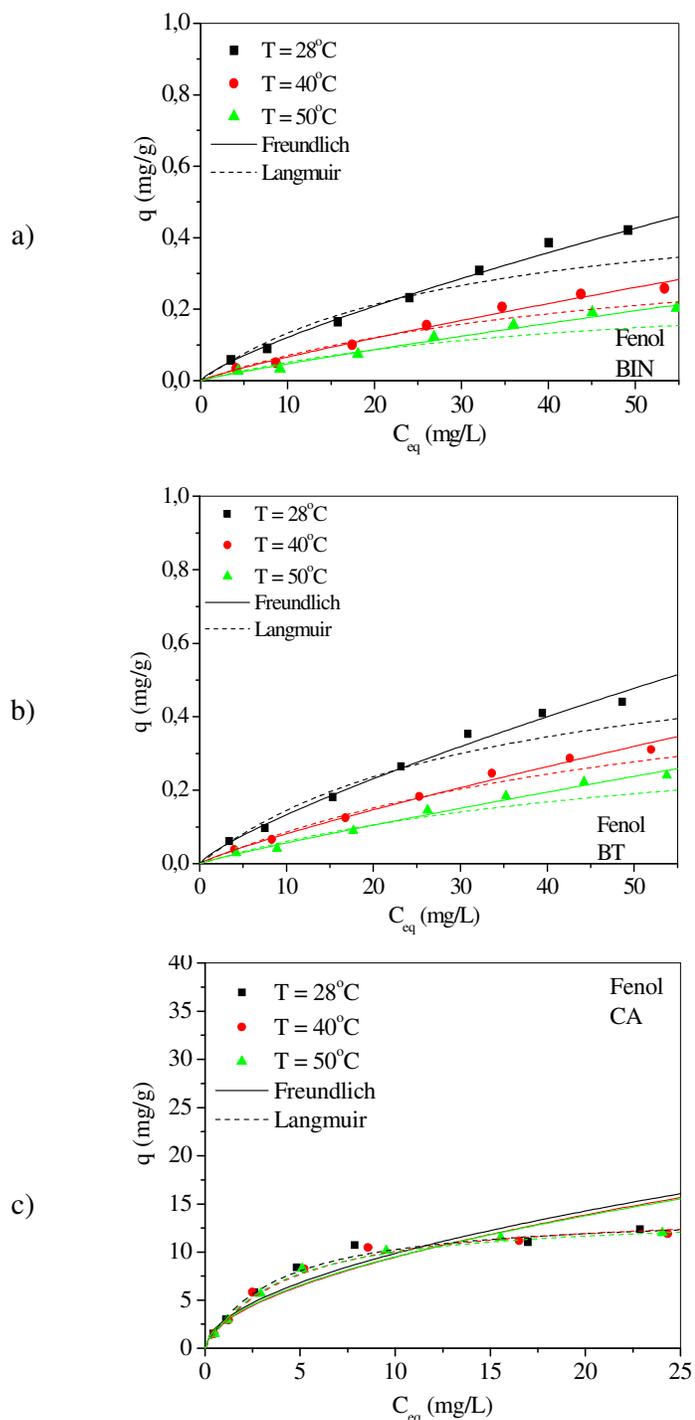


Figura 20 - Isothermas de adsorção para o fenol, sobre pó de bagaço de casca de coco *in natura* (a), pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (b) e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M (c). Dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, pH = 6,0; T = 28, 40 e 50°C, agitação = 120 rpm.

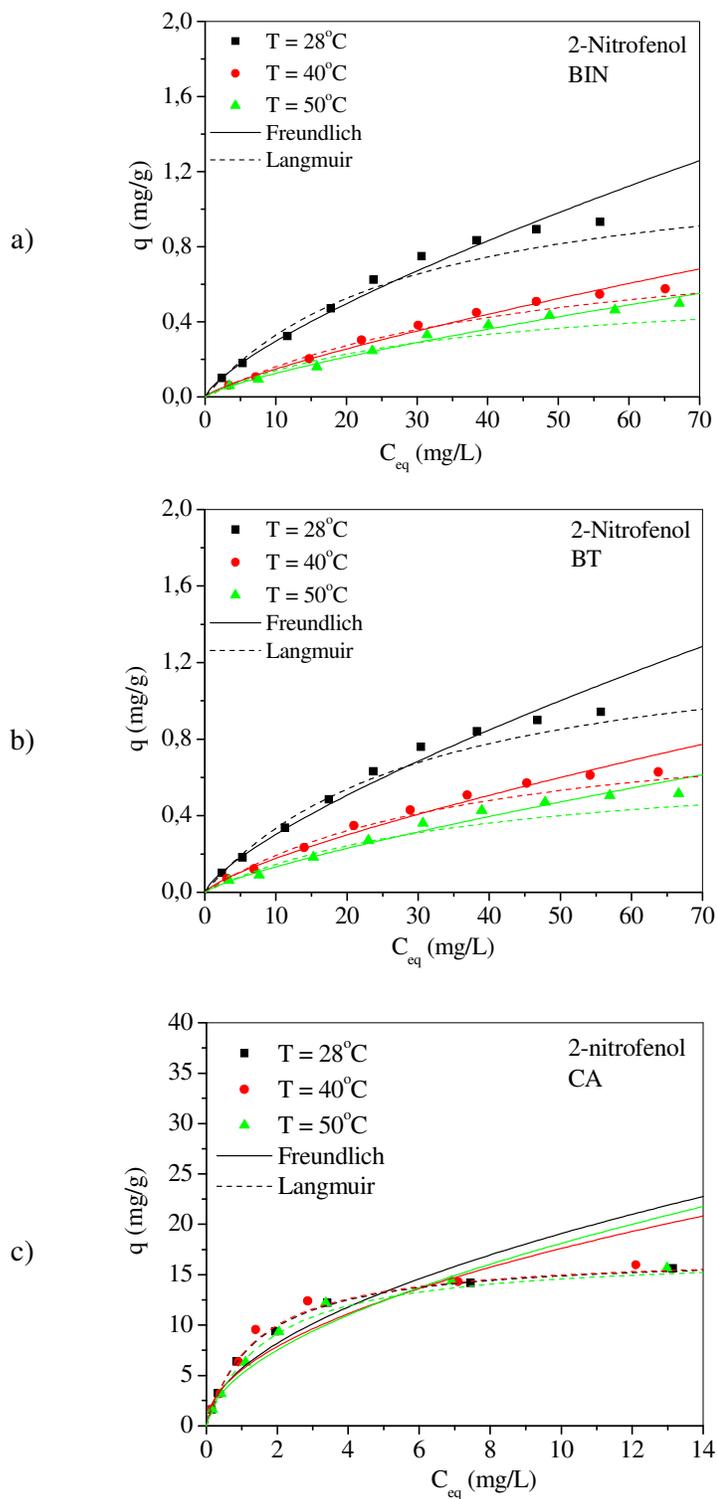


Figura 21 - Isotermas de adsorção para o 2-nitrofenol sobre pó de bagaço de casca de coco *in natura* (a), pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (b) e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M (c). Dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, pH = 6,0; T = 28, 40 e 50°C, agitação = 120 rpm.

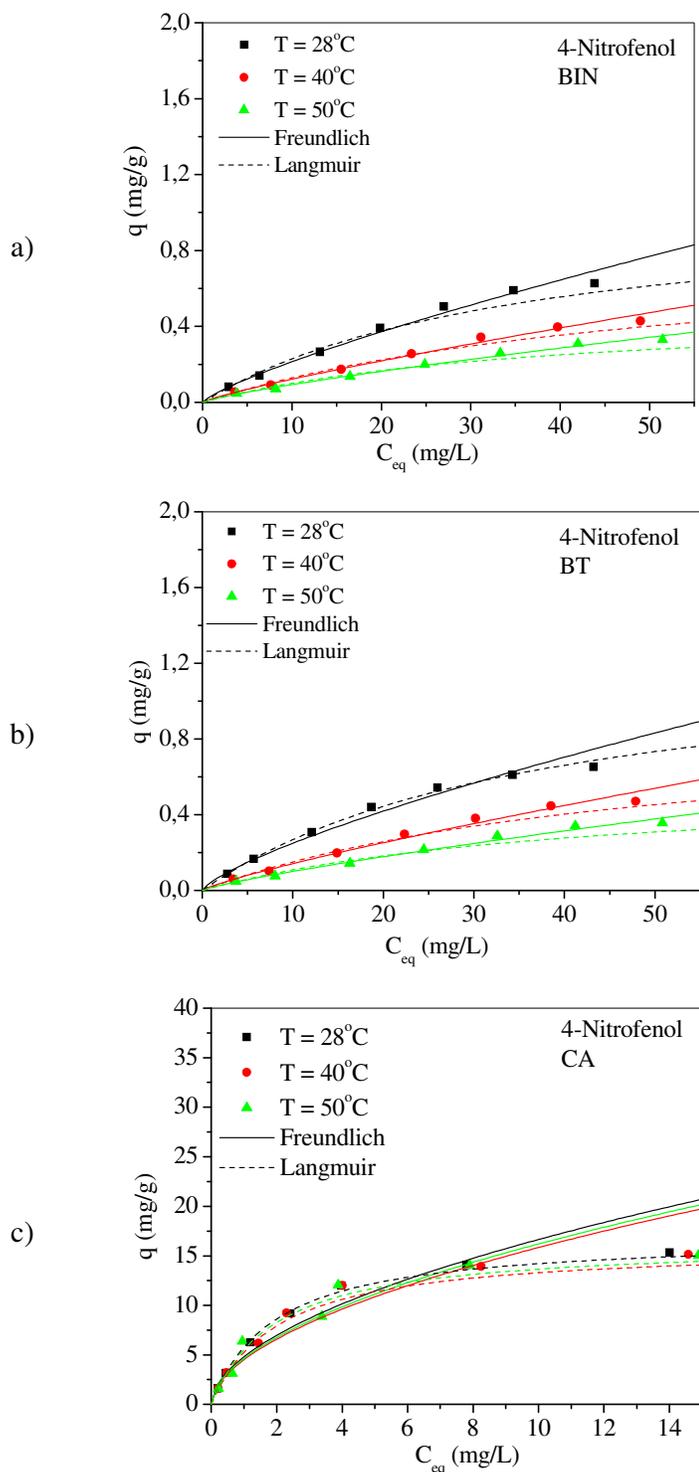


Figura 22 - Isothermas de adsorção para o 4-nitrofenol sobre pó de bagaço de casca de coco *in natura* (a), pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M (b) e carvão ativado proveniente do pó de bagaço tratado com HCl 1,0 M (c). Dosagem de pó de bagaço = 0,3 g/10mL, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL, pH = 6,0; T = 28, 40 e 50°C, agitação = 120 rpm.

Observando-se a Figura 20 é possível constatar que a adsorção de fenol, para ambos os adsorventes celulósicos (BIN e BT) nas mais baixas concentrações estudadas (entre 5 e 30 mg/L), é adequadamente descrita pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Quando se considera a faixa completa das concentrações (entre 5 e 60 mg/L), o modelo de Freundlich apresenta melhor correlação. Para o carvão ativado (CA), em toda a faixa de concentração estudada (entre 5 e 60 mg/L) os dados experimentais são melhores ajustados pelo modelo de Langmuir.

Na Figura 21 verifica-se que os dados experimentais obtidos para a adsorção de 2-nitrofenol em adsorvente celulósico in natura (BIN) até 50 mg/L se ajustam bem ao modelo de Langmuir. Para faixas de concentração maiores (0 a 70 mg/L), novamente o modelo Freundlich é o que melhor ajusta os dados experimentais. Comportamento muito semelhante é verificado para a adsorção de 2-nitrofenol em bagaço tratado ácido (BT). Para a adsorção em carvão ativado (CA), o modelo de Langmuir descreve bem os dados experimentais em toda a faixa de concentração estudada (0 a 60 mg/L), ao passo que o modelo de Freundlich ajusta bem os dados experimentais somente na faixa de concentração entre 0 e 10 mg/L.

Na Figura 22, para a adsorção de 4-nitrofenol verifica-se, mais uma vez para ambos os adsorventes celulósicos, que o modelo de Langmuir ajusta bem os dados experimentais para faixas mais baixas de concentração, entre 0 e 40 mg/L. Para faixas de concentrações mais extensas, 0 e 60 mg/L, o modelo de Freundlich predomina, e é o mais adequado para o ajuste dos dados experimentais. A adsorção de 4-nitrofenol em carvão ativado (CA) é melhor descrita pelo modelo de Langmuir na totalidade das concentrações estudadas (0 a 60 mg/L), embora para faixas de concentração mais baixas (< 10 mg/L), o modelo de Freundlich também ajusta adequadamente os dados experimentais.

Os parâmetros dos modelos Langmuir, Freundlich, os respectivos coeficientes de correlação (R^2) e a estimativa do somatório do quadrado dos erros (SQE), obtidos após modelagem dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos compostos fenólicos sobre pó do bagaço de casca de coco *in natura* (BIN), pó do bagaço tratado (BT) quimicamente com HCl 1,0 M e carvão ativado (CA).

T (°C)	Sistema		Langmuir				Freundlich			
			q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	SQE	$1/n$	K_F (L/mg)	R^2	SQE
28	F	BIN	0,537	0,033	0,969	0,157	0,784	0,021	0,992	0,025
		BT	0,638	0,031	0,976	0,113	0,791	0,022	0,993	0,022
		CA	14,2	0,263	0,997	0,024	0,533	2,891	0,932	0,258
	4NF	BIN	1,06	0,028	0,989	0,055	0,796	0,034	0,994	0,025
		BT	1,29	0,026	0,999	0,006	0,749	0,044	0,987	0,047
		CA	16,9	0,519	0,999	0,006	0,541	4,801	0,951	0,235
	2NF	BIN	1,29	0,034	0,991	0,087	0,743	0,054	0,991	0,044
		BT	1,385	0,032	0,994	0,051	0,742	0,055	0,991	0,051
		CA	17,1	0,702	0,999	0,004	0,501	5,551	0,938	0,291
40	F	BIN	0,421	0,021	0,961	0,165	0,855	0,009	0,986	0,054
		BT	0,618	0,016	0,991	0,052	0,848	0,012	0,996	0,015
		CA	14,1	0,247	0,992	0,035	0,535	2,771	0,928	0,268
	4NF	BIN	0,851	0,018	0,991	0,051	0,842	0,018	0,995	0,021
		BT	0,911	0,021	0,987	0,058	0,832	0,021	0,992	0,031
		CA	16,3	0,514	0,998	0,031	0,543	4,641	0,947	0,242
	2NF	BIN	0,935	0,021	0,989	0,058	0,783	0,024	0,992	0,039
		BT	0,948	0,026	0,985	0,078	0,757	0,031	0,988	0,058
		CA	17,1	0,686	0,993	0,043	0,525	5,691	0,918	0,358
50	F	BIN	0,282	0,022	0,893	0,396	0,886	0,006	0,967	0,153
		BT	0,411	0,017	0,947	0,215	0,891	0,007	0,982	0,079
		CA	14,6	0,222	0,999	0,006	0,551	2,671	0,947	0,209
	4NF	BIN	0,499	0,025	0,969	0,126	0,811	0,014	0,991	0,032
		BT	0,574	0,023	0,976	0,117	0,824	0,015	0,991	0,033
		CA	16,1	0,491	0,977	0,143	0,545	4,521	0,922	0,318
	2NF	BIN	0,614	0,031	0,971	0,206	0,758	0,022	0,991	0,043
		BT	0,708	0,026	0,953	0,229	0,785	0,022	0,982	0,095
		CA	17,1	0,571	0,999	0,014	0,546	5,151	0,946	0,026

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5, a capacidade adsortiva máxima (q_{max}) do pó de bagaço tratado é ligeiramente superior à do pó de bagaço *in natura*, enquanto o carvão ativado apresenta capacidade de adsorção muito superior aos materiais celulósicos (cerca de 10 a 50 vezes) dentro das mesmas condições experimentais aplicadas.

Em todos os casos, os valores de capacidade de adsorção (q_{max}) aumentaram na seqüência: 2NF > 4NF > F, indicando que para os adsorventes celulósicos a molécula de 2-nitrofenol apresenta maior afinidade de adsorção. Esta ordem pode ser explicada com base no mecanismo de formação do complexo doador-receptor entre os sítios oxigenados (carbonil, -COH, carboxil, -COOH, hidroxil, -OH) localizados na superfície do adsorvente e o anel aromático do composto fenólico. A presença do grupo nitro, que é um forte desativante do anel benzênico, favorece a formação de ligações desta natureza (HAYDAR *et al.*, 2003, AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005, FRANZ *et al.*, 2000). No caso do carvão ativado o mecanismo doador-receptor em geral é menos importante, uma vez que a adsorção é melhor explicada em termos da elevada intensidade das interações π - π entre os elétrons π dos anéis aromáticos e os elétrons π das camadas gráficas do carvão ativado, que ocorrem paralelamente ao plano basal do carvão ativado (MOHAMED *et al.*, 2006, FIERRO, *et al.*, 2007, JUNG *et al.*, 2001, GUILARDUCI, *et al.*, 2006, VILLACANAS *et al.*, 2006).

Outro fator que contribui para a maior adsorção do 2-nitrofenol é sua baixa solubilidade em água, fazendo com que o mesmo tenha maior afinidade com o adsorvente que com o solvente (LU e SORIAL, 2007). Vale ressaltar que a ordem de solubilidade apresentada para os compostos fenólicos em estudo é inversa à apresentada para a capacidade de adsorção. A baixa capacidade de adsorção da molécula de fenol se deve provavelmente a sua elevada solubilidade em água, sendo este um fator determinante para a adsorção. Entre as moléculas de 2 e 4-nitrofenol, a primeira apresenta menor impedimento estérico e menor solubilidade em água, fatores que contribuem para sua maior capacidade adsortiva.

A capacidade adsortiva dos compostos fenólicos nos adsorventes celulósicos (BIN e BT) diminui com o aumento da temperatura, o que indica a natureza exotérmica geralmente apresentada pelos processos adsortivos (CHERN e CHIEN, 2002). A diminuição da temperatura resulta em perda de energia das moléculas, o que diminui a mobilidade das mesmas em solução, favorecendo a formação do complexo adsorvido (Al-ASHED *et al.*, 2003). Nos experimentos de adsorção realizados em carvão ativado (CA), a variação de temperatura não mostrou influência sobre a capacidade adsortiva.

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2), assim como a soma dos quadrados dos erros (SQE), apresentados na Tabela 5, mostram de forma geral que para os adsorventes celulósicos, o modelo de Freundlich ajusta melhor os dados experimentais das isotermas obtidas; por outro lado, esses parâmetros mostram que o modelo de Langmuir se aplicou melhor à modelagem de adsorção quando o carvão ativado foi usado como adsorvente.

Para os mesmos valores de temperatura, a constante K_F mostra que tanto os adsorventes celulósicos, quanto o carvão ativado apresentam adsorção mais favorável para o 2-nitrofenol, seguido pelo 4-nitrofenol e por último pela molécula de fenol. De forma geral, à medida que a temperatura aumenta, os valores destas constantes mostram que o processo adsorptivo se torna menos favorável. Em todos os casos, a constante $1/n$ apresenta valor menor que 1, sugerindo processo de adsorção favorável para os compostos fenólicos nos adsorventes estudados (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005).

A maior eficiência de adsorção do carvão ativado pode ser justificada por sua provável natureza macro e microporosa, aliado à elevada área superficial, propriedades decorrente do processo de carbonização e tratamento ácido aplicados.

A estimativa dos calores de adsorção (ΔH_{ads}) para o fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em pó de bagaço *in natura*, pó de bagaço tratado quimicamente com HCl 1,0 M e carvão ativado foi feita à partir do parâmetro K_L de Langmuir, de acordo com a equação de van't Hoff (equação 31). Neste caso, o gráfico de $\ln K'$ vs $1/T$ (ANEXOS B, C e D) fornece uma reta, cuja inclinação é $-\Delta H_{ads}/R$. (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005).

$$\ln K' = \ln K'_0 - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{Eq. (31)}$$

Onde: K' é a constante de Henry da adsorção ($K' = K_L \cdot q_{máx}$), K'_0 é o fator de vant Hoff, ΔH_{ads} é o calor de adsorção, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta (K).

Segundo GUPTA E ALI, 2000 os valores de energia livre (ΔG°) podem ser estimados a partir da equação termodinâmica de Gibbs ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$). Nesta aproximação a temperatura padrão (25°C) é usada como referência e o valor de K corresponde a constante de Langmuir da adsorção (K_L) obtido a partir da isoterma correspondente a temperatura mais favorável dentro do intervalo em estudo (28°C).

A Tabela 6 apresenta os valores de entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) e de energia livre (ΔG°) para os sistemas contendo os compostos fenólicos e os adsorventes em estudo.

Tabela 6 – Valores do calor de adsorção e de energia livre para o fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF) em pó de bagaço *in natura* (BIN), pó de bagaço tratado (BT) quimicamente com HCl 1,0 M e carvão ativado proveniente do bagaço quimicamente tratado (CA).

COMPOSTO	ADSORVENTE	ΔH_{ads} (Kcal/mol)	ΔG° (Kcal/mol)
Fenol	BIN	-9,83	-2,07
	BT	-8,56	-2,03
	CA	-1,22	-3,30
4-Nitrofenol	BIN	-7,56	-1,97
	BT	-8,28	-1,93
	CA	-0,98	-3,70
2-Nitrofenol	BIN	-8,06	-2,09
	BT	-7,74	-2,05
	CA	-1,45	-3,88

A partir da Tabela 6 observam-se valores de ΔH_{ads} muito próximos e em uma faixa que caracteriza um mecanismo de adsorção tipicamente fisissorptivo. Os processos de adsorção são considerados físicos, quando ΔH_{ads} varia entre 5 e 10 Kcal/mol e químicos, quando ΔH_{ads} está compreendido entre 50 e 100 Kcal/mol (RUTHVEN, 1984). Os valores negativos de ΔH_{ads} , confirmam a natureza exotérmica do processo adsorptivo como já relatado por Ahmaruzzaman e Sharma (2005) e Polat *et al.*, (2006). Os baixos valores de calor de adsorção apresentados pelo carvão ativado decorrem da independência dos valores da capacidade de adsorção com a temperatura, dentro da faixa de valores investigados, conforme mostrado nas Figuras 20, 21 e 22. Os valores negativos de ΔG° indicam a espontaneidade do processo adsorptivo. Para as três moléculas estudadas os valores de ΔG° para a adsorção nos materiais celulósicos são muito próximos, e menos intensos que aqueles apresentados para a adsorção em carvão, indicando que o processo é mais espontâneo quando se utiliza este adsorvente.

5.2.5 Cinética de adsorção

Nas Figuras 23 a 31 estão apresentadas as curvas cinéticas de adsorção nas concentrações de 20, 40 e 60 mg/L de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol para as temperaturas de 28, 40 e 50°C, utilizando como adsorventes: bagaço de casca de coco *in natura* (BIN), bagaço de casca de coco tratado quimicamente com HCl 1,0 M (BT) e carvão ativado (CA).

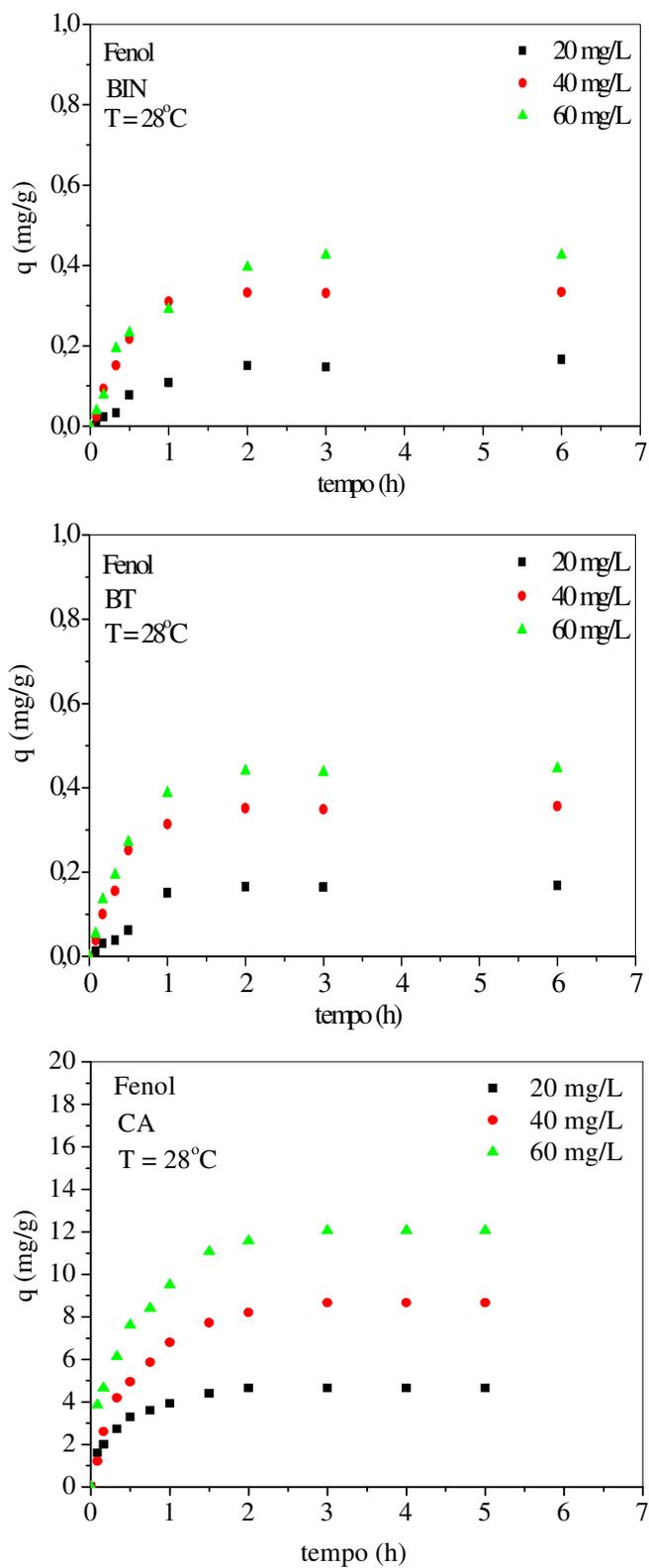


Figura 23 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do fenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 28°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.

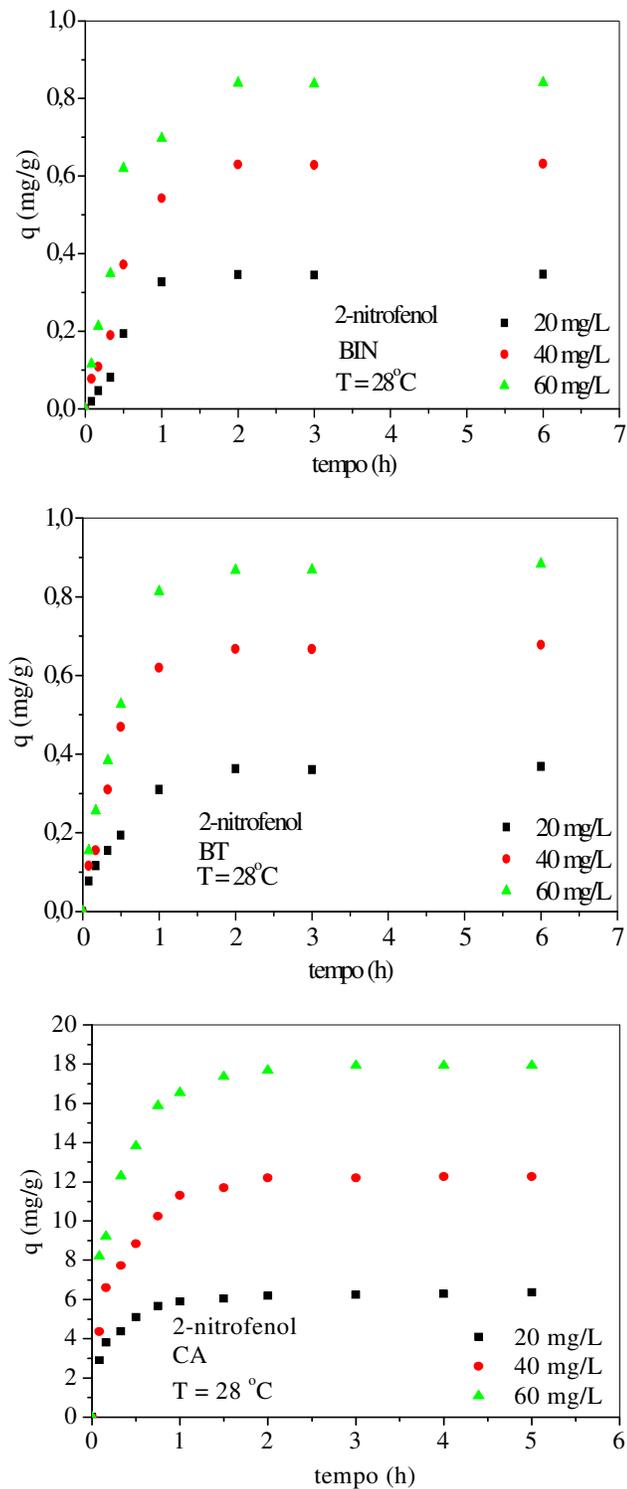


Figura 24 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 2-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. $T = 28^{\circ}\text{C}$, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ e rotação = 120 rpm.

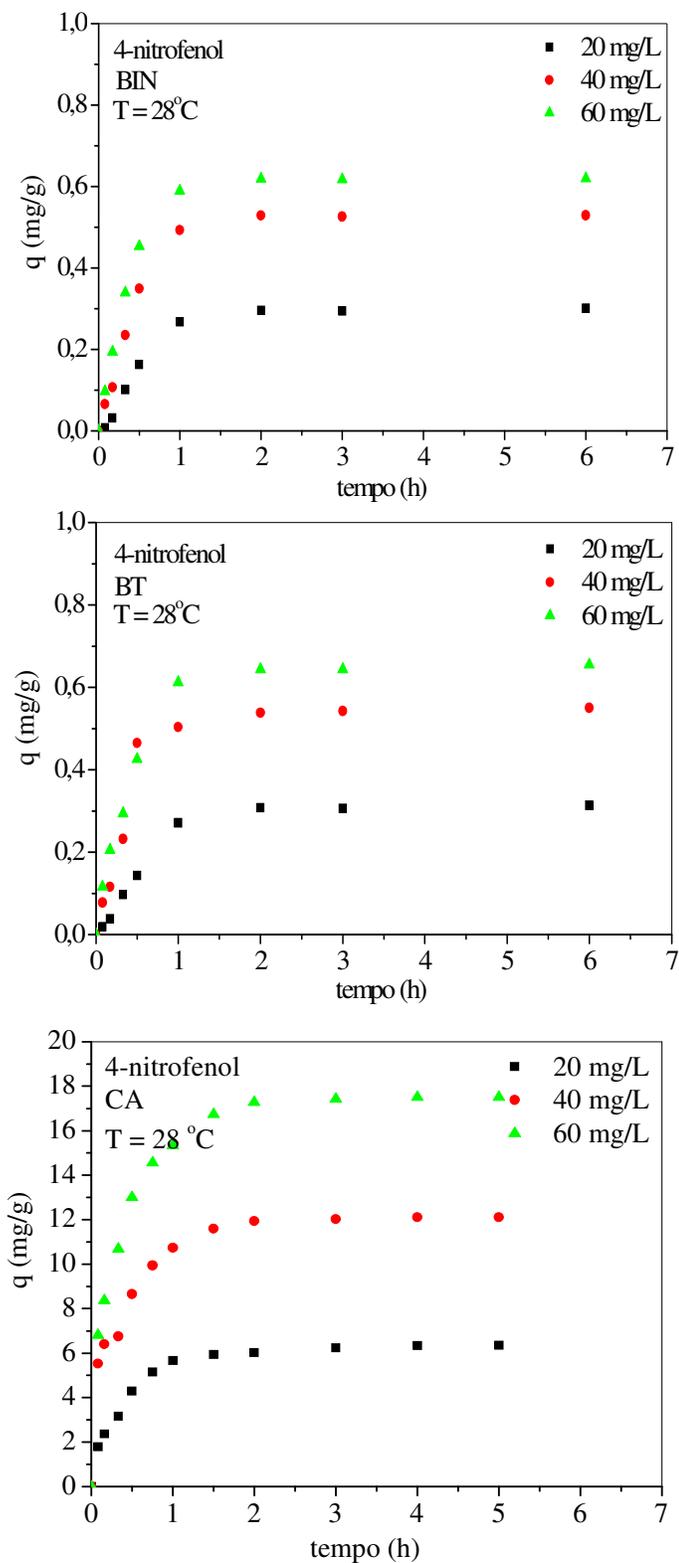


Figura 25 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 28°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.

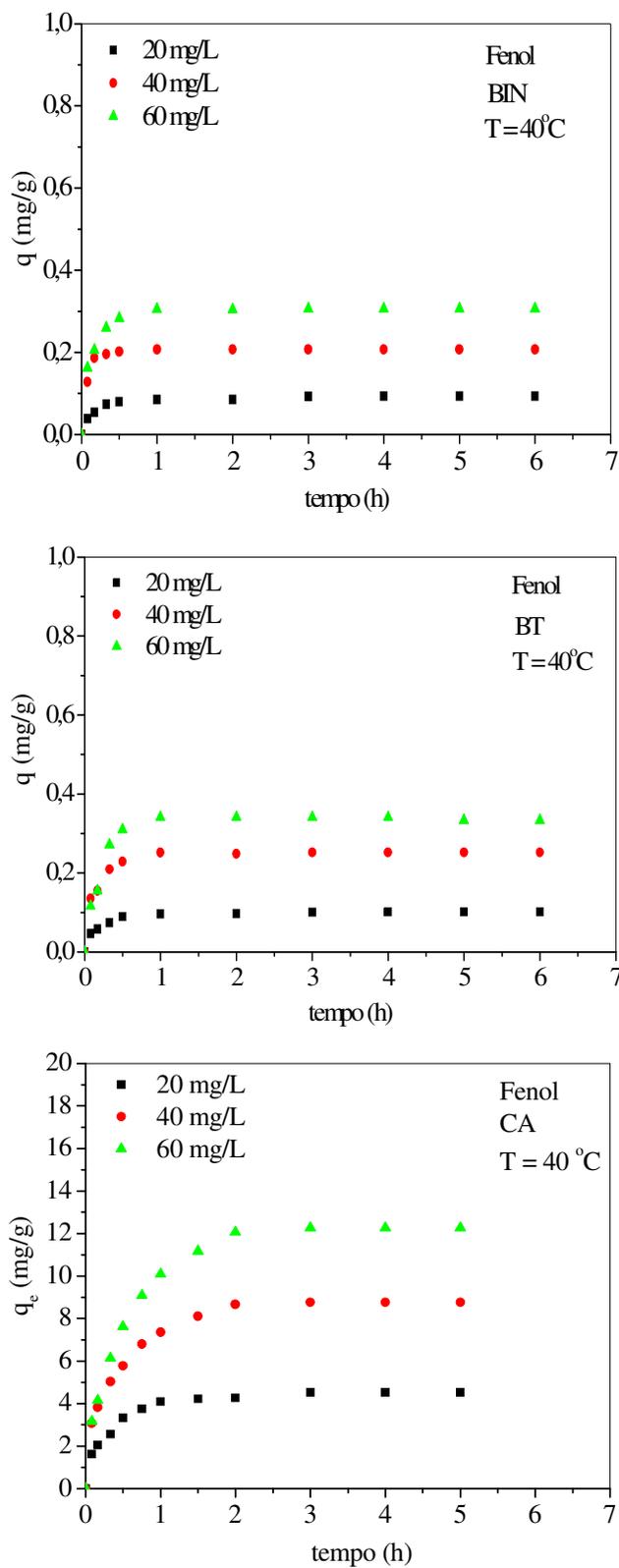


Figura 26 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do fenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. $T = 40^\circ\text{C}$, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ e rotação = 120 rpm.

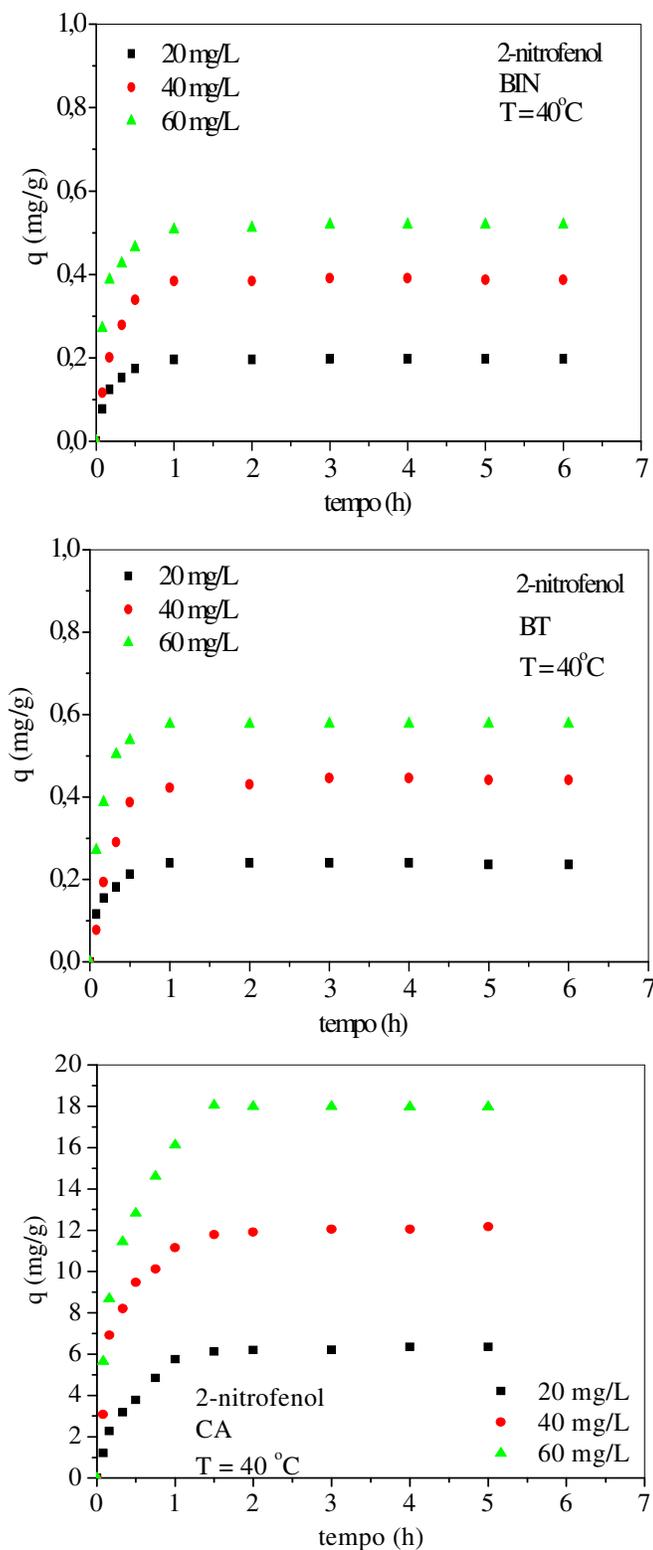


Figura 27 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 2-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. T = 40°C, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, pH = 6,0 e rotação = 120 rpm.

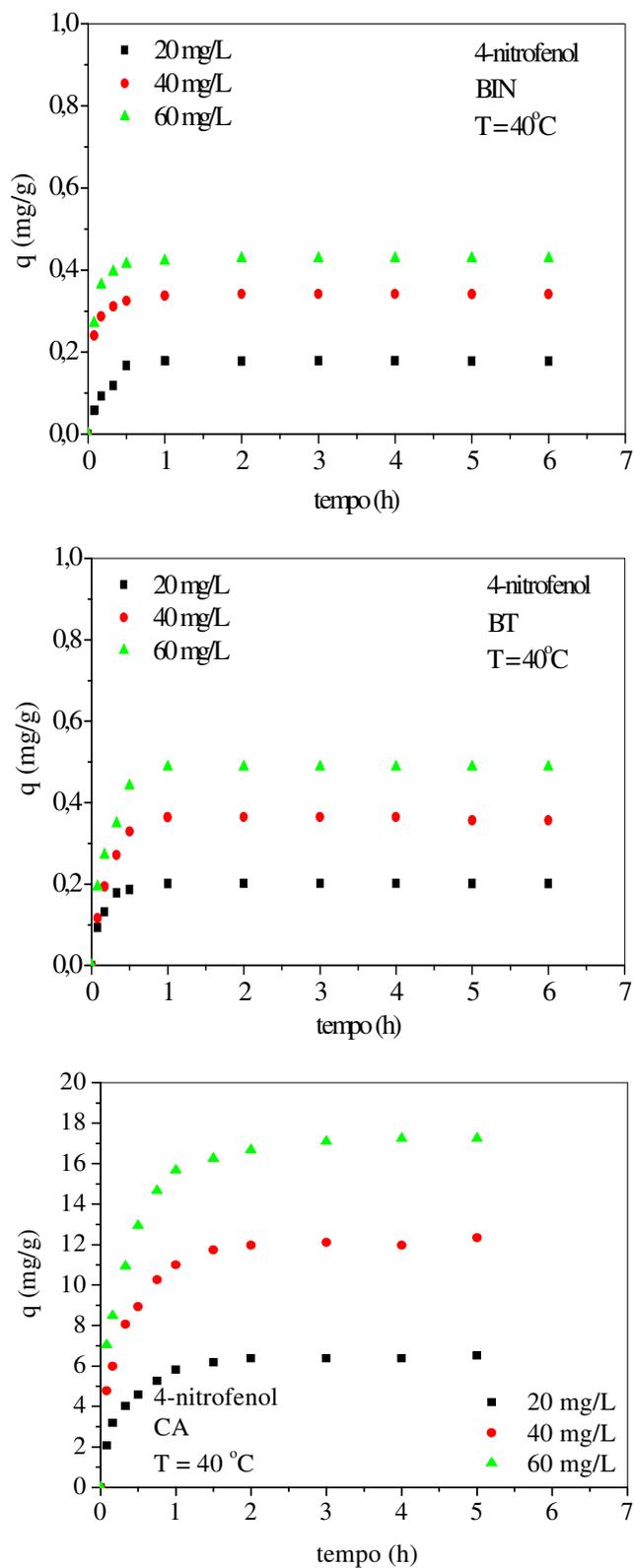


Figura 28 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. $T = 40^\circ\text{C}$, dosagem de bagaço = $0,3 \text{ g}/10\text{mL}$ de solução, dosagem de carvão = $0,03 \text{ g}/10\text{mL}$ de solução, $\text{pH} = 6,0$ e rotação = 120 rpm .

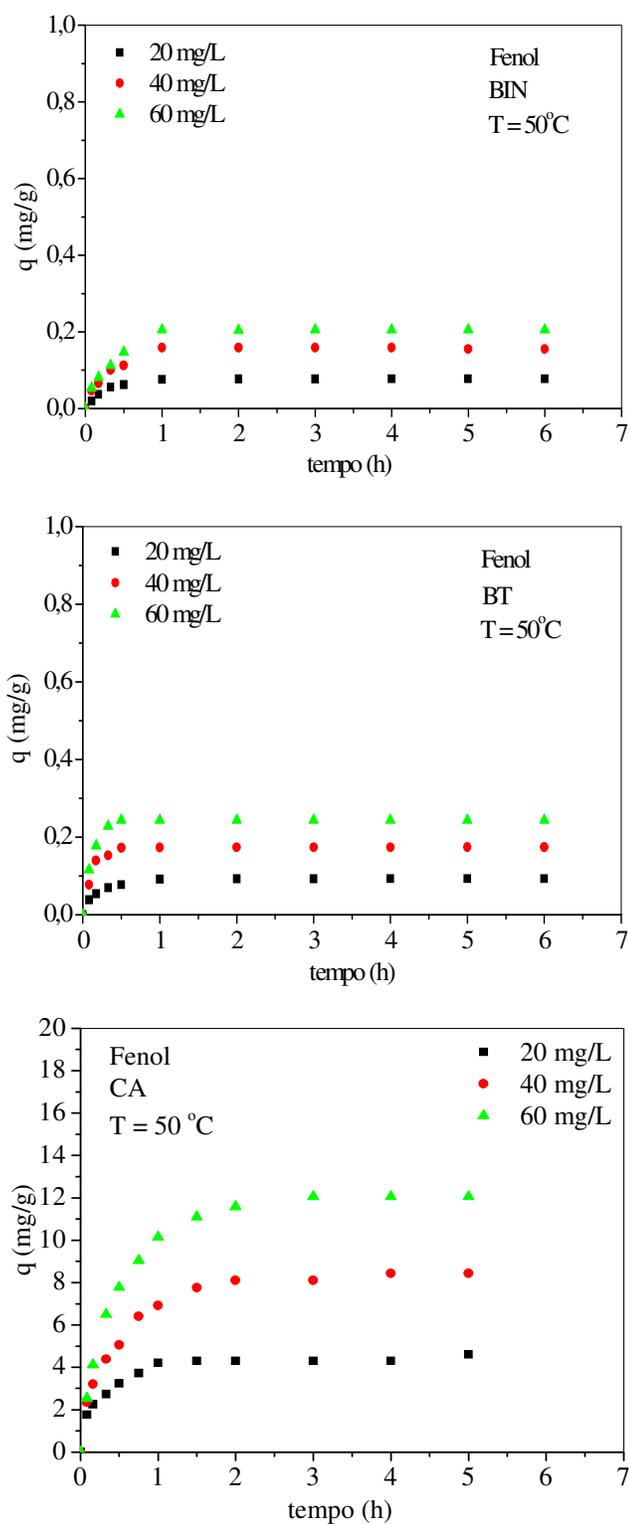


Figura 29 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do fenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. $T = 50^\circ\text{C}$, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ e rotação = 120 rpm.

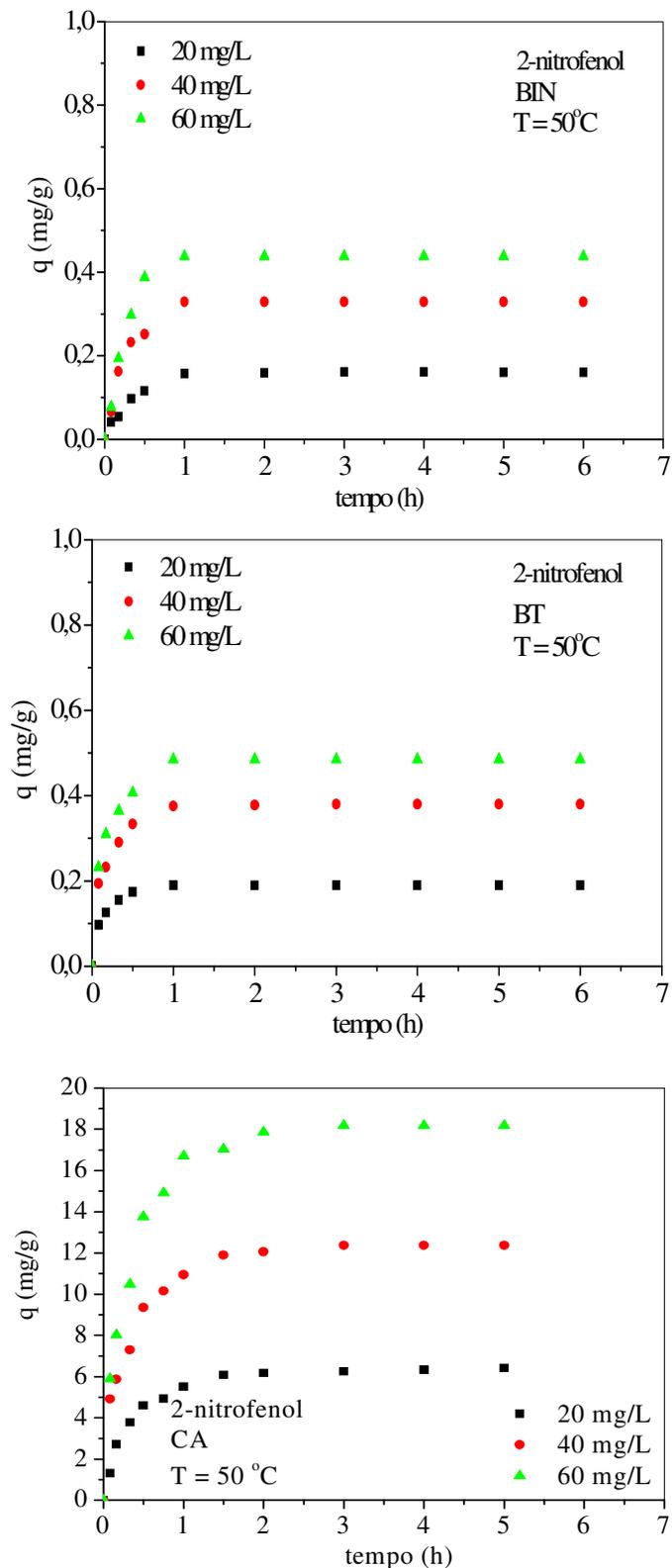


Figura 30 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 2-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. $T = 50^\circ\text{C}$, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ e rotação = 120 rpm.

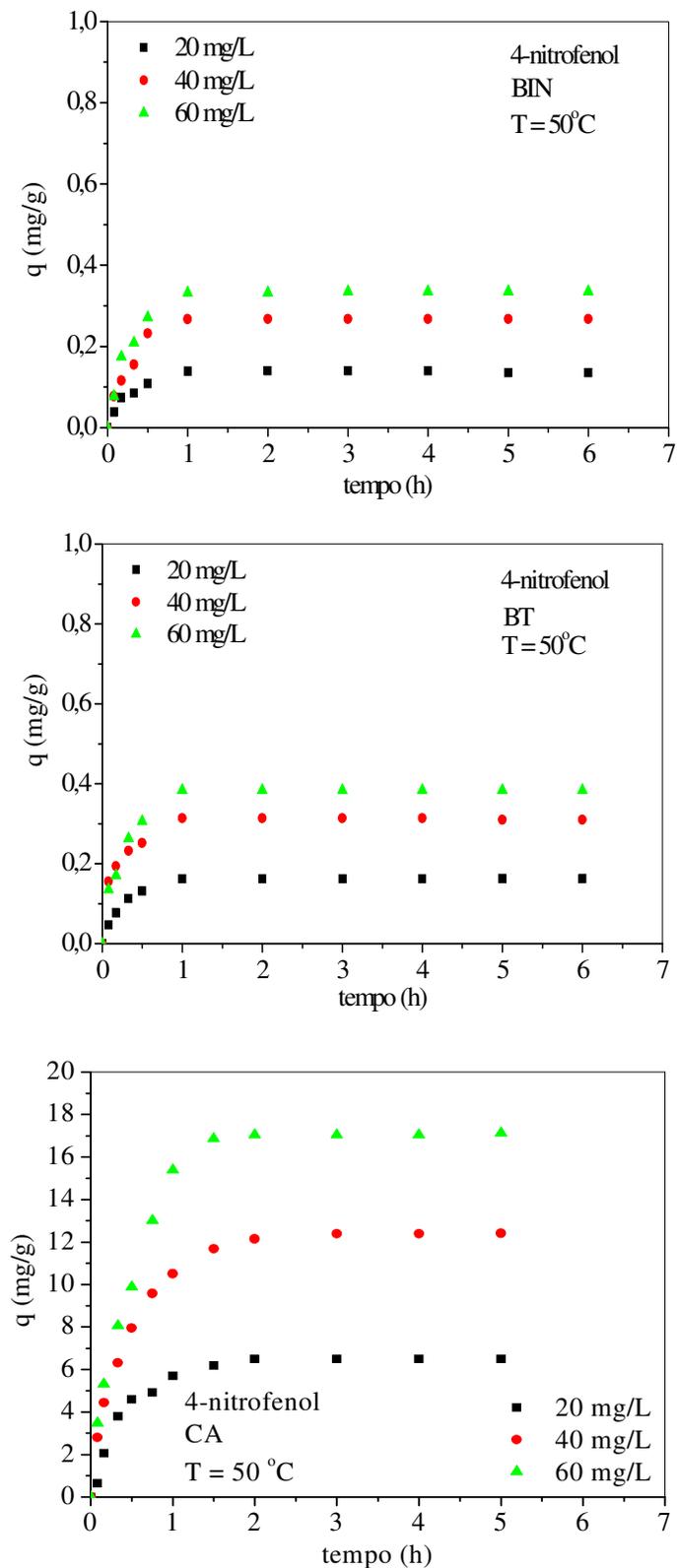


Figura 31 - Influência da concentração inicial na cinética de adsorção do 4-nitrofenol nos adsorventes: BIN, BT e CA. $T = 50^\circ\text{C}$, dosagem de bagaço = 0,3 g/10mL de solução, dosagem de carvão = 0,03 g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$ e rotação = 120 rpm.

Em geral, nas Figuras 23 a 31 a quantidade de compostos fenólicos adsorvidos aumenta com o tempo de contato, atingindo o equilíbrio em 2 h de contato. De forma geral, o tempo de equilíbrio mostrou-se praticamente independente da concentração inicial dos fenóis em estudo. Adicionalmente, em todos os casos, o processo de adsorção é mais rápido nos momentos iniciais, o que pode ser justificado pela elevada concentração de sítios vazios no início do processo adsorptivo. À medida que estes sítios vão sendo ocupados passam a atuar também forças repulsivas entre as moléculas adsorvidas e aquelas presentes em solução (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

Para as moléculas estudadas nas condições de processo aplicadas, a cinética de adsorção mostrou-se muito semelhante para as moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, conforme será visto posteriormente nas representações segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem (CRINI, 2007 *apud* BULUT, 2008).

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren está representado na equação 32 a seguir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. (32)}$$

Onde: k_1 (min^{-1}) é a constante de pseudo-primeira ordem, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e q_t a quantidade adsorvida em um tempo t .

A descrição segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay (1999) segue as equações 33 (forma diferencial) e 34 (forma linearizada):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. (33)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. (34)}$$

Onde: k_2 (g/(mg.min)) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, q_e (mg/g) é a capacidade adsorptiva no equilíbrio e q_t a quantidade adsorvida em um tempo t .

Nas Figuras 32, 33 e 34 estão apresentadas as modelagens cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, para as amostras de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, nas temperaturas de 28, 40 e 50 °C.

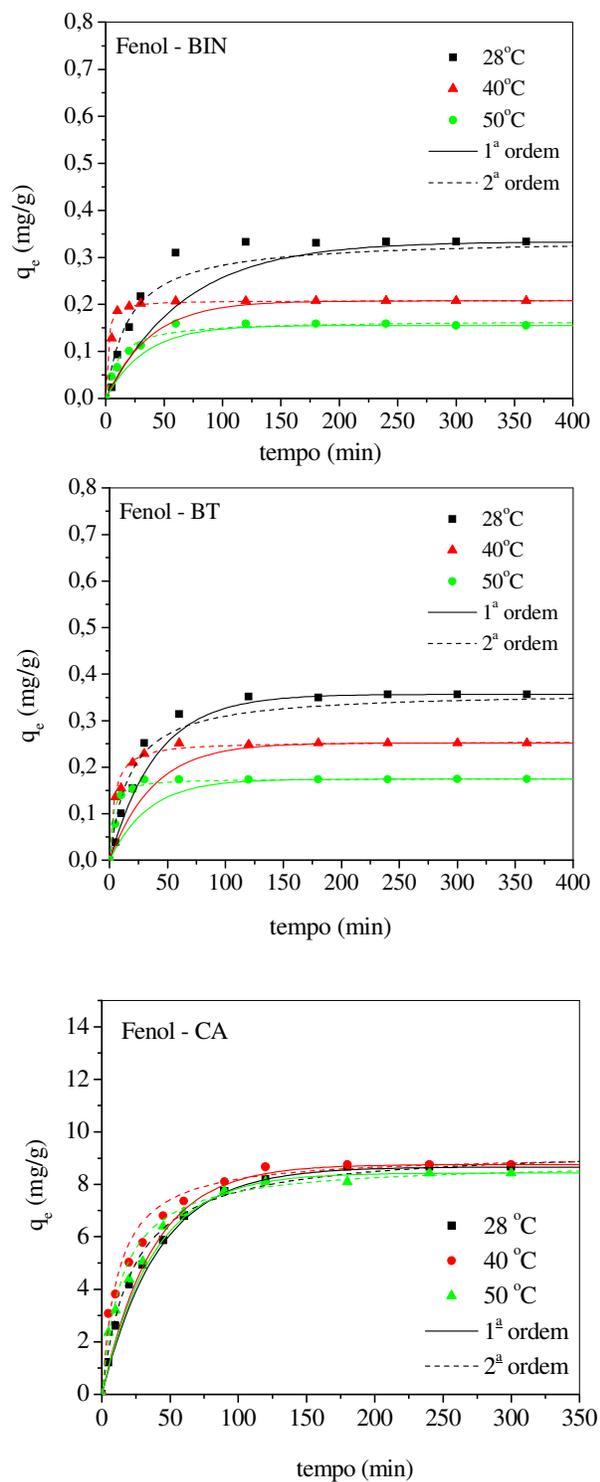


Figura 32 - Modelagem cinética da adsorção de fenol em: (a) bagaço de casca de coco *in natura*, (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M e (c) carvão ativado. $C_o = 40$ mg/L, $T = 28, 40$ e 50°C , dosagem de bagaço = $0,3$ g/10mL de solução, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$.

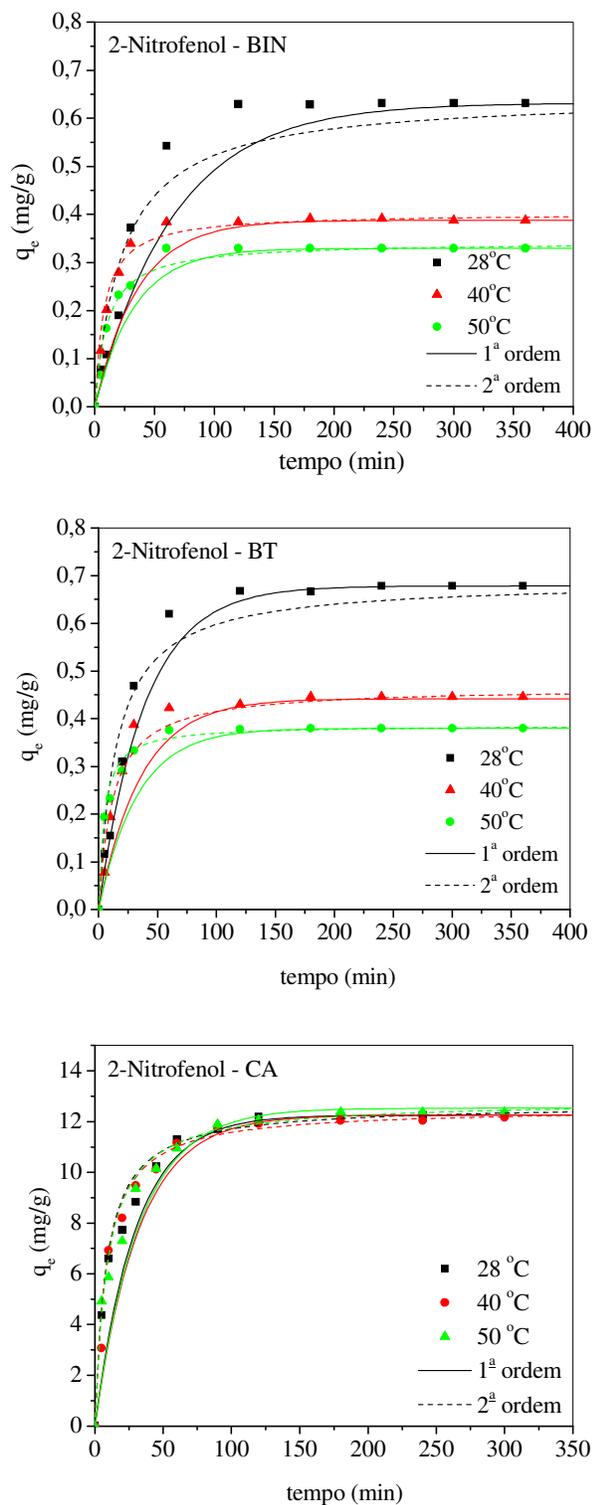


Figura 33 - Modelagem cinética da adsorção de 2-nitrofenol em: (a) bagaço de casca de coco *in natura*, (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M e (c) carvão ativado. $C_o = 40$ mg/L, $T = 28, 40$ e 50°C , dosagem de bagaço = $0,3$ g/10mL de solução, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$.

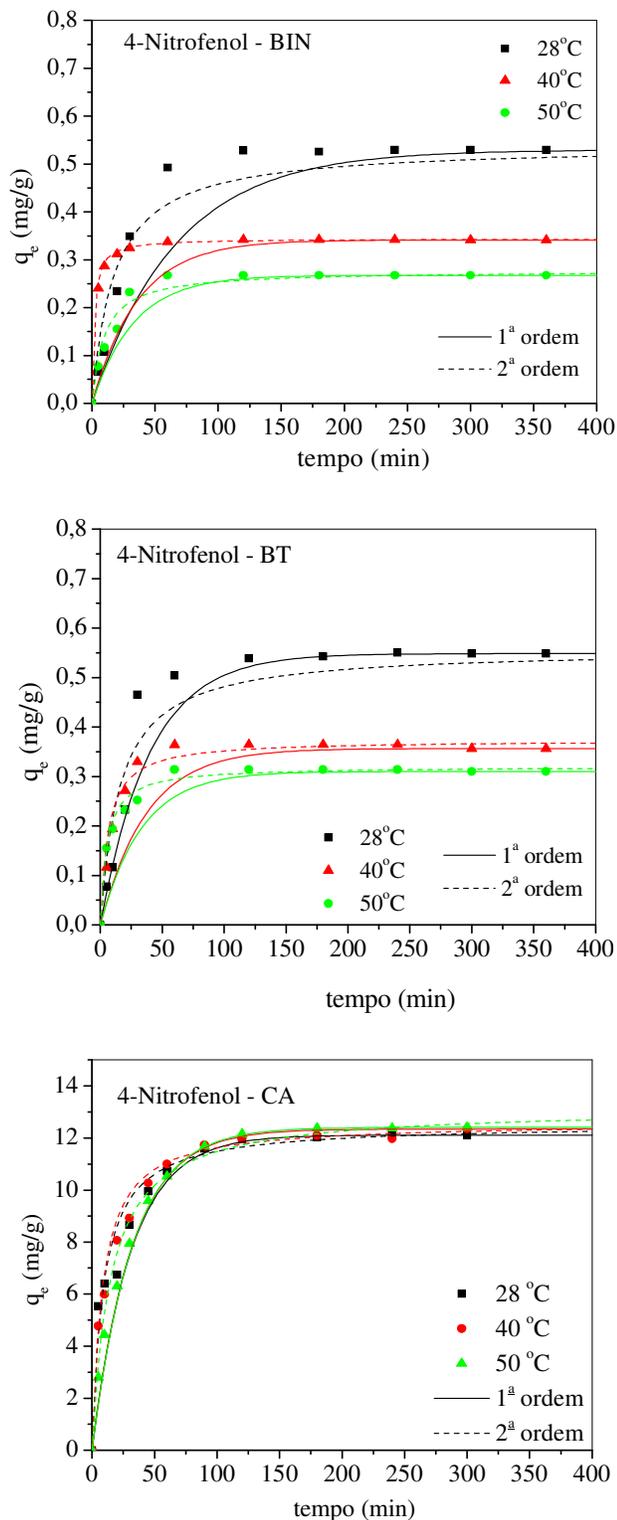


Figura 34 - Modelagem cinética da adsorção de 4-nitrofenol em: (a) bagaço de casca de coco *in natura*, (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1,0 M e (c) carvão ativado. $C_o = 40$ mg/L, $T = 28, 40$ e 50°C , dosagem de bagaço = $0,3$ g/10mL de solução, dosagem de carvão = $0,03$ g/10mL de solução, $\text{pH} = 6,0$.

De acordo com as Figuras 32, 33 e 34, verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta melhor os dados experimentais, sendo este fato mais pronunciado para os adsorventes celulósicos. Verifica-se, ainda, para os adsorventes celulósicos, que o aumento da temperatura provoca um aumento na velocidade de adsorção e uma diminuição da capacidade adsorptiva. Isto pode ser justificado pelo fato de que, a princípio, quando ainda há um grande número de sítios ativos disponíveis, a maior energia cinética das moléculas de adsorbato possibilita um maior número de choques efetivos entre estas e os sítios ativos do adsorvente. À medida que estes sítios vão sendo ocupados, fatores como repulsão entre moléculas adsorvidas e as presentes em solução começam a atuar e, a grande mobilidade destas moléculas, favorecida pelo aumento da temperatura, passa a dificultar a formação dos complexos adsorptivos.

No caso do carvão ativado, verifica-se uma menor variação da capacidade adsorptiva e da cinética do processo, ao aumento de temperatura. Observa-se ainda que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta melhor os dados experimentais obtidos para o carvão ativado que para os adsorventes celulósicos.

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os parâmetros das modelagens cinéticas segundo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem adotados neste trabalho.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação obtidos a partir do modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol nos adsorventes BIN, BT e CA. $C_0 = 40$ mg/L.

Adsorbato	T (°C)	k_1 (min ⁻¹)			R^2			SQE		
		BIN	BT	CA	BIN	BT	CA	BIN	BT	CA
F	28	0,0147	0,0248	0,0242	0,8603	0,8929	0,9941	0,0083	0,0009	0,0017
	40	0,0266	0,0268	0,0269	0,9072	0,8420	0,9841	0,0147	0,0142	0,0074
	50	0,0301	0,0302	0,0267	0,9047	0,9030	0,9918	0,0055	0,0135	0,0051
4NF	28	0,0149	0,0252	0,0321	0,8617	0,9019	0,9799	0,0054	0,0017	0,0073
	40	0,0276	0,0269	0,0315	0,9078	0,8996	0,9805	0,0166	0,0106	0,0031
	50	0,0304	0,0300	0,0311	0,9064	0,9059	0,9980	0,0059	0,0110	0,0021
2NF	28	0,0151	0,0256	0,0336	0,8999	0,9075	0,9717	0,0044	0,0003	0,0061
	40	0,0279	0,0277	0,0365	0,8716	0,8388	0,9781	0,0090	0,0046	0,0041
	50	0,0301	0,0303	0,0309	0,8991	0,9052	0,9817	0,0030	0,0114	0,0070

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol nos adsorventes BIN, BT e CA. $C_0 = 40$ mg/L.

Adsorbato	T (°C)	q_e (mg/g)			k_2 (g/mg.min)			R^2			SQE		
		BIN	BT	CA	BIN	BT	CA	BIN	BT	CA	BIN	BT	CA
F	28	0,3402	0,3627	9,4250	0,1450	0,1612	0,0048	0,9982	0,9993	0,9928	0,0012	0,0010	0,0023
	40	0,2084	0,2555	9,1575	3,5195	1,0197	0,0093	1,000	0,9998	0,9976	0,0008	0,0004	0,0007
	50	0,1654	0,1758	8,8652	0,5718	2,2894	0,0076	0,9984	0,9998	0,9967	0,0001	0,0027	0,0008
4NF	28	0,5390	0,5572	12,5313	0,1047	0,1141	0,0088	0,9991	0,9992	0,9982	0,0009	0,0019	0,0013
	40	0,3440	0,3734	12,5944	1,7416	0,4307	0,0095	1,000	0,9992	0,9988	0,0001	0,0023	0,0004
	50	0,2773	0,3203	13,1579	0,3846	0,5917	0,0052	0,9982	0,9996	0,9964	0,0018	0,0003	0,0014
2NF	28	0,6470	0,6886	12,6743	0,0650	0,0954	0,0095	0,9986	0,9995	0,9987	0,0025	0,0009	0,0005
	40	0,4025	0,4659	12,5313	0,3273	0,1755	0,0096	0,9993	0,9973	0,9986	0,0017	0,0004	0,0029
	50	0,3427	0,3864	12,8205	0,2864	0,5626	0,0086	0,9978	0,9998	0,9986	0,0002	0,0003	0,0008

Em geral, tanto os coeficientes de correlação (R^2) quanto a estimativa da soma do quadrado dos erros (SQE), apresentados nas Tabelas 7 e 8, indicam que as cinéticas de adsorção apresentam maior concordância com o modelo de pseudo-segunda ordem, conforme já relatado por Srivastava *et al.*, (2006) e Fierro *et al.*, (2007).

De acordo com os valores das constantes cinéticas de adsorção de primeira ordem (k_1), apresentados na Tabela 7, verifica-se que, no caso dos adsorventes celulósicos, ocorre um aumento da velocidade de adsorção, à medida que a temperatura é aumentada. No caso do carvão ativado, praticamente não se observa nenhuma correlação com a temperatura. Os valores da constante cinética aumentam e diminuem aleatoriamente dentro de uma diferença muito pequena entre os valores obtidos.

Na Tabela 8, verifica-se tanto para o pó de bagaço *in natura*, quanto para o pó de bagaço tratado, uma diminuição da capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura. Para o carvão ativado, os valores de capacidade de adsorção, praticamente não sofrem alteração com as variações de temperatura.

Para os bagaços *in natura* e tratado, a capacidade de adsorção aumentou na ordem: F < 4NF < 2NF. No caso do carvão, a ordem apresentada foi a seguinte: F < 4NF \cong 2NF. Em ambos os casos, o processo é significativamente mais favorável para as espécies nitrossubstituídas.

5.2.6 Caracterização final das soluções fenólicas

A determinação de alguns parâmetros de monitoramento da qualidade dos efluentes foi realizada ao fim dos processos adsorptivos de remoção dos compostos fenólicos em estudo. Nas Tabelas 9, 10 e 11 estão apresentadas as análises físico-químicas para as soluções de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol investigadas.

Tabela 9 – Caracterização final da solução de fenol após realização dos processos adsorptivos sobre as fases adsorventes: BIN (pó de bagaço de casca de coco *in natura*), BT (pó de bagaço de casca de coco tratado) e CA (carvão ativado). $C_0 = 20$ mg/L, T = 28°C.

Parâmetro	Solução Inicial	Fase Adsorvente		
		BIN	BT	CA
pH	6,20	5,85	5,68	5,93
Turbidez (NTU)	1,10	10,9	7,46	0,97
Conc. residual de fenol (mg/L)	-	16,1	15,7	5,91
Remoção de fenol (%)	-	19,5	21,5	70,4

Tabela 10 – Caracterização final da solução de 4-nitrofenol após realização dos processos adsorptivos sobre as fases adsorventes: BIN (bagaço *in natura*), BT (bagaço tratado) e CA (carvão ativado). $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$.

Parâmetro	Solução inicial	Adsorvente		
		BIN	BT	CA
pH	6,18	5,79	5,65	5,89
Turbidez (NTU)	1,09	16,6	10,3	0,94
Conc. residual de 4-nitrofenol (mg/L)	-	12,9	11,9	0,39
Remoção de 4-nitrofenol (%)	-	35,5	40,5	98,1

Tabela 11 – Caracterização final da solução de 2-nitrofenol após realização dos processos adsorptivos sobre as fases adsorventes: BIN (bagaço *in natura*), BT (bagaço tratado) e CA (carvão ativado). $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$.

Parâmetro	Solução inicial	Adsorvente		
		BIN	BT	CA
pH	6,20	5,78	5,64	5,88
Turbidez (NTU)	1,22	14,8	9,86	1,16
Conc. residual de 2-nitrofenol (mg/L)	-	11,1	10,1	0,26
Remoção de 2-nitrofenol (%)	-	44,5	49,5	98,7

Baseado nos valores apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12 constata-se um pequeno decréscimo nos valores de pH, o qual pode ser atribuído à liberação de grupos de natureza ácida presentes na superfície do adsorvente. Este decréscimo foi mais acentuado nas soluções tratadas com o adsorvente celulósico tratado com ácido (BT), o que pode ser atribuído a resíduos de acidez provenientes do tratamento com ácido clorídrico. As soluções tratadas com carvão ativado (CA), adsorvente menos ácido, apresentaram comportamento semelhante, e nelas se observaram as menores variações de pH.

Com relação à turbidez, os altos valores verificados para as soluções tratadas pelos adsorventes celulósicos fibrosos indicam que estes materiais liberam substâncias orgânicas (corantes) e partículas finamente divididas para o meio. No caso do carvão ativado, praticamente não se verifica alteração da turbidez, demonstrando a estabilidade superior deste adsorvente. Quanto à qualidade final do efluente medida pela remoção de fenol ou concentração residual deste poluente, os resultados obtidos nas condições empregadas não foram considerados satisfatórios quanto ao teor final de fenóis a serem descartados (0,5 mg/L, segundo CONAMA N° 357), a exceção da adsorção dos nitrofenóis em carvão ativado.

Para futuras implementações, consideradas as capacidades de adsorção determinadas neste estudo, os valores de concentração inicial limite de fenol no efluente que permitem tratamento adsorptivo dentro dos padrões de lançamento são de 0,63 e 1,68 mg/L para o bagaço tratado ácido (BT) e carvão ativado (CA), respectivamente. No caso do 4-nitrofenol, as correspondentes concentrações iniciais limites são de 0,84 e 26,3 mg/L, e para o 2-nitrofenol de 0,97 e 38,4 mg/L empregando os mesmos adsorventes (BT e CA).

5.2.7 Estudos preliminares de recuperação dos adsorbatos (dessorção)

Estudos preliminares de dessorção foram realizados para recuperação dos compostos fenólicos adsorvidos pelos adsorventes: pó de bagaço de casca de coco tratado e carvão ativado, justificando os aspectos da disposição ambiental dos resíduos sólidos e viabilidade econômica em estudo. Experimentalmente, uma solução de NaOH 0,01M foi utilizada para promover a remoção do composto fenólico. O uso deste reagente pode ser atribuído ao fato do mesmo promover a formação de sais sódicos de fenol, facilitando a dessorção de fenol da superfície do adsorvente (ÖZKAYA, 2006).

Os ensaios de recuperação/dessorção à temperatura ambiente (28°C) foram conduzidos segundo o seguinte procedimento experimental: inicialmente, deixou-se uma massa de adsorvente (0,9g de pó de bagaço de casca de coco/0,09g de carvão ativado) em contato com 30mL de solução fenólica 20 mg/L. Após 2 h de agitação, foi feita uma filtração a vácuo, separando-se a massa de adsorvente da solução residual de composto fenólico.

A massa proveniente do processo adsorptivo foi deixada em contato com 30mL de solução de NaOH 0,01 M, retirando-se alíquotas nos tempos de 20, 40, 60, 90 e 120 min. Após acidificação com HCl 1,0 M, as amostras foram analisadas por cromatográfica líquida.

Os gráficos de recuperação de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, através do contato da solução alcalina com pó de bagaço de casca de coco tratado e carvão ativado, estão apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

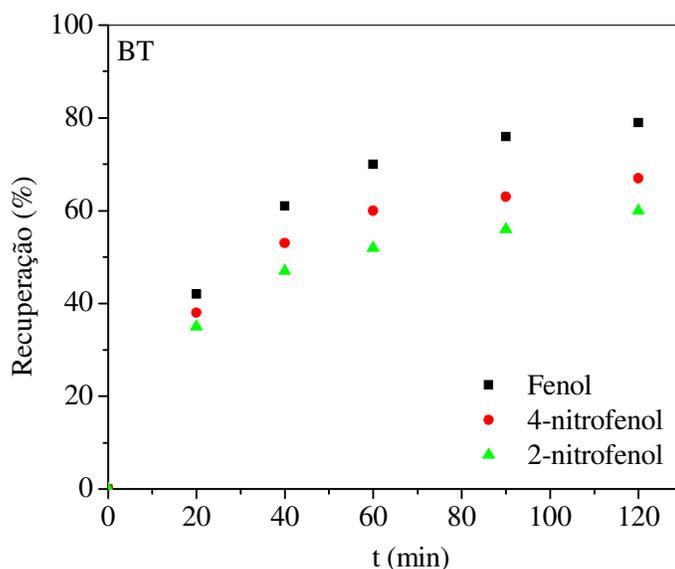


Figura 35 - Fração recuperada de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol a partir do pó de bagaço de casca de coco tratado (BT) usando solução 0,01M de NaOH como dessorvente. T = 28°C.

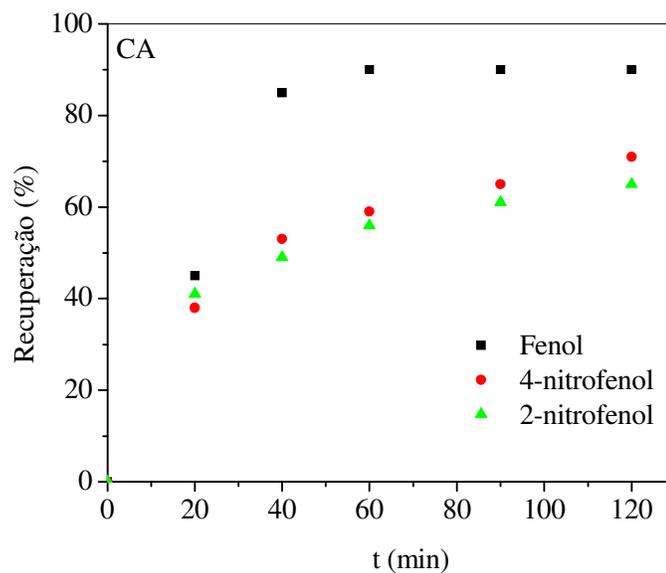


Figura 36 - Fração recuperada de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol a partir do carvão ativado (CA) usando solução 0,01M NaOH como dessorvente. T = 28°C.

Os dados apresentados nas Figuras 35 e 36 comprovam a boa eficiência do processo de dessorção utilizando como agente de recuperação a solução de NaOH 0,01M. Nos experimentos realizados com pó de bagaço saturado com solução fenólica, foram obtidas recuperações de 79% de fenol, 67% de 4-nitrofenol e 60% de 2-nitrofenol.

Para o carvão ativado, os correspondentes percentuais de recuperação foram de 90, 71 e 65%, para o fenol, o 4-nitrofenol e o 2-nitrofenol.

De acordo com os dados apresentados, tanto para o processo de dessorção em pó de bagaço quanto em carvão ativado, o processo é mais favorável para o fenol, seguido do 4-nitrofenol e por último pelo 2-nitrofenol. Esta ordem é inversa à apresentada para o processo de adsorção e pode ser justificada pelo grau de solubilidade de cada uma destas moléculas em meio aquoso.

5.3 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA FOTOASSISTIDA, FENTON E ELETROQUÍMICA

5.3.1 Estudos cinéticos de degradação fotoassistida e Fenton de Fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em meio aquoso

A modelagem cinética de degradação dos compostos fenólicos via processos fotolítico, fotoquímico e Fenton, foi realizada segundo o modelo matemático não-linear de pseudo-primeira ordem, descrito por CHAN e CHU (2003), o qual obedece a equação 35:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad \text{Eq. (35)}$$

Onde: C é a concentração remanescente do composto no sistema após certo tempo reacional t (min), C_0 é a concentração inicial do mesmo, ρ (min) e σ (adimensional) são constantes relacionadas à cinética reacional e à capacidade oxidativa, respectivamente.

Os valores das constantes ρ e σ são obtidos através da linearização da equação 35, demonstrada na equação 36.

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \rho + \sigma \cdot t \quad \text{(Eq. 36)}$$

No gráfico $t/(1-C/C_0)$ versus t , o valor da constante cinética (ρ) é fornecido pela interseção da reta obtida por regressão linear, no eixo y, enquanto o valor da capacidade oxidativa (σ) do sistema é obtido pela inclinação desta reta. A expressão geral do modelo e sua forma linear estão representadas na Figura 37.

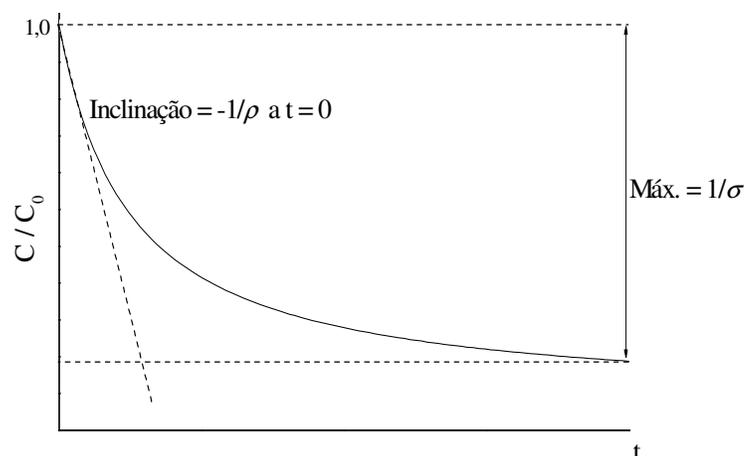


Figura 37 – Forma linear do modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem utilizado para descrever a cinética reacional de oxidação avançada.

Na Figura 37, a inclinação da curva de decaimento a um dado tempo pode ser obtida matematicamente pela derivação da equação 36:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma \cdot t)^2} \quad (\text{Eq. 37})$$

Quando t é zero, a inclinação nas condições iniciais pode ser obtida pela equação 38:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = \frac{-1}{\rho} \quad (\text{Eq. 38})$$

Desta forma, quanto maior o valor de $1/\rho$ (constante cinética, min^{-1}) mais rápido será o decaimento da concentração do composto. Quando t tende ao infinito, a reciprocidade da constante σ é a fração máxima de remoção teórica do composto, correspondente à capacidade de oxidação máxima do sistema ao final da reação, conforme a equação 39.

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad (\text{Eq. 39})$$

Na Figura 38 está apresentado o perfil cinético de degradação do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol frente ao tratamento fotolítico a uma intensidade luminosa constante de 64 mW/cm². A concentração inicial de cada composto fenólico adotada foi de 20 mg/L.

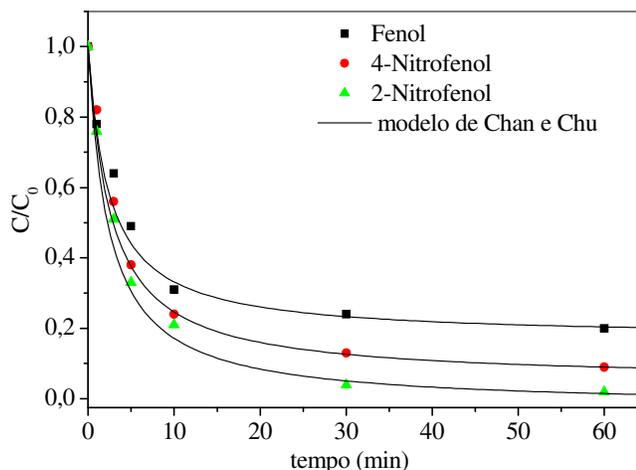


Figura 38 – Cinética de degradação fotolítica dos compostos fenólicos. $C_0 = 20$ mg/L, $I_0 = 64$ mW/cm², $T = 28^\circ\text{C}$.

Baseado na Figura 38 pode-se dizer que a cinética de degradação fotolítica dos compostos fenólicos em estudo é bastante rápida nos instantes iniciais da reação, ficando praticamente estável após 30 minutos de processo. Dentro das condições aplicadas, os valores máximos de degradação foram de aproximadamente 80% para o fenol, 91% para o 4-nitrofenol e 98% para o 2-nitrofenol.

De acordo com a Figura 38, todos os compostos fenólicos apresentam comportamento cinético adequadamente descrito pelo modelo matemático aplicado, conforme pode ser verificado pelos elevados valores do coeficiente de correlação (R^2) e baixas estimativas da soma do quadrado dos erros (SQE). A Tabela 12 apresenta os valores das constantes cinéticas para o fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem.

Tabela 12 – Valores das constantes cinéticas para oxidação fotolítica das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem.

Composto	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	R^2	SQE
Fenol	0,35	0,83	0,993	0,042
4-Nitrofenol	0,37	0,95	0,982	0,027
2-Nitrofenol	0,43	1,02	0,934	0,021

Os valores da constante cinética $1/\rho$ (min^{-1}) e da taxa de degradação $1/\sigma$ apresentados na Tabela 12 mostram que a degradação dos compostos fenólicos pelo processo fotolítico segue a ordem: $F < 4NF < 2NF$.

De acordo com Yuan *et al.*, (2006) e Kavitha e Palanivelu (2005), o radical OH^\bullet tem forte caráter eletrofílico e ataca o átomo de carbono do anel aromático com maior densidade eletrônica. No caso dos compostos nitrossubstituídos o ataque eletrofílico do radical OH^\bullet ocorre na posição do anel ativada pelos dois substituintes: OH e NO_2 . O substituinte elétron-doador (OH) aumenta a densidade eletrônica nas posições *orto* e *para*, enquanto o grupo elétron-retirador (NO_2) é *meta*-dirigente. Quando estes dois grupos estão presentes, o ataque eletrofílico ocorre preferencialmente, em ordem, nas posições *orto* e *para* em relação à hidroxila do fenol, resultando na hidroxilação do nitrofenol. Diante do exposto, pode-se sugerir que as moléculas nitrossubstituídas apresentam maior percentual de degradação porque as mesmas apresentam maior densidade eletrônica em diferentes regiões do anel aromático.

Outro aspecto que pode ser considerado é que as moléculas de 4-nitrofenol em meio aquoso apresentam ligações de hidrogênio intermoleculares entre si e com as moléculas de água, enquanto a molécula de 2-nitrofenol, devido à distância apropriada entre os grupos NO_2 e OH, formam preferencialmente ligações intramoleculares, ficando mais disponível no meio para o ataque do radical OH^\bullet .

Na Figuras 39 está apresentado o comportamento cinético para o efeito das concentrações de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol frente ao tratamento oxidativo avançado tipo fotoquímico.

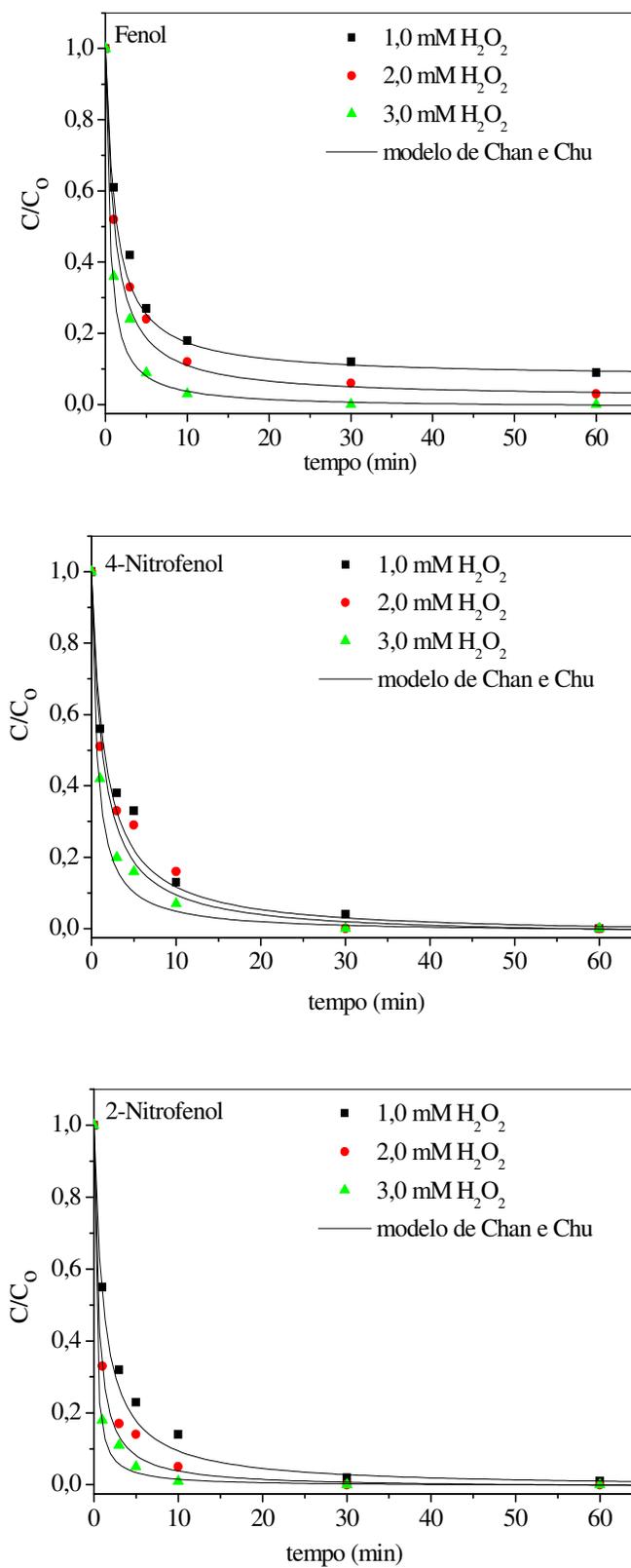


Figura 39 - Efeito da concentração do oxidante na degradação fotoquímica do fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol. $C_0 = 20$ mg/L, pH = 6,0; $I_0 = 64$ mW/cm², T = 28°C.

Na Figura 39, observa-se um aumento da eficiência de degradação dos compostos fenólicos com o aumento da concentração de H_2O_2 . Comportamento semelhante foi verificado por Daneshvar *et al.*, (2007), que atribui o fato ao aumento da concentração do radical hidroxilo presente no meio. Adicionalmente, os autores também constataram que para concentrações superiores a 700 mg/L há um decréscimo na remoção percentual de 4-nitrofenol. Isto ocorre porque quando o oxidante é usado em excesso, os radicais hidroxilos reagem com H_2O_2 produzindo HO_2^\bullet , ou entre si, regenerando peróxido de hidrogênio.

Ainda com base na Figura 39, verifica-se degradação total (100%) de fenol, *p*-nitrofenol e *o*-nitrofenol. Os valores das constantes cinéticas, coeficientes de correlação e soma do quadrado dos erros para a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem para as moléculas fenólicas em estudo estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores das constantes cinéticas para oxidação fotoquímica das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem.

Composto	$[H_2O_2]$ mM	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R^2	SQE
Fenol	1,0	0,66	1,02	0,992	0,203
	2,0	0,79	1,02	0,989	0,319
	3,0	1,61	1,01	0,858	0,268
4-Nitrofenol	1,0	0,78	0,92	0,915	0,055
	2,0	0,94	0,98	0,959	0,134
	3,0	2,08	1,01	0,943	0,291
2-Nitrofenol	1,0	0,89	1,01	0,944	0,358
	2,0	2,04	1,01	0,932	0,273
	3,0	5,11	1,00	0,875	0,264

Na Tabela 13, os valores da constante cinética $1/\rho$ (min⁻¹) confirmam o aumento da velocidade da reação à medida que se aumenta a concentração de H_2O_2 no sistema. Quanto à capacidade oxidativa ($1/\sigma$), os valores observados são praticamente os mesmos, independentes da molécula fenólica e da concentração de peróxido utilizada, o que já era esperado, uma vez que em todos os casos chegou-se a 100% de degradação. Novamente, a molécula de 2-nitrofenol, em função de sua maior reatividade, apresentou maior cinética de degradação, cerca de 2 a 3 vezes superior ao fenol e 4-nitrofenol, respectivamente.

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam os comportamentos cinéticos (efeito das concentrações) das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, frente ao tratamento oxidativo avançado Fenton.

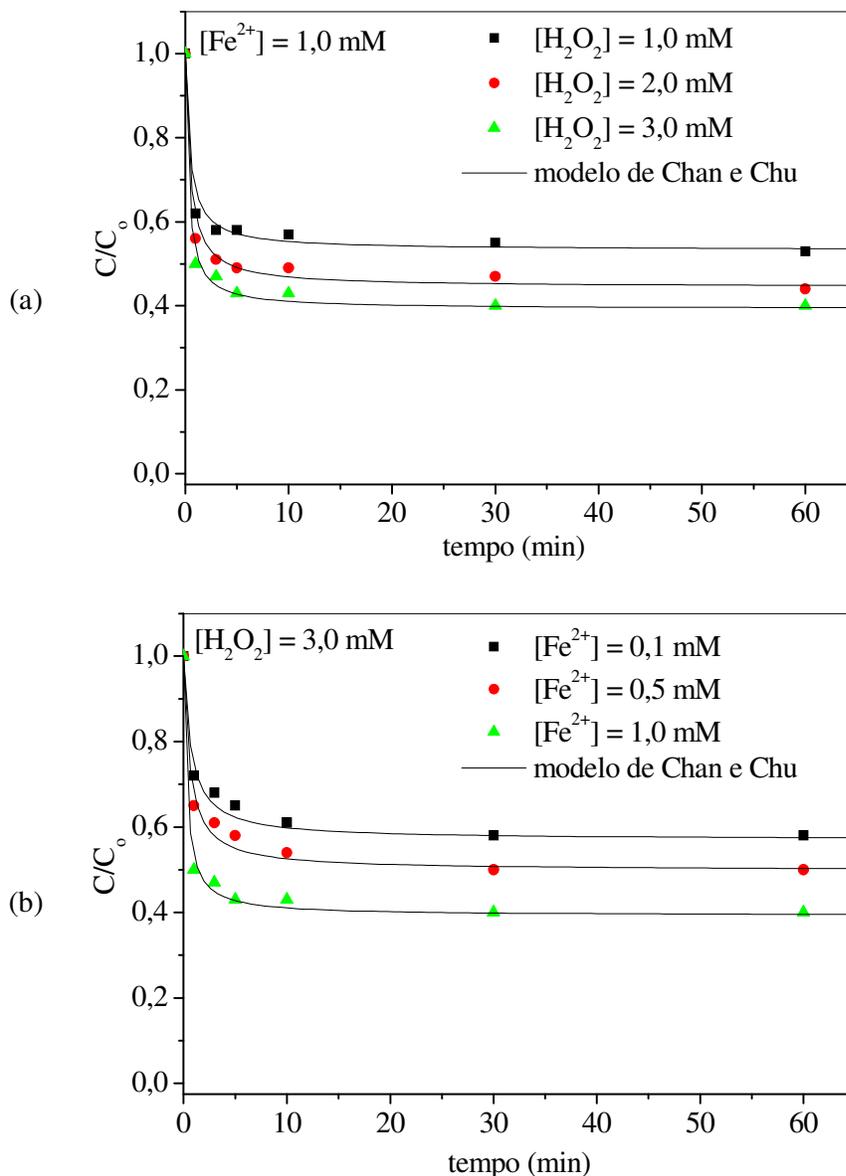


Figura 40 – Efeito das concentrações (a) do oxidante (H_2O_2) e (b) do catalisador (Fe^{2+}) na degradação via reação Fenton de fenol. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$.

Na Figura 40, verifica-se uma relação de proporcionalidade entre a concentração dos reagentes e a taxa de degradação do fenol, embora não se tenha atingido a total degradação em nenhum dos ensaios realizados. Observa-se que para as concentrações ótimas de catalisador e peróxido, dentro da faixa pré-estabelecida, foi obtida redução de aproximadamente 57% de fenol em apenas 10 min de reação. Após esse tempo reacional, observa-se um decaimento da taxa de degradação com o decorrer do tempo, chegando-se a uma degradação máxima de 60% de fenol, após 1 h de reação.

Segundo Groves e Van der Puy (1976) *apud* Chan e Chu (2003), essa característica reacional se deve possivelmente à formação de espécies intermediárias contendo íon ferro de valência IV (íon ferril FeO^{2+}). Essas espécies são formadas a partir da oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) e interferem na formação de radicais hidroxilos com conseqüente perda da eficiência de oxidação.

Kavitha e Palanivelu (2004) estudaram a degradação de fenol via processos Fenton, atingindo degradações de 82% de fenol usando peróxido de hidrogênio na concentração de 30 mM e sulfato ferroso heptahidratado na concentração de 0,8 mM. De acordo com Bigda (1995) *apud* Kavita e Palanivelu (2004), os ácidos orgânicos mono e dicarboxílicos formados na degradação primária complexam o íon ferroso aumentando a resistência a oxidação para o mecanismo Fenton, o que torna o processo desfavorável.

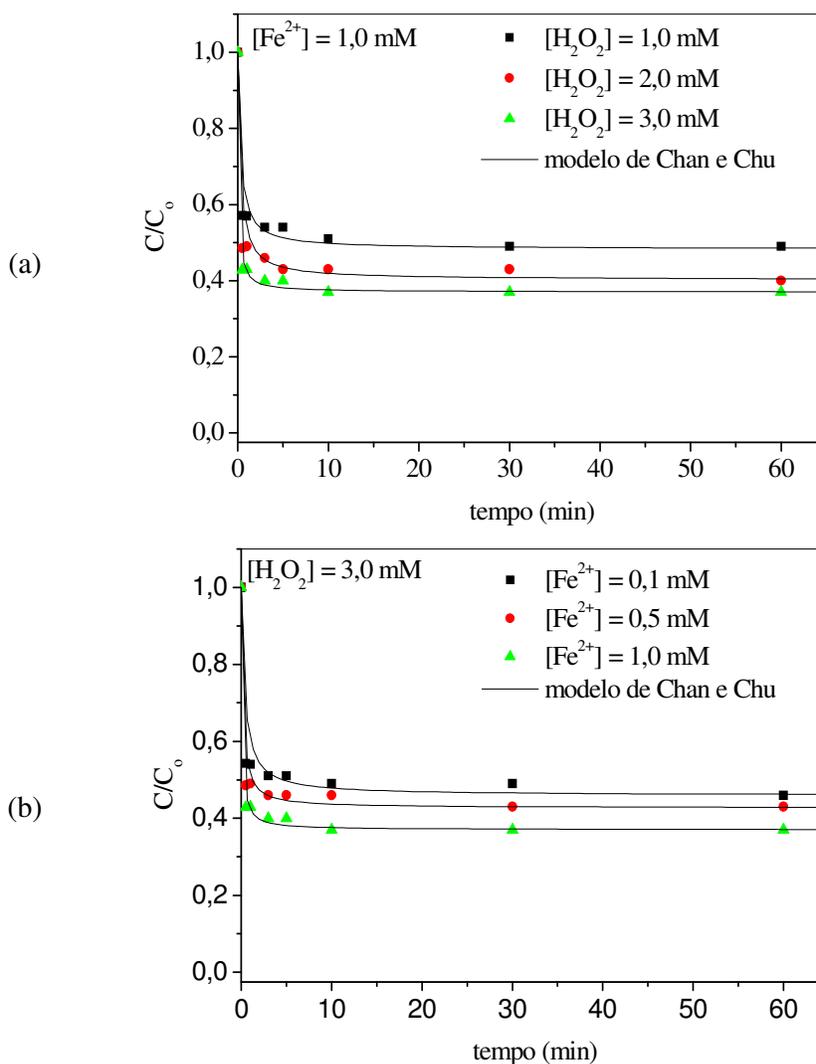


Figura 41 - Efeito das concentrações (a) do oxidante (H_2O_2) e (b) do catalisador (Fe^{2+}) na degradação via reação Fenton de 4-nitrofenol. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$.

Na Figura 41 verifica-se que a cinética de degradação da molécula de 4-nitrofenol pela reação Fenton é semelhante às apresentadas para o fenol comum, sendo inicialmente rápida e atingindo um equilíbrio após aproximadamente 10 min de reação. A degradação máxima obtida foi de 63%.

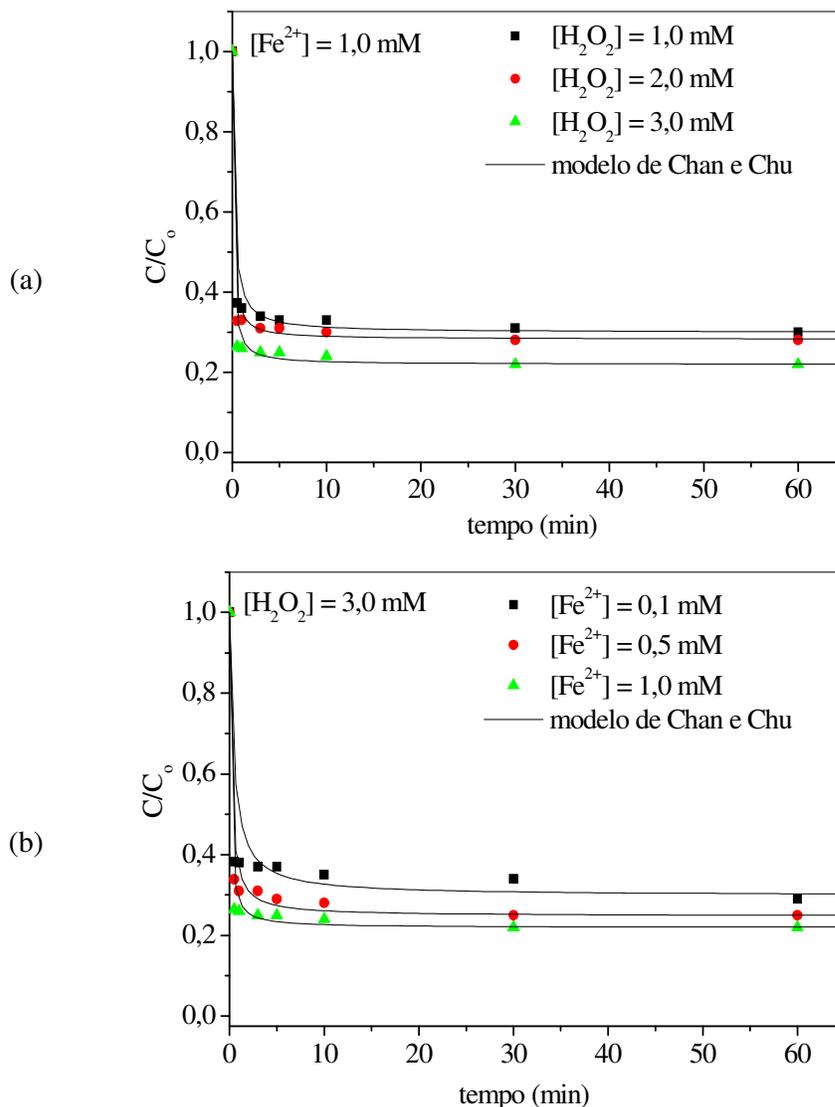


Figura 42 - Efeito das concentrações (a) do oxidante (H_2O_2) e (b) do catalisador (Fe^{2+}) na degradação via reação Fenton de 2-nitrofenol. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$.

As curvas apresentadas na Figura 42 mostram perfil semelhante aos apresentados nas Figuras 40 e 41, entretanto, é possível observar uma cinética reacional mais favorável e eficiência de degradação maior para a molécula de 2-nitrofenol. Remoções de aproximadamente 76% de 2-nitrofenol foram obtidas em aproximadamente 10 min. A partir daí, semelhante ao que aconteceu no caso da molécula de fenol, o processo reacional ficou

praticamente estagnado, atingindo uma degradação máxima de 78% ao final de 1 hora de reação.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir da modelagem matemática aplicada aos dados experimentais de otimização dos parâmetros de concentração associados ao processo Fenton de oxidação das moléculas fenólicas estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores das constantes cinéticas para oxidação das moléculas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol via reação Fenton, segundo a modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem.

Composto	[H ₂ O ₂]:[Fe]	1/ ρ (min ⁻¹)	1/ σ	R ²	SQE
Fenol	1:1	1,04	0,47	0,999	0,011
	2:1	1,21	0,56	0,999	0,015
	3:0,1	0,62	0,43	0,999	0,005
	3:0,5	0,87	0,51	0,999	0,009
	3:1	1,98	0,61	0,999	0,009
4-Nitrofenol	1:1	1,69	0,52	0,999	0,007
	2:1	2,06	0,61	1,000	0,013
	3:0,1	1,45	0,54	0,999	0,019
	3:0,5	3,28	0,57	0,999	0,005
	3:1	6,95	0,63	1,000	0,004
2-Nitrofenol	1:1	3,56	0,70	0,999	0,026
	2:1	6,76	0,72	0,999	0,018
	3:0,1	1,64	0,70	0,998	0,133
	3:0,5	4,17	0,75	0,998	0,041
	3:1	8,16	0,78	0,999	0,019

De acordo com os dados apresentados na Tabela 14, a velocidade de reação e as taxas de degradação para todos os compostos aumentam gradativamente com o aumento das concentrações de peróxido e de ferro. A seguinte ordem cinética e de eficiência de degradação foi observada: F < 4NF < 2NF. Esta a ordem foi observada nos processos fotolíticos e fotoquímicos e, conforme já relatado anteriormente, a mesma pode ser atribuída à habilidade que os radicais hidroxilos formados no sistema reacional apresentam em atacar posições do anel aromático com elevada densidade eletrônica e a natureza das ligações de hidrogênio apresentadas para cada molécula.

De forma comparativa, o processo fotoquímico (Figura 39) mostrou ser o mais eficiente na degradação dos compostos fenólicos, havendo remoção de até 100% para todos os compostos em 30 min de reação.

No processo fotolítico (Figura 38) foram atingidas degradações de 80% de fenol, 91% de 4-nitrofenol e 98% de 2-nitrofenol, em um tempo máximo de 1 h de reação.

Para o processo Fenton (Figuras 40 a 42), foram atingidas remoções máximas de 60% para o fenol, 63% para o 4-nitrofenol e 78% para o 2-nitrofenol, num tempo aproximado de 10 min (mais rápido).

A análise global dos resultados obtidos mostra que os processos oxidativos Fenton e fotoassistidos são bastante eficientes na degradação das soluções aquosas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, apresentando a seguinte ordem de eficiência: $UV/H_2O_2 > UV > Fe^{2+}/H_2O_2$. A modelagem cinética de pseudo-primeira ordem mostrou que o 2-nitrofenol é o composto mais susceptível ao ataque dos radicais hidroxilos.

Daneshvar *et al.*, (2007) também obtiveram completa degradação de 4-nitrofenol via processo UV/H_2O_2 . Poupopoulos *et al.*, (2006) estudaram a degradação de fenol por processo UV e UV/H_2O_2 verificando que o processo fotoquímico apresentava maior eficiência de degradação. Goi e Trapido (2002) verificaram a seguinte ordem de degradação para nitrofenóis via tratamento Fenton: $2NF > 4NF > 2,5-DNF > 2,6-DNF > 2,4-DNF > 2,6-DN-p-CR \approx 4,6-DN-o-CR$. Yuan *et al.*, (2006) encontraram a seguinte ordem de degradação para os compostos fenólicos via processo eletro-Fenton: $4NF > 2NF > 2,4-DNF > 3-NF \gg F$. Todos os autores citados verificaram que os processos de degradação ocorriam de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem.

5.3.2 Estudos eletroquímicos de degradação de fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol em meio aquoso

5.3.2.1 Preparação e Caracterização dos anodos dimensionalmente estáveis (ADEs)

As características superficiais dos filmes de óxidos sobre substrato de titânio foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estão apresentadas na Figura 43. A composição química da superfície do substrato de titânio e dos óxidos depositados sobre a mesma foi realizada pela técnica semi-quantitativa de EDX e os resultados são expressos em forma de composição percentual na Tabela 15.

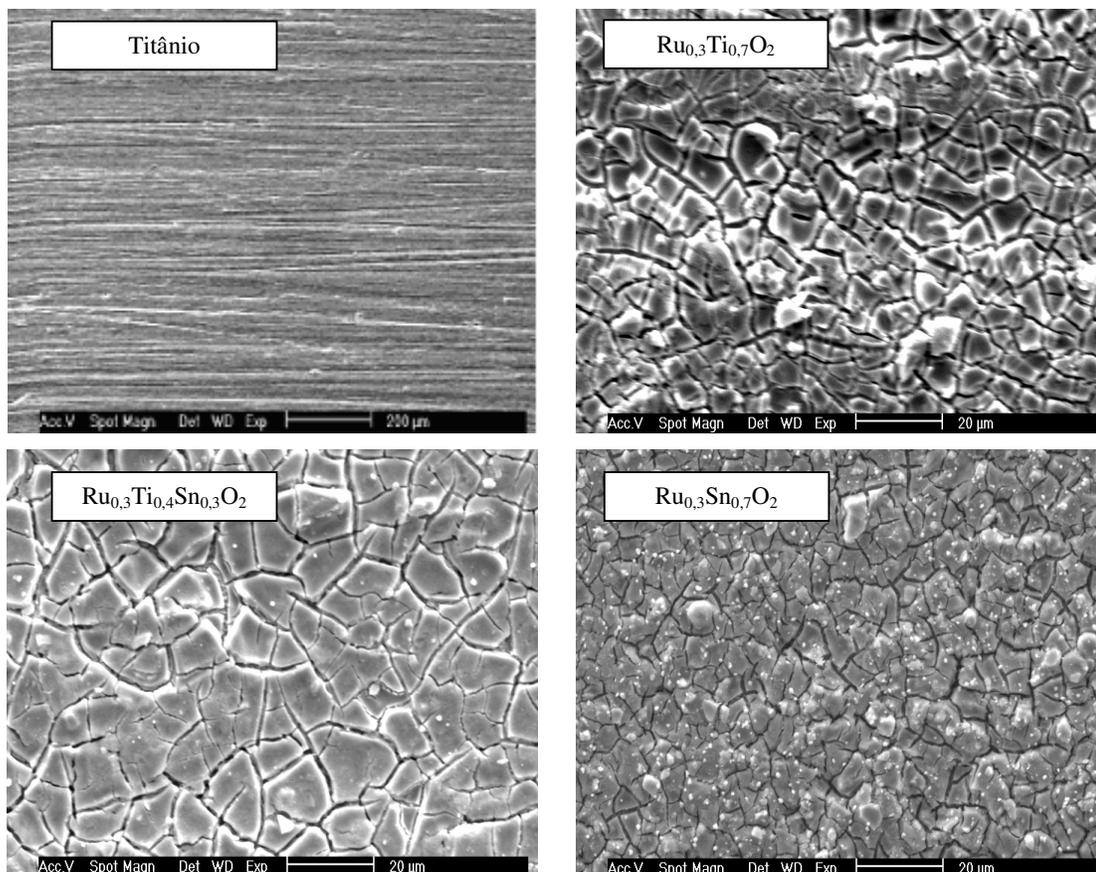


Figura 43 - Micrografias das superfícies do substrato de titânio e dos filmes de óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$.

Na Figura 43, a micrografia da superfície do substrato de titânio mostra uma textura homogênea com ranhuras provenientes do polimento. No caso dos substratos de Ti revestidos com os óxidos catalíticos observam-se rachaduras características de uma morfologia tipo barro rachado (*cracked-mud*), que apresenta elevada área superficial (LIPP e PLETCHER, 1997 e LANZA e BERTAZZOLI, 2002).

Tabela 15 – Composição química dos elementos (Ru, Ti e Sn) na camada de óxido obtida a partir de soluções precursoras em diferentes composições.

COMPOSIÇÃO NOMINAL/at%			COMPOSIÇÃO EXPERIMENTAL/at%		
Ru (%)	Ti (%)	Sn (%)	Ru (%)	Ti (%)	Sn (%)
30	70	0	28	72	0
30	40	30	31	38	31
30	0	70	28	3	69

A proximidade entre os valores apresentados na composição nominal da solução precursora e os valores determinados pela técnica de EDX para as camadas de óxidos depositadas, permitem constatar a eficiência do processo utilizado para preparação (obtenção) dos eletrodos em estudo.

5.3.2.2 Caracterização eletroquímica (voltamétrica) dos eletrodos (ADEs)

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ foi verificada por meio de voltametria cíclica à temperatura de 28°C , utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB[®] modelo PGSTA 20, conectado a um computador e controlado pelo software GPES-4, que permite a aquisição e tratamento dos dados experimentais. As curvas voltamétricas foram registradas dentro do intervalo de potenciais de desprendimento de H_2 e O_2 , correspondente a valores entre -0,6 e 1,1V vs ECS.

Na Figura 44, está apresentado o perfil de sobreposição dos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M a uma velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1 V.

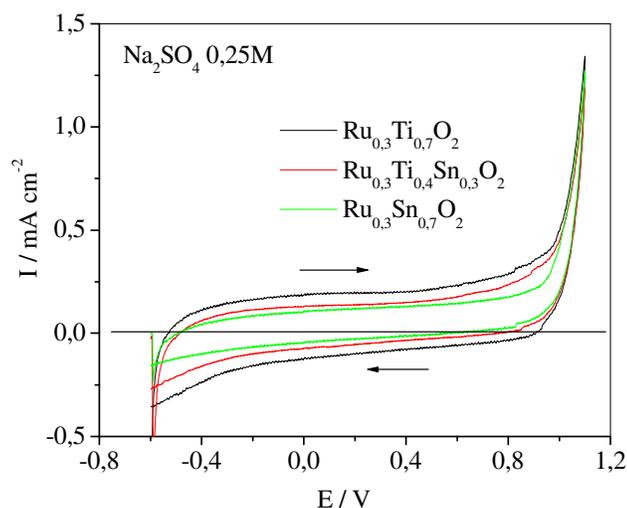


Figura 44 - Voltamogramas cíclicos a 28°C sobre os óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, em meio de Na_2SO_4 0,25M (eletrólito de suporte) a uma velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.

De acordo com a Figura 44, observa-se uma diminuição da área do voltamograma à medida que se aumenta o teor de estanho na composição da camada de óxido. Segundo Forti *et al.*, (2001), esse fato decorre do efeito morfológico (diminuição do número de rachaduras e poros formados durante a decomposição térmica) provocado pela introdução de estanho na composição de óxido. Verifica-se ainda que em todos os voltamogramas ocorre um aumento de corrente, característico da reação de desprendimento de O_2 em aproximadamente 0,9 V.

Os valores de carga anódica (q_a) dos eletrodos óxidos de $Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ e $Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ em meio de sulfato foram obtidos por integração da região anódica (parte superior) do voltamograma delimitada pela linha de base traçada a partir da origem e paralela ao eixo das abscissas. A Figura 45 mostra a relação direta entre os valores de q_a em função da quantidade de dopante SnO_2 .

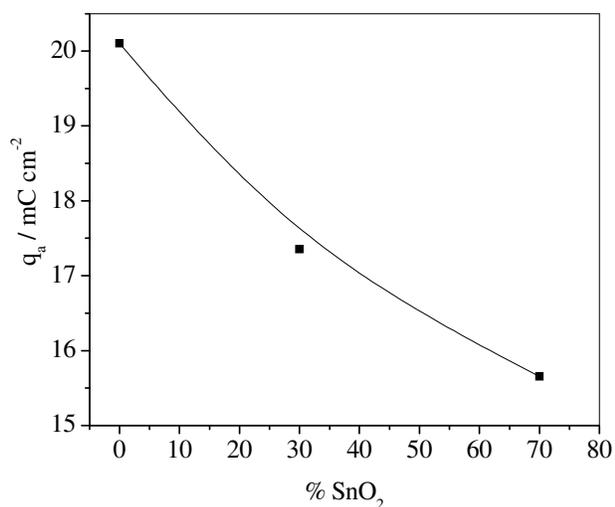


Figura 45 – Carga anódica (q_a) em função da quantidade de óxido dopante (SnO_2) em meio de Na_2SO_4 0,25M. Faixa de potencial: -0,6 a 1,1 V vs ECS, velocidade de varredura de 20 $mV.s^{-1}$.

De acordo com a Figura 45, dentro das condições estudadas, os valores de carga anódica (q_a) diminuem com o aumento do teor de estanho na composição da camada de óxido, indicando uma diminuição da área superficial ativa do eletrodo, conforme foi também verificado por Forti *et al.*, (2001) para eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ em meio de perclorato.

Nas Figuras 46 a 48 estão apresentadas a sobreposição dos voltamogramas cíclicos realizados sobre o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M e no mesmo meio eletrolítico contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 e 100 mg/L. A velocidade de varredura aplicada foi de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para uma faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V vs ECS.

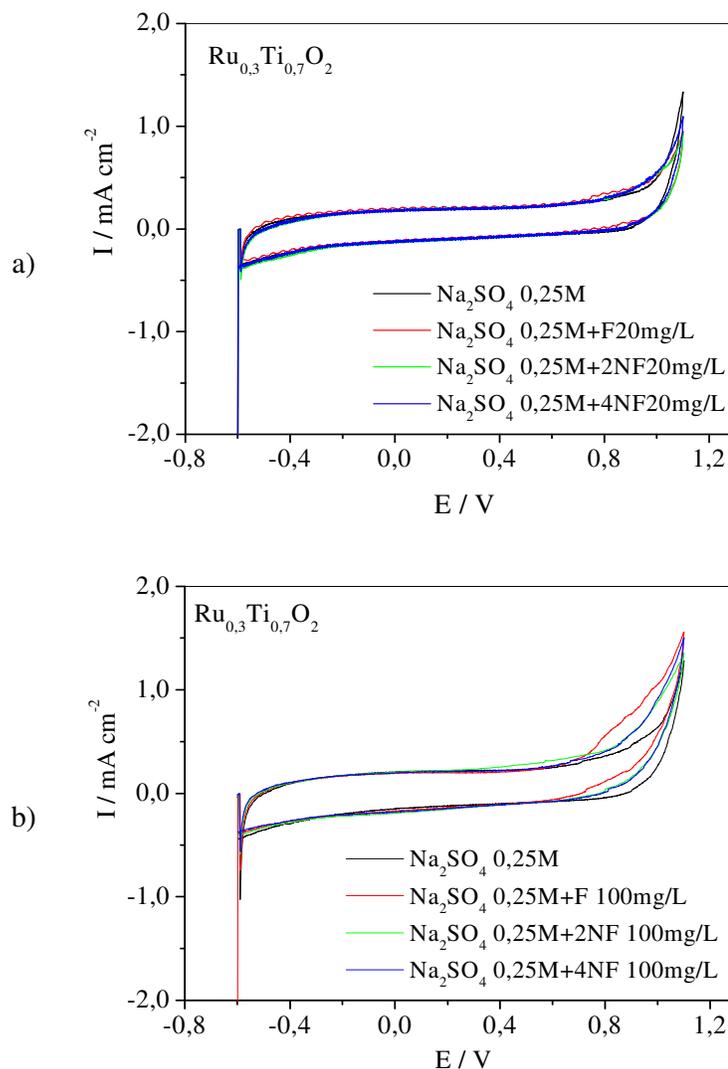


Figura 46 - Voltamogramas cíclicos a 28°C sobre o óxido $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 mg/L (a) e 100 mg/L (b). Velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.

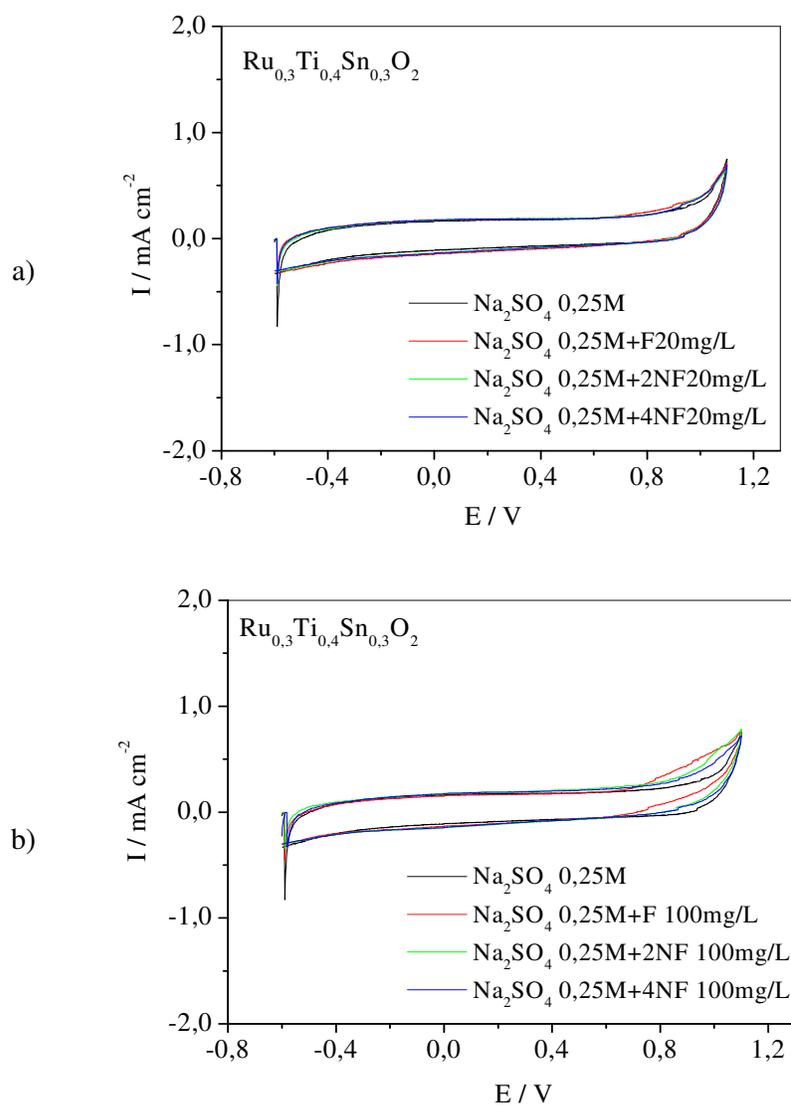


Figura 47 - Voltamogramas cíclicos a 28°C sobre o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M (eletrólito de suporte) e nos efluentes contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 mg/L (a) e 100 mg/L (b). Velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.

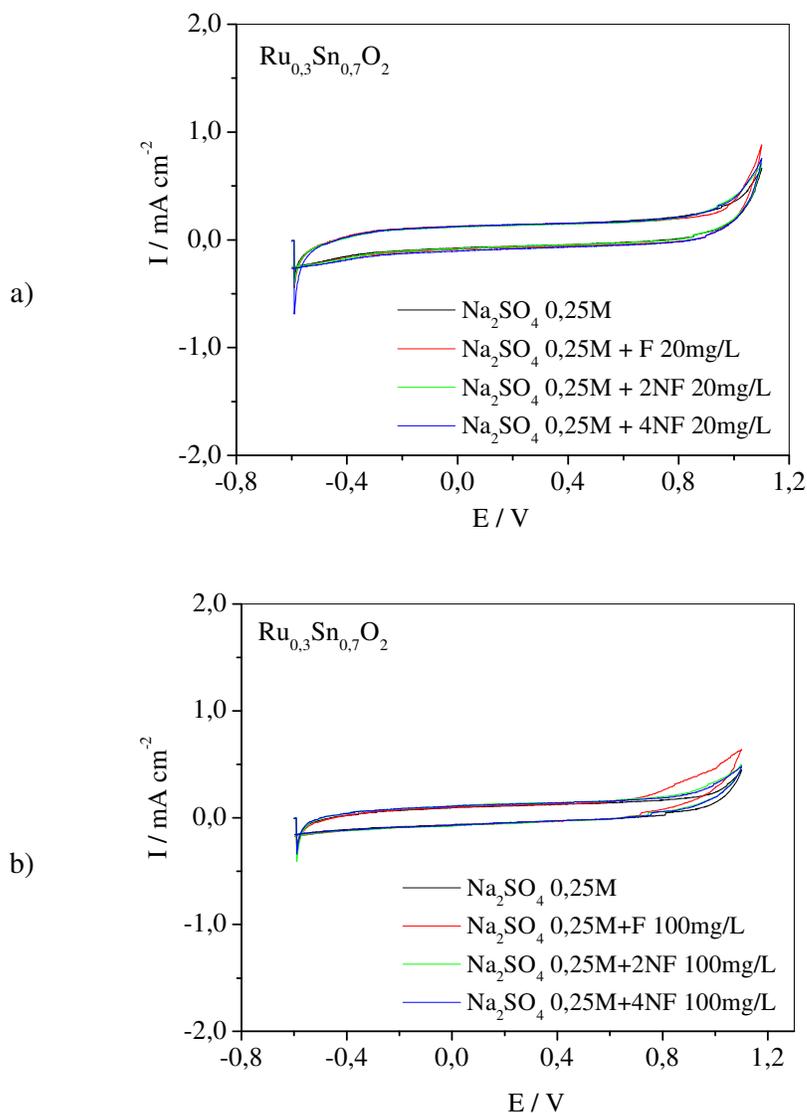


Figura 48 - Voltamogramas cíclicos a 28°C sobre os óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de Na_2SO_4 0,25M e nos efluentes contendo compostos fenólicos nas concentrações de 20 mg/L (a) e 100 mg/L (b). Velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e faixa de potencial entre -0,6 e 1,1V.

Nas Figuras 46 a 48, observa-se que os voltamogramas obtidos em meio de sulfato puro e contendo fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol na concentração de 20 mg/L praticamente se sobrepõem, o que indica que a reação de oxidação dos compostos fenólicos estaria ocorrendo na mesma faixa de potencial da reação de desprendimento de oxigênio e um efeito competitivo entre estas duas reações estariam acontecendo. Entretanto, para os voltamogramas realizados em meio contendo os compostos fenólicos na concentração de 100 mg/L, observa-se um aumento de corrente em aproximadamente 0,6V para o voltamograma

correspondente ao fenol e 0,7V para os voltamogramas realizados em meio contendo os nitrofenóis. Como no voltamograma realizado em meio isento de compostos fenólicos (meio suporte) esse aumento de corrente só ocorre em aproximadamente 0,9V, conclui-se que as reações de oxidação dos compostos fenólicos ocorrem em potencial inferior ao da reação de evolução de oxigênio, eliminando assim o efeito competitivo entre as duas reações e aumentando a eficiência eletrocatalítica para a reação de interesse.

Particularmente nos voltamogramas realizados em meio contendo os compostos fenólicos na concentração de 20 mg/L, embora a reação de oxidação ocorra, não são verificados aumentos de corrente em potenciais inferiores ao da reação de desprendimento de oxigênio, o que pode ser atribuído à baixa corrente gerada pela concentração utilizada.

Segundo Li *et al.*, (2005), a evolução de oxigênio causa uma diminuição da eficiência de corrente para oxidação direta e indireta de compostos orgânicos. Por isso, o uso de materiais anódicos com elevados potenciais de evolução de oxigênio é desejável, já que os mesmos podem diminuir a produção de gás. Assim, quanto maior o sobrepotencial de um dado material para a reação de desprendimento de oxigênio, maior será também o tempo de vida dos radicais hidroxilos no anodo, permitindo uma maior transferência do oxigênio presente nos grupos $\cdot\text{OH}$ para conversão (oxidação) da matéria orgânica.

5.3.2.2 Degradação eletroquímica dos compostos fenólicos

Os eletrodos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ foram aplicados como anodos de trabalho nos estudos de degradação eletrocatalítica de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol. Estudos cinéticos para as reações de degradação eletroquímica foram realizados a temperatura ambiente, aplicando-se valores de potenciais fixos de 1,0; 1,5 e 2,0 V *vs.* ECS e retirando-se alíquotas de aproximadamente 0,5 mL nos tempo de 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. A concentração inicial das soluções fenólicas utilizadas foi de 20 mg/L em meio de sulfato 0,25M.

Nas Figuras 49, 50 e 51 estão apresentadas as variações da concentração de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol com o tempo de eletrólise, nos potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0 V *vs.* ECS utilizando como eletrodo de trabalho os respectivos anodos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$.

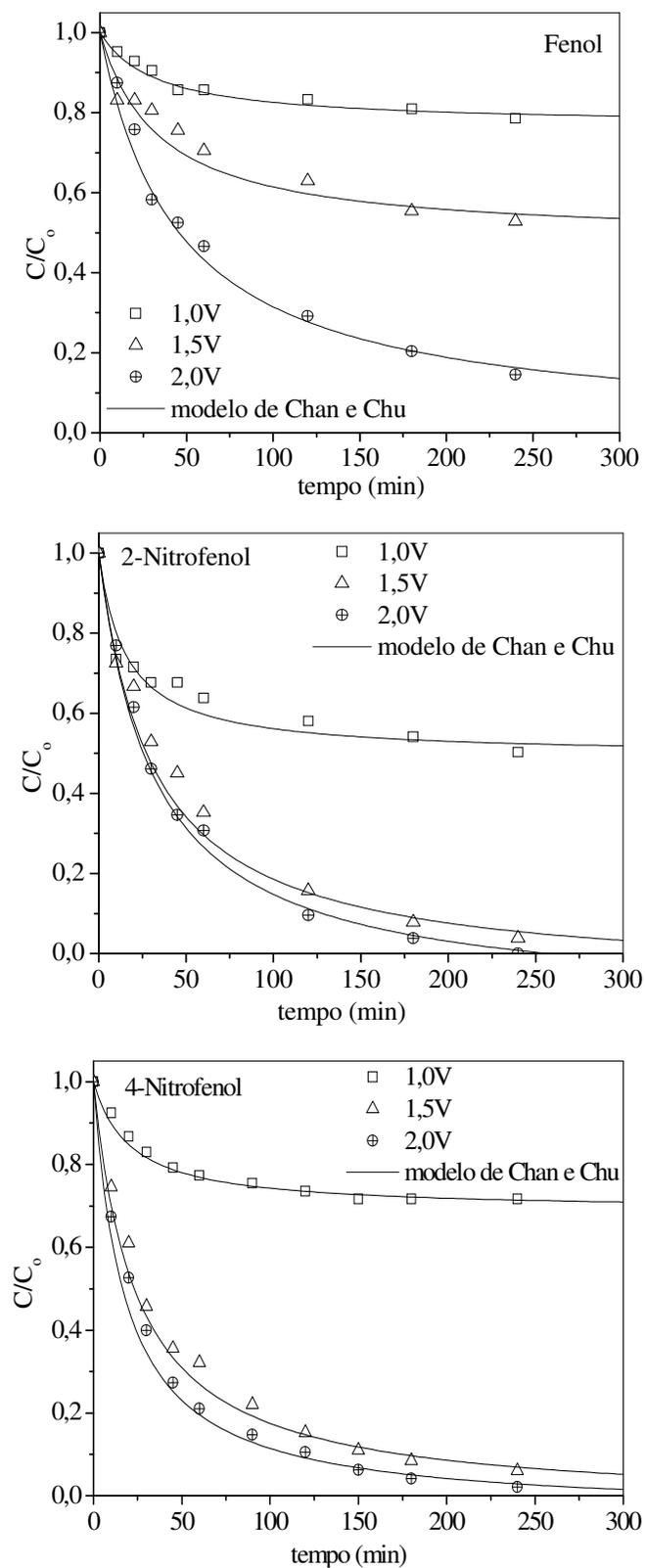


Figura 49 - Cinética de degradação eletroquímica do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, utilizando o eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$.

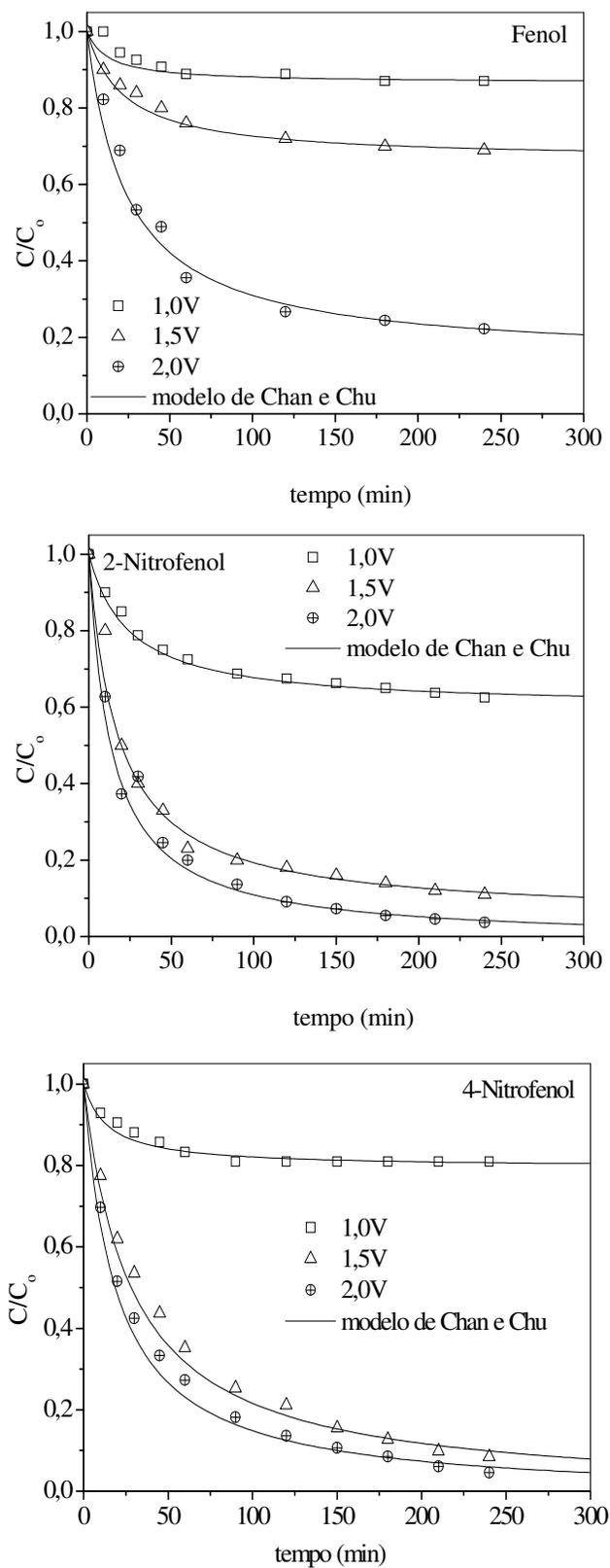


Figura 50 - Cinética de degradação eletroquímica do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, utilizando o eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$.

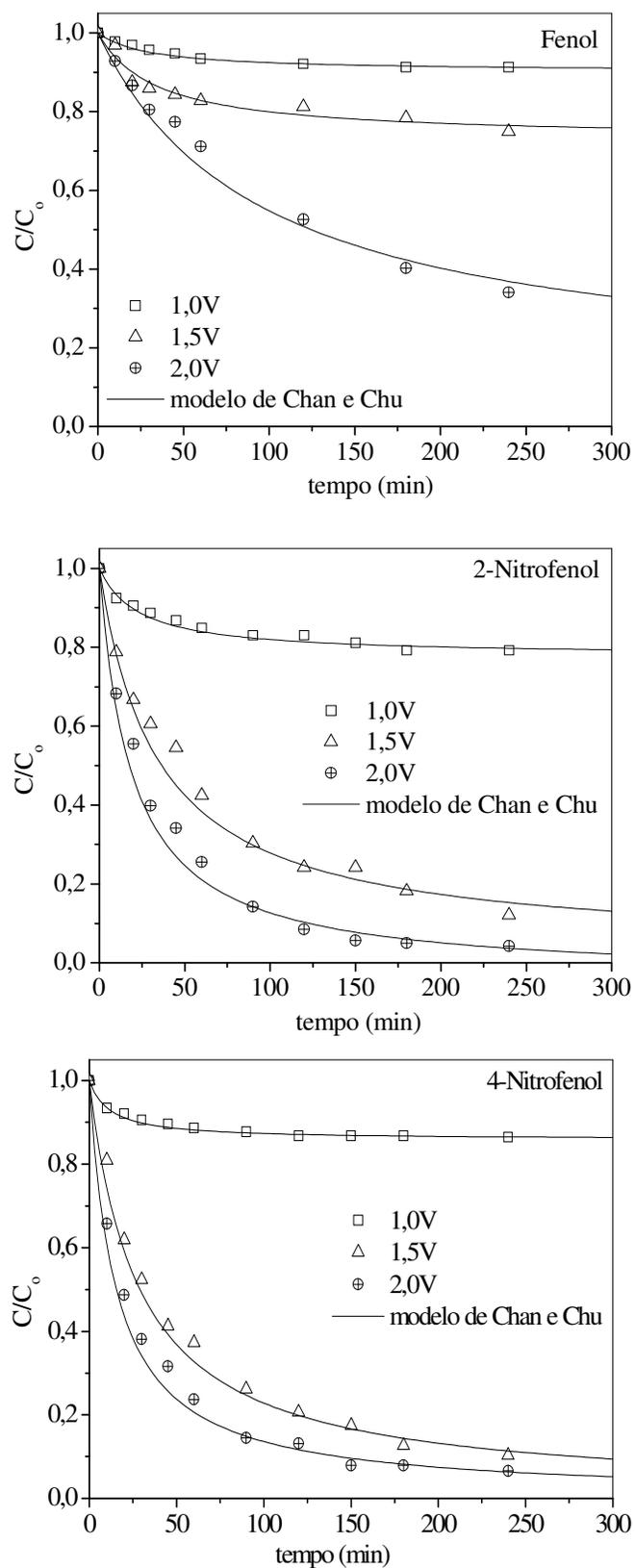


Figura 51 - Cinética de degradação eletroquímica do fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, utilizando o eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$.

Na Tabela 16 estão apresentados os valores de remoção percentual e os parâmetros cinéticos relativos à modelagem não-linear de pseudo-primeira ordem para as degradações eletroquímicas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol sobre os eletrodos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$.

Tabela 16 – Valores das constantes reacionais para a oxidação eletroquímica de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem.

Eletrodo	Molécula	$E_{\text{eletrólise}}$ (V)	Remoção (%)	Parâmetros do modelo			
				$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	R^2	SQE
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	F	1,0	21,4	0,007	0,231	0,9689	0,002
		1,5	47,1	0,015	0,517	0,9597	0,019
		2,0	85,4	0,022	0,995	0,9488	0,035
	4NF	1,0	28,3	0,015	0,311	0,9892	0,020
		1,5	93,9	0,042	1,025	0,9874	0,231
		2,0	97,9	0,059	1,043	0,9932	1,036
	2NF	1,0	49,7	0,033	0,506	0,9881	0,023
		1,5	96,1	0,034	1,067	0,9756	0,272
		2,0	100	0,035	1,124	0,9755	0,086
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$	F	1,0	12,9	0,011	0,134	0,9771	0,005
		1,5	31,1	0,015	0,335	0,9874	0,003
		2,0	77,8	0,036	0,857	0,9829	0,044
	4NF	1,0	19,1	0,014	0,205	0,9935	0,003
		1,5	91,6	0,035	1,009	0,9861	0,666
		2,0	95,5	0,053	1,016	0,9936	0,466
	2NF	1,0	37,5	0,016	0,402	0,9891	0,002
		1,5	89,1	0,053	0,951	0,9903	0,067
		2,0	96,4	0,074	1,013	0,9962	0,136
$\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	F	1,0	8,69	0,003	0,098	0,9767	0,002
		1,5	25,1	0,008	0,269	0,9371	0,003
		2,0	65,9	0,009	0,881	0,8212	0,023
	4NF	1,0	13,6	0,012	0,142	0,9965	0,001
		1,5	89,7	0,035	0,992	0,9821	0,179
		2,0	93,4	0,065	0,996	0,9939	1,409
	2NF	1,0	20,8	0,010	0,222	0,9831	0,016
		1,5	87,9	0,023	0,968	0,9721	0,067
		2,0	95,7	0,055	1,041	0,9912	0,284

Os valores apresentados na Tabela 16 confirmam o comportamento descrito pelas Figuras 49, 50 e 51, mostrando um aumento da constante cinética e da eficiência de degradação à medida que se aumenta os valores de potencial. Verifica-se ainda que as remoções percentuais obtidas para todos os compostos diminuem à medida que o estanho é incorporado à composição dos óxidos, o que pode ser atribuído à menor área ativa verificada para estes eletrodos, conforme mostrado nas Figuras 44 e 45. Outro aspecto a ser considerado é que tanto para o 2-nitrofenol, quanto para o 4-nitrofenol, moléculas mais reativas que o fenol, os valores de degradação obtidos quando se aplica potencial de 1,5 V são bastante elevados e muito próximos aos obtidos quando se aplica um potencial de 2,0 V. No caso do fenol, por se tratar de uma molécula mais estável, somente quando se aplica potencial de 2,0 V se consegue atingir valores de degradação significativos.

De acordo com o observado para os processos fotolítico, fotoquímico e Fenton, a molécula de 2-nitrofenol é mais reativa que a de 4-nitrofenol, a qual por sua vez é mais reativa que a de fenol. No caso do processo eletroquímico, entende-se que a concentração de radicais $\bullet\text{OH}$ seja maior nos potenciais de 1,5 e 2,0 V.

5.3.3 Caracterização final das soluções fenólicas e análise dos co-produtos formados

5.3.3.1 Caracterização das soluções fenólicas

A determinação de alguns parâmetros de monitoramento da qualidade dos efluentes foi realizada ao fim dos processos oxidativos avançados de degradação/remoção dos compostos fenólicos em estudo. Nas Tabelas 17, 18 e 19 estão apresentadas as análises físico-químicas finais para as soluções de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol.

Tabela 17 – Caracterização final da solução de fenol após realização dos processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$.

Parâmetro	Solução Inicial	Processo		
		Fotólise (60 min)	Fenton ^a (30 min)	Fotoquímico (30 min)
pH	6,20	5,03	2,70	3,36
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	11	72	536	61
Cor (absorbância a 270 nm)	0,334	0,049	0,164	0
Conc. residual de fenol (mg/L)	-	4,08	8,05	0
Degradação de fenol (%)	-	79,6	59,8	100

^a $\text{pH}_0 = 3,0$

Tabela 18 – Caracterização final da solução de 4-nitrofenol após realização dos processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$.

Parâmetro	Solução Inicial	Processo		
		Fotólise (60 min)	Fenton ^a (30 min)	Fotoquímico (30 min)
pH	6,18	4,83	2,28	3,09
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	10	58	501	52
Nitrato ($\text{mg NO}_3^-/\text{L}$)	6,5	5,9	4,1	6,4
Cor (absorbância a 318 nm)	1,08	0,150	0,541	0
Conc. residual de 4-nitrofenol (mg/L)	-	1,82	7,41	0
Degradação de 4-nitrofenol (%)	-	90,9	62,9	100%

^a $\text{pH}_0 = 3,0$

Tabela 19 – Caracterização final da solução de 2-nitrofenol após realização dos processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$.

Parâmetro	Solução Inicial	Processo		
		Fotólise (60 min)	Fenton ^a (30 min)	Fotoquímico (30 min)
pH	6,20	5,01	2,68 ^a	3,75
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	9	60	494	53
Nitrato ($\text{mg NO}_3^-/\text{L}$)	6,5	6,3	5,0	6,4
Cor (absorbância a 280 nm)	0,743	0,067	0,207	0
Conc. residual de 2-nitrofenol (mg/L)	-	0,42	4,42	0
Degradação de 2-nitrofenol (%)	-	97,9	77,9	100%

^a $\text{pH}_0 = 3,0$

De acordo com as Tabelas 17, 18 e 19 ocorre um decréscimo nos valores de pH ao final dos processos fotolítico e fotoquímico, o que pode ser atribuído à mineralização das soluções fenólicas com formação de ácidos orgânicos, tais como: acético, oxálico, fórmico, maleico e fumárico (BORRÁS, *et al.*, 2004 e ZAZO, *et al.*, 2006).

No caso do tratamento fotoquímico, a diminuição de pH é mais acentuada, de 6,2 para 3,7; o que indica que neste processo ocorreu maior formação de espécies ácidas e, conseqüentemente, a percentagem de mineralização da amostra foi mais completa. O baixo pH registrado para o processo Fenton se deve à acidificação do meio no início do experimento, como forma de garantir que todo ferro (Fe^{2+}) adicionado como agente catalisador permanecesse solúvel no meio. As condutividades das soluções residuais pós-tratamentos oxidativos apresentaram-se bem superiores aos das soluções-mãe (5 a 18 vezes mais elevadas), o que pode ser atribuído à formação de espécies iônicas durante o processo de degradação dos compostos fenólicos. No caso do processo Fenton, os elevados valores de

condutividade se devem à adição de HCl, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 ao meio reacional. Com relação ao íon nitrato (NO_3^-), subproduto inorgânico da degradação, as concentrações medidas no meio se mostraram praticamente estequiométricas e proporcionais à eficiência de degradação atingida. Em geral, as taxas de descoloração seguiram o mesmo comportamento e, assim como para a percentagem de degradação, a ordem de eficiência observada foi do tipo: Fenton < fotolítico < fotoquímico.

As Tabelas 20, 21 e 22 apresentam as análises físico-químicas finais para as soluções de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol após 6 h de tratamento eletroquímico nos potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0 V vs ECS utilizando como eletrodo de trabalho o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

Tabela 20 – Caracterização final da solução de fenol após realização de tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por 6 h. Condições: $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Parâmetro	Solução Inicial	Potencial Aplicado (V)		
		1,0	1,5	2,0
pH	6,20	3,48	3,05	2,73
Condutividade (mS/cm)	16,1	16,5	16,6	16,4
Cor (absorbância a 270 nm)	0,327	0,251	0,178	0
Conc. residual de fenol (mg/L)	-	13,3	9,32	0,58
Remoção de fenol (%)	-	33,3	53,4	97,1

Tabela 21 – Caracterização final da solução de 4-nitrofenol após realização de tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por 6 h. Condições: $C_0 = 20$ mg/L, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Parâmetro	Solução Inicial	Potencial Aplicado (V)		
		1,0	1,5	2,0
pH	6,14	3,91	3,03	2,61
Condutividade (mS/cm)	16,1	16,4	16,4	16,3
Nitrato (mg NO_3^-/L)	6,5	2,3	5,7	5,9
Cor (absorbância a 318 nm)	1,015	0,689	0	0
Conc. residual de 4-nitrofenol (mg/L)	-	12,5	0	0
Remoção %	-	37,6	100	100

Tabela 22 – Caracterização final da solução de 2-nitrofenol após realização de tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ por 6 h. Condições: $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Parâmetro	Solução Inicial	Potencial Aplicado (V)		
		1,0	1,5	2,0
pH	6,20	4,01	3,41	2,62
Condutividade (mS/cm)	15,9	16,5	16,4	16,3
Nitrato (mg NO_3^-/L)	6,5	3,5	6,4	6,4
Cor (absorbância a 280 nm)	0,733	0,399	0	0
Conc. residual de 2-nitrofenol (mg/L)	-	9,23	0	0
Remoção de 2-nitrofenol (%)	-	53,8	100	100

Os valores apresentados nas Tabelas 20, 21 e 22 mostram que os três compostos fenólicos em estudo apresentam comportamento bastante semelhante quanto às propriedades de pH e condutividade. Nos três casos observa-se uma diminuição do pH à medida que se aumenta o potencial de eletrólise, o que indica um aumento da concentração de ácidos formados no decorrer da degradação. As soluções residuárias apresentam valores de condutividade praticamente igual ao das soluções-mãe; isto é perfeitamente justificável, já que a condutividade gerada pela formação de espécies iônicas durante o processo de degradação é desprezível, quando comparada à elevada condutividade conferida pelo sulfato de sódio (eletrólito suporte). As concentrações de nitrato nas soluções residuárias são equivalentes estequiometricamente às quantidades degradadas de 2-nitrofenol e 4-nitrofenol.

5.3.3.2 Análise preliminar de co-produtos por espectrometrias no UV-Vis e de massa

Análises de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas para os diferentes processos de oxidação avançada empregados a fim de verificar o surgimento de co-produtos formados durante a oxidação das moléculas fenólicas: fenol, 2 e 4-nitrofenóis.

Na Figura 52 estão apresentados os espectros de absorção registrados entre 200 e 400 nm para a solução de fenol na concentração de 20 mg/L durante diferentes tempos de tratamento fotolítico, fotoquímico e Fenton.

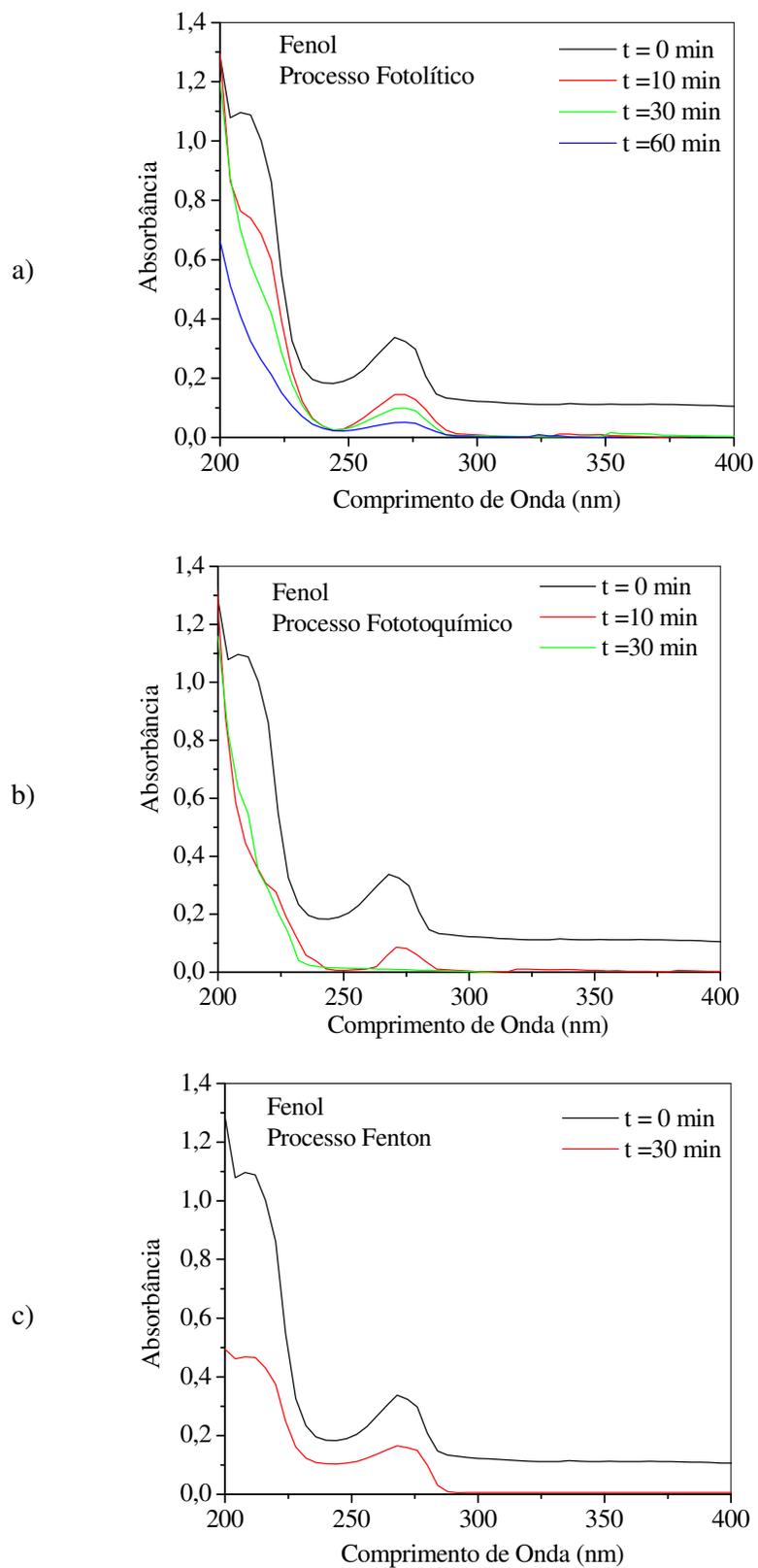


Figura 52 – Espectros UV obtidos a partir de solução de fenol após aplicação dos processos oxidativos: a) fotolítico, b) fotoquímico e c) Fenton.

Na Figura 52 verifica-se para o tempo zero de reação a presença das duas bandas característica do fenol, nos comprimentos de onda de 210 e 270 nm. Analiticamente, o fenol apresenta uma banda E (banda etilênica) em 210 nm, característica de uma transição eletrônica $\pi-\pi^*$, e uma banda B em 270 nm (benzenóide) associada a uma segunda transição eletrônica $\pi-\pi^*$ no anel aromático (SILVERSTEIN, 1979).

No processo fotolítico (Figura 52a) observa-se o decréscimo das bandas características à medida que se aumenta o tempo de tratamento, verificando-se ao final do processo (t = 60 min) somente uma detecção discreta em 270 nm, indicativo da elevada redução da quantidade inicial de fenol. No processo fotoquímico (Figura 52b) verifica-se comportamento semelhante ao apresentado no processo fotolítico, entretanto, ao final de 30 minutos, constata-se o total desaparecimento das bandas características do fenol, indicando elevados níveis de degradação/mineralização deste composto. Para o processo Fenton (Figura 52c) verifica-se uma diminuição moderada das intensidades das bandas a 210 e 270 nm após 30 minutos de reação, o que confirma a degradação apenas parcial dos teores iniciais de fenol.

Em nenhum dos tratamentos aplicados verificou-se o surgimento de novas bandas que pudessem evidenciar a formação de co-produtos, embora o catecol, co-produto comum no mecanismo de degradação do fenol, apresente bandas de absorbâncias nos mesmos comprimentos do composto alvo, de modo que o mesmo não poderia ser detectado segundo esta técnica. Na Figura 53 estão apresentados os espectros UV-Vis para as soluções de fenol (6 h de reação) após aplicação dos tratamentos eletrolíticos utilizando como eletrodo de trabalho o anodo ativo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

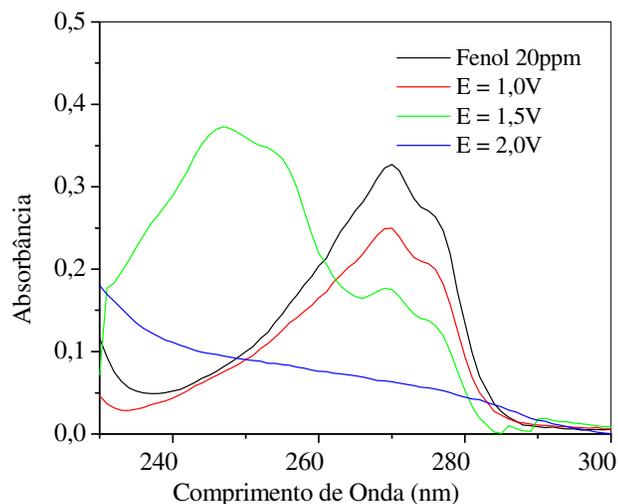


Figura 53 – Espectros UV obtidos após tratamento electrocatalítico da solução de fenol usando anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

No espectro apresentado para a solução de fenol (Figura 53) verifica-se a presença das bandas em 210 e 270 nm, características deste composto. Nos espectros obtidos para os potenciais de 1,0; 1,5 e 2,0 V constata-se a diminuição da banda principal a 270 nm à medida que se aumenta o potencial de eletrólise. Para o espectro obtido a partir da solução eletrolisada sob potencial de 1,5 V, verifica-se ainda o surgimento de uma banda em 245 nm, característica da *p*-benzoquinona (banda K), co-produto gerado durante o processo de degradação do fenol (YANG *et al.*, 2009 e BORRAS *et al.*, 2004). A *p*-benzoquinona também apresenta uma banda R, fraca, próxima a 435 nm (SILVERSTEIN, 1979), a qual não foi observada no espectro apresentado na Figura 53. No caso do espectro obtido para a solução fenólica após eletrólise com potencial de 2,0 V, verifica-se que tanto a banda de referência do fenol (270 nm) quanto a banda característica da *p*-benzoquinona (245 nm) desaparecem, indicando a elevada eficiência do processo de eletrodegradação, tanto para o fenol original como para possíveis co-produtos gerados no decorrer do sistema oxidativo.

A Figura 54 apresenta os espectros de absorção para a solução de 2-nitrofenol durante os diferentes tempos de tratamento fotolítico, fotoquímico e Fenton.

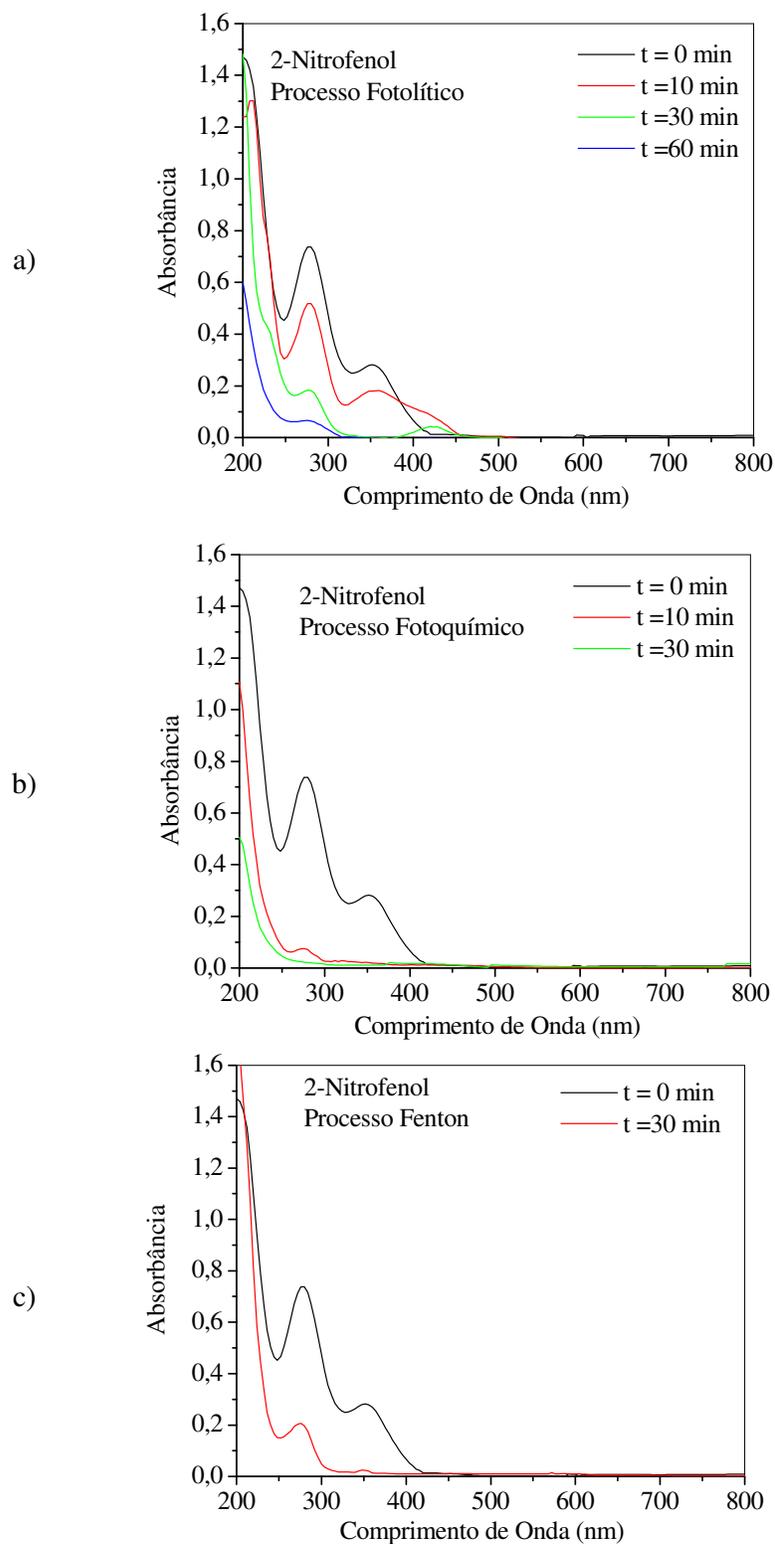


Figura 54 – Espectros UV-Vis obtidos a partir de solução de 2-nitrofenol após aplicação dos processos oxidativos: a) fotolítico, b) fotoquímico e c) Fenton.

Na Figura 54 o espectro registrado para a solução de 2-nitrofenol apresenta uma banda E (-C=C-) em 210 nm característica da primeira transição $\pi-\pi^*$, uma banda K associada ao grupo OH em 280 nm e uma terceira detecção em 351 nm (banda B), deslocada em função do efeito batocrômico produzido pelo grupo nitro (SILVERSTEIN, 1979).

No processo fotolítico (Figura 54a) verifica-se, para o tempo de 10 min, o surgimento de um ombro em aproximadamente 435 nm, que pode estar associado à formação de *p*-benzoquinona (banda R), co-produto de degradação do orto-nitrofenol (KAVITHA e PALANIVELU, 2005). Em 30 min, verifica-se o completo desaparecimento da banda B (351 nm) e aparecimento da banda R ($n-\pi^*$) a 435 nm, atribuída à *p*-benzoquinona. Em 60 min observa-se apenas uma banda de baixa intensidade entre 270 e 280 nm, que pode ser atribuída a resíduos de 2-nitrofenol ou à presença de fenol formado por denitração da molécula de *o*-nitrofenol. Estes dados sugerem que a taxa de mineralização é alta, pois a intensidade das bandas iniciais e ainda da banda característica da *p*-benzoquinona, intermediário formado no curso da reação, praticamente desaparecem nas condições do experimento. No processo fotoquímico (Figura 54b), após 10 min de reação observa-se apenas uma banda com baixa absorvância em 280 nm e em 30 min verifica-se o completo desaparecimento das bandas características do 2-nitrofenol indicando a elevada degradação do composto. Para o processo Fenton (Figura 54c) verifica-se um decréscimo da absorvância a 315 nm após 30 min de processo, indicando elevados níveis de denitração. A banda a 280 nm persiste, o que mostra a presença de fenol não degradado ou a formação de outros derivados hidroxilados ao longo do caminho oxidativo.

Na Figura 55 estão apresentados os espectros UV-Vis para as soluções de 2-nitrofenol (6 h de reação) após aplicação dos tratamentos eletrocatalíticos utilizando como eletrodo de trabalho o anodo ativo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

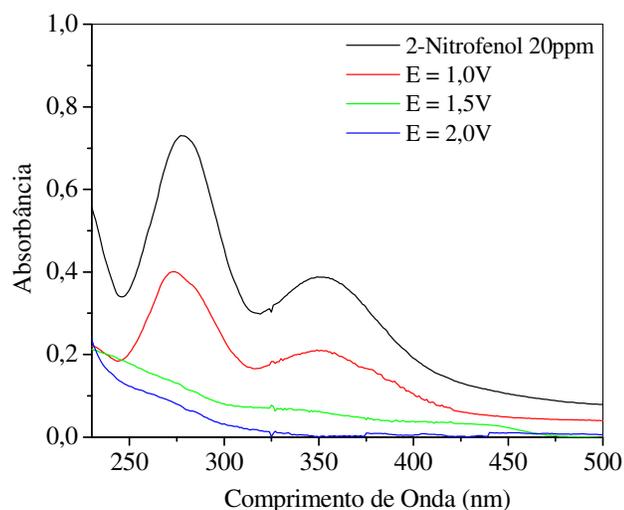


Figura 55 – Espectros UV obtidos após tratamento eletrocatalítico da solução de 2-nitrofenol usando anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

De acordo com os espectros apresentados na Figura 55, a solução de 2-nitrofenol após eletrólise a potencial de 1,0 V apresenta todas as bandas características da amostra original, indicando baixa eficiência oxidativa. Ao passo que as soluções tratadas a 1,5 e 2,0 V não apresentam bandas a 280 e 350 nm, revelando o alto poder oxidante nestas condições. O surgimento de novas bandas que pudessem indicar a formação de co-produto também não foi verificado, sugerindo que ocorreu total degradação/mineralização desse composto.

Na Figura 56 estão apresentados os espectros de absorção para a solução de 4-nitrofenol para diferentes tempos de tratamento fotolítico, fotoquímico e Fenton.

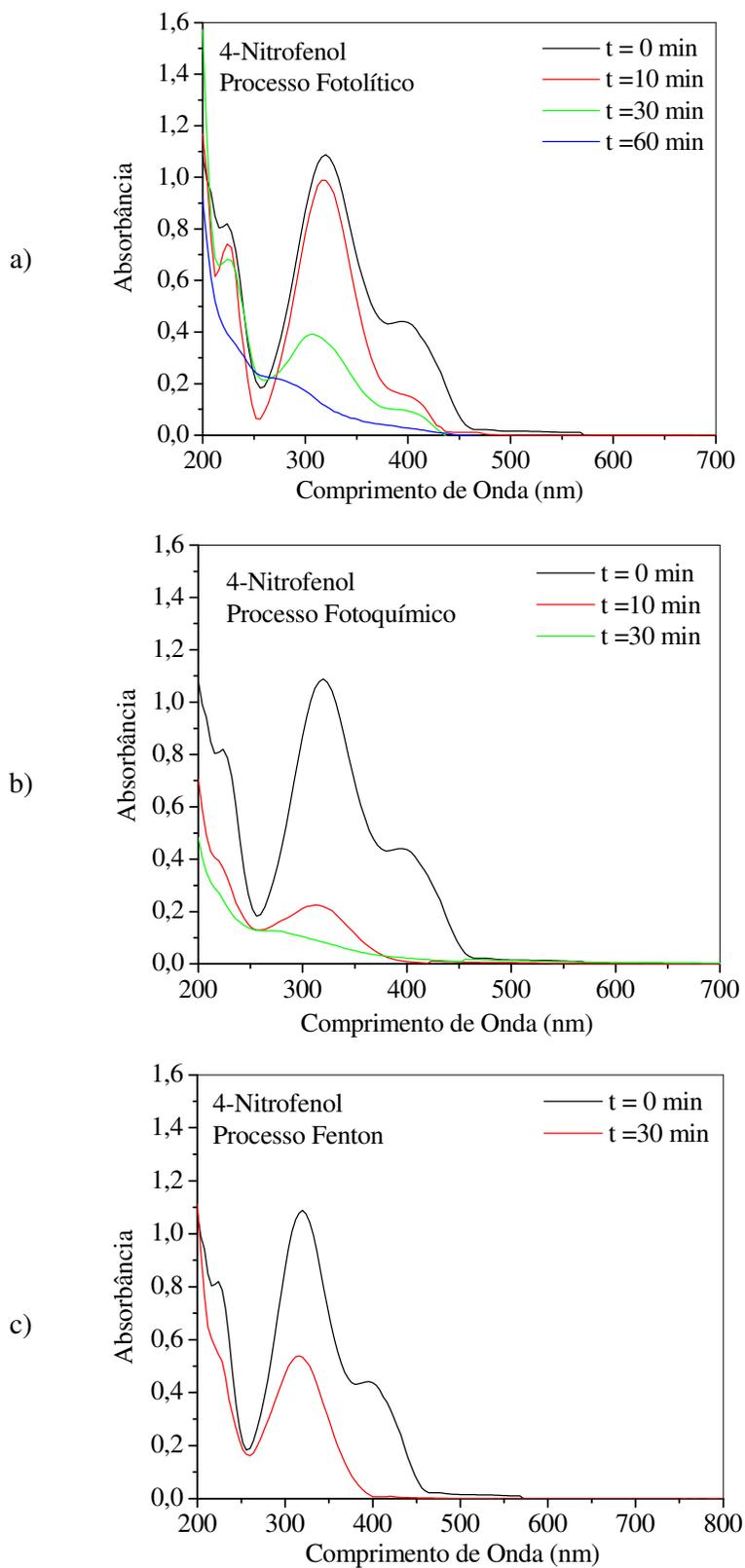


Figura 56 – Espectros UV-Vis obtidos para a solução de 4-nitrofenol após realização dos processos oxidativos: a) fotolítico, b) fotoquímico e c) Fenton.

O 4-nitrofenol apresenta uma banda E (-C=C-) em 220, característica da transição $\pi-\pi^*$, uma banda K (grupo OH) em 318 nm, característica da transição eletrônica $\pi-\pi^*$ e uma banda B fraca localizada a 400 nm associada ao grupo nitro (SILVERSTEIN, 1979). Yuan *et al.*, (2006) monitoram em seus estudos apenas a banda a 400 nm como referência para os estudos de degradação/denitração do *p*-nitrofenol.

Na Figura 56a observa-se um decréscimo das bandas a 210, 315 e 400 nm, à medida que se aumenta o tempo de tratamento fotolítico, fotoquímico e Fenton. No espectro obtido a partir da solução tratada por 60 min (tempo final de processo) verifica-se a presença de um ombro em aproximadamente 270 nm, que pode indicar a presença de catecol, que absorve em comprimentos de onda de 214 e 276 nm, ou mesmo fenol, obtido por denitrificação, que absorve em comprimentos de onda semelhantes. De acordo com Borrás *et al.*, (2004), a ausência de banda a 250 nm indica que não houve acúmulo de *p*-benzoquinona ou outros compostos cetônicos no meio reacional.

No processo fotoquímico a 30 min de reação verifica-se o completo desaparecimento de todas as bandas características do composto fenólico, indicando que a solução de 4-nitrofenol foi totalmente degradada. A mineralização aparentemente também foi total, já que não se observa o surgimento de nenhuma banda neste período de tratamento. No processo Fenton (Figura 56c) verifica-se o decréscimo moderado das absorbâncias a 210 e 315 nm e o desaparecimento da banda a 400 nm (elevada denitração).

A intensidade final elevada da banda a 315 nm, registrada ao final do processo Fenton, mostra a baixa eficiência desse processo oxidativo nas condições estudadas.

Na Figura 57 estão apresentados os espectros UV-Vis para as soluções de 4-nitrofenol (6 h de reação) após aplicação dos tratamentos eletrocatalíticos utilizando como eletrodo de trabalho o anodo ativo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

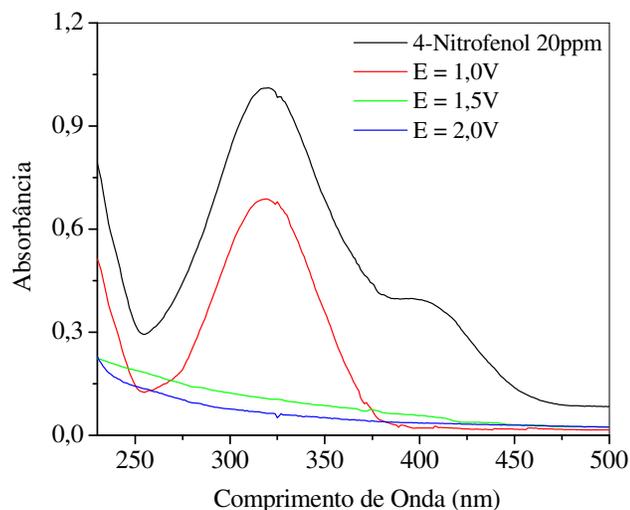


Figura 57 – Espectros UV obtidos após tratamento eletrocatalítico da solução de 4-nitrofenol usando anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

Na Figura 57, análogo ao observado para a degradação do 2-nitrofenol, observa-se um decréscimo da absorbância da banda a 318 nm e o desaparecimento da banda a 400 nm após eletrólise da solução utilizando potencial de 1,0 V, indicativo da baixa eficiência oxidativa. Nos espectros registrados para as soluções tratadas eletroquimicamente a 1,5 e 2,0 V, não se observa qualquer banda, o que caracteriza completa degradação/mineralização do composto.

De forma complementar às identificações preliminares por espectrometria UV-Vis, foram realizados estudos de determinação estrutural dos co-produtos de degradação usando a técnica analítica de espectrometria de massa (MS). Na Figuras 58 estão apresentados os cromatogramas e espectros de massas (CG/MS) obtidos para a solução de fenol (20 mg/L) após processo de derivatização (por acetilação) e extração com diclorometano.

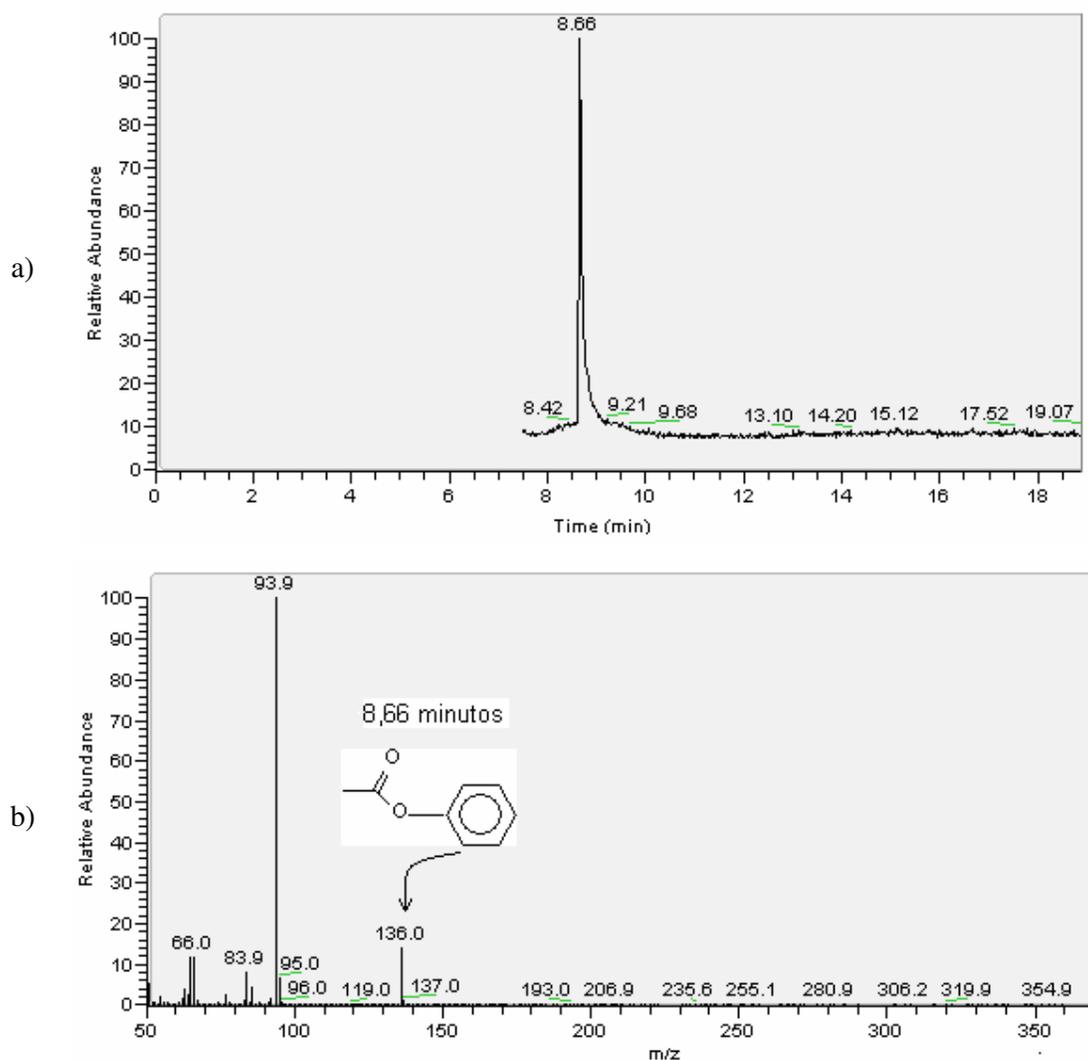


Figura 58 – Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de fenol após derivatização e extração.

O espectro de massa apresentado na Figura 58b mostra um pico bem definido com relação carga/massa 94 (m/z 94) resultante da fragmentação do pico principal (M) do fenol acetilado a 8,66 min (m/z 136), o qual corresponde à molécula de fenol ($M - 42$).

Na Figura 59 estão apresentados o cromatograma e o correspondente espectro de massa obtido para solução fenólica (forma acetiladada) após aplicação do processo fotolítico por 60 min.

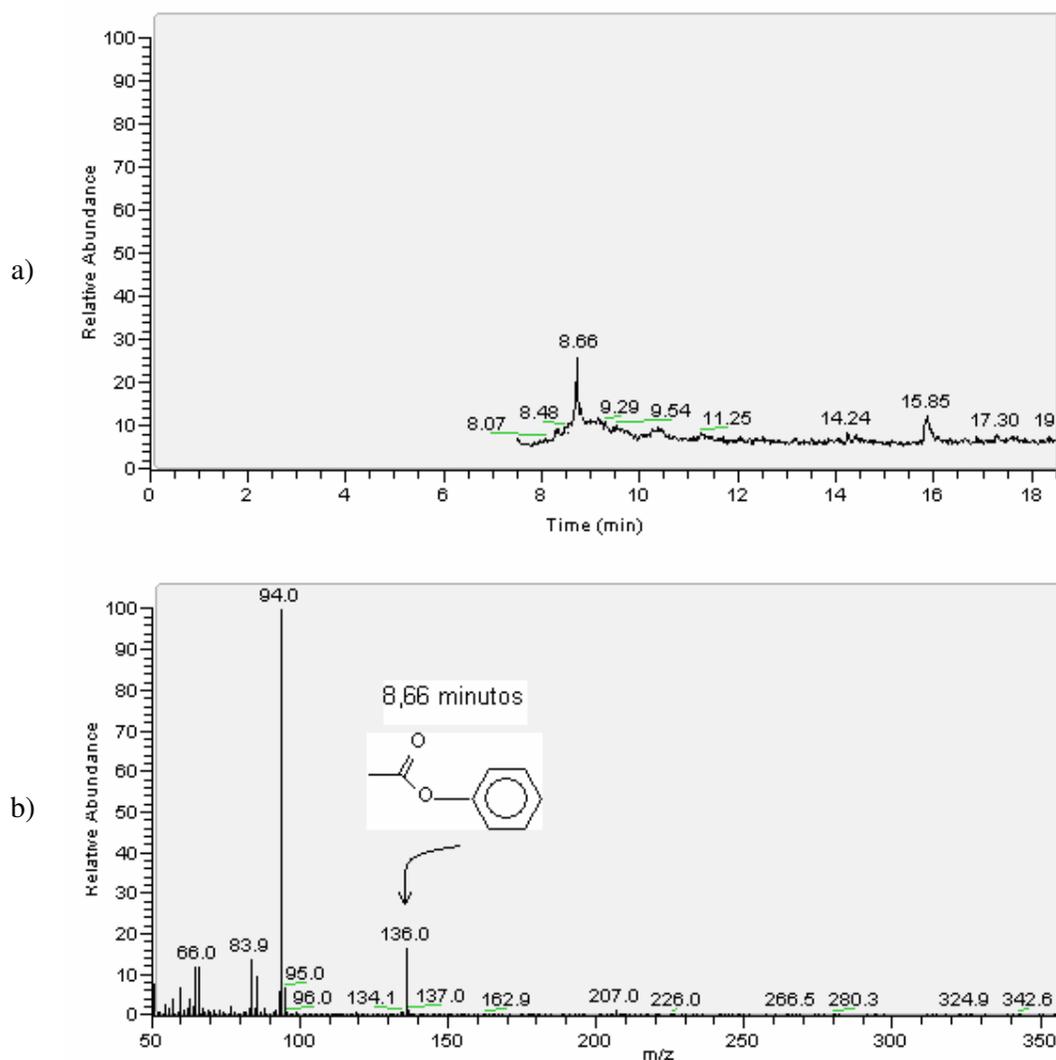


Figura 59 – Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de fenol após tratamento fotolítico.

Na Figura 59a o pico apresentado em 8,66 min (m/z 94) mostra a presença de fenol ao fim do processo oxidativo, embora em menor intensidade quando comparado à amostra inicial. Nenhum co-produto de degradação foi identificado nas condições da análise.

Na Figura 60 está apresentado o cromatograma obtido para a solução fenólica após realização do processo fotoquímico por 30 min.

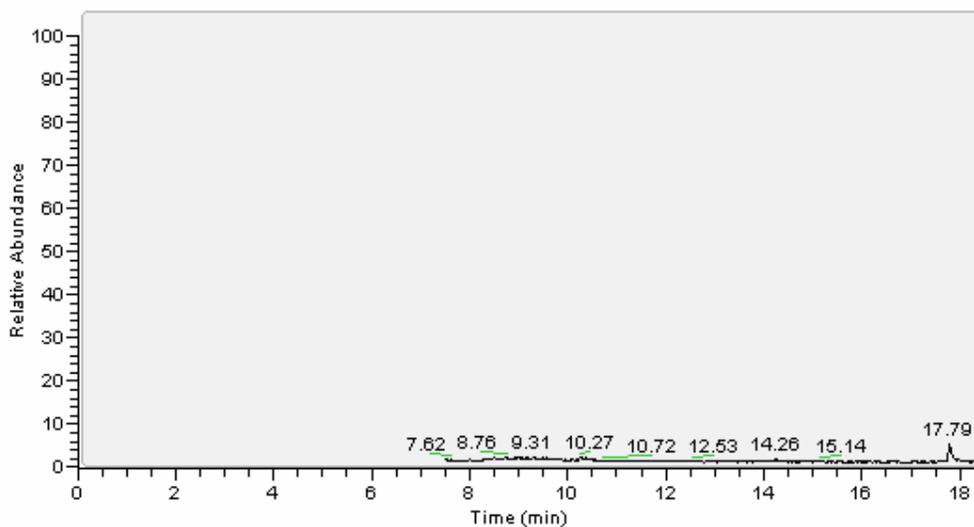


Figura 60 – Cromatograma da solução de fenol após 30 min de tratamento fotoquímico.

O cromatograma apresentado na Figuras 60 não mostra o pico característico do fenol (8,66 min) e os compostos traços visualizados não correspondem a nenhum de seus co-produtos de degradação. Este resultado está de acordo com os aqueles encontrados na análise por UV-Vis e reforçam a suposição de que dentro das condições utilizadas ocorreu total mineralização do fenol pelo processo fotoquímico.

Na Figura 61 estão apresentados o cromatograma e o correspondente espectro de massa obtido para solução fenólica após tratamento durante 30 min pelo processo Fenton.

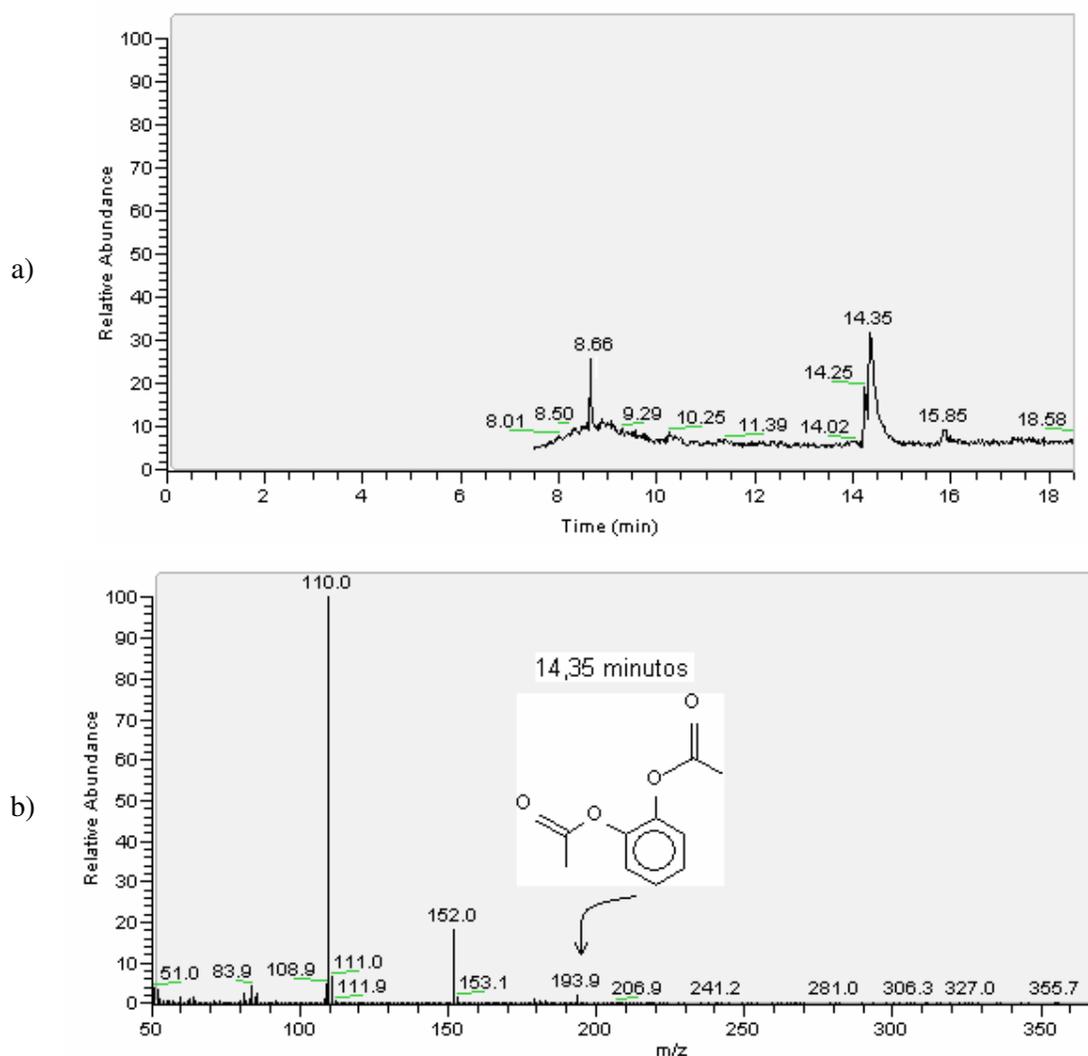


Figura 61 – Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de fenol após tratamento via processo Fenton.

O cromatograma obtido (Figura 61a) apresenta um pico em 8,66 min, característico da presença de fenol (m/z 94) em moderada intensidade, e outro em 14,35 min (m/z 194), indicativo da presença de catecol (1,2 dihidróxi-benzeno) na forma acetilada, um típico co-produto da hidroxilação do anel aromático. De acordo com este resultado, pode-se constatar que as bandas apresentadas nos espectros UV desta amostra estão associadas à contribuição de fenol residual e catecol gerado durante o processo de degradação, visto que ambos compostos absorvem nos mesmos comprimentos de onda.

Na Figura 62 está apresentado o cromatograma obtido para solução fenólica após tratamento pelo processo eletroquímico ($E_{\text{eletrólise}} = 2,0$ V) durante 6 h de reação, utilizando como eletrodo de trabalho o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

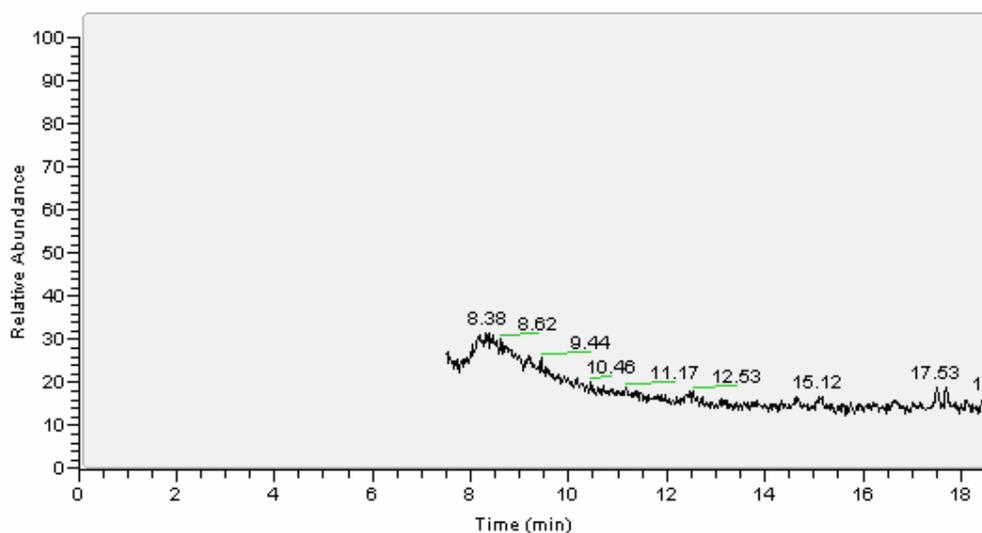


Figura 62 – Cromatograma da solução de fenol após tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

A ausência de picos característicos de fenol ou de seus co-produtos (hidroxilados ou cetônicos) a partir da degradação executada sugere, assim como verificado para o processo fotoquímico, a completa mineralização da solução fenólica.

Na Figura 63 estão apresentados o cromatograma e o correspondente espectro de massa obtidos para uma solução de 2-nitrofenol (20 mg/L) após processo de derivatização (por acetilação) e extração com diclorometano.

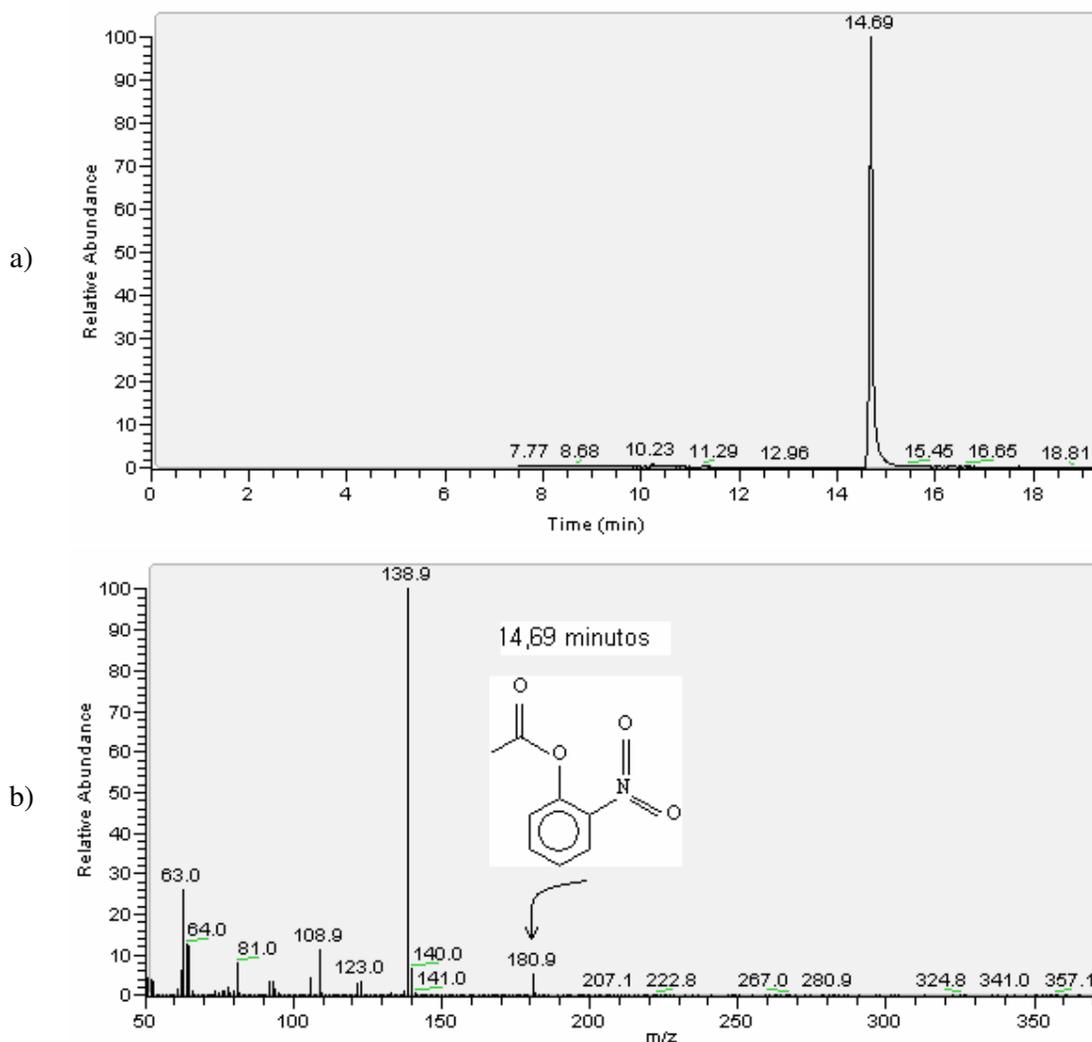


Figura 63 – Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para solução de 2-nitrofenol após derivatização e extração.

O espectro de massa apresentado na Figura 63b mostra um pico bem definido com relação carga/massa (m/z) 138,9; resultante da fragmentação do pico principal (M) do 2-nitrofenol acetilado a 14,69 min (m/z 181), e correspondente à molécula de 2-nitrofenol ($M - 42$).

Na Figura 64 estão apresentados o cromatograma e o correspondente espectro de massa realizados da solução de 2-nitrofenol (forma acetilada) após aplicação de processo fotolítico por 60 min.

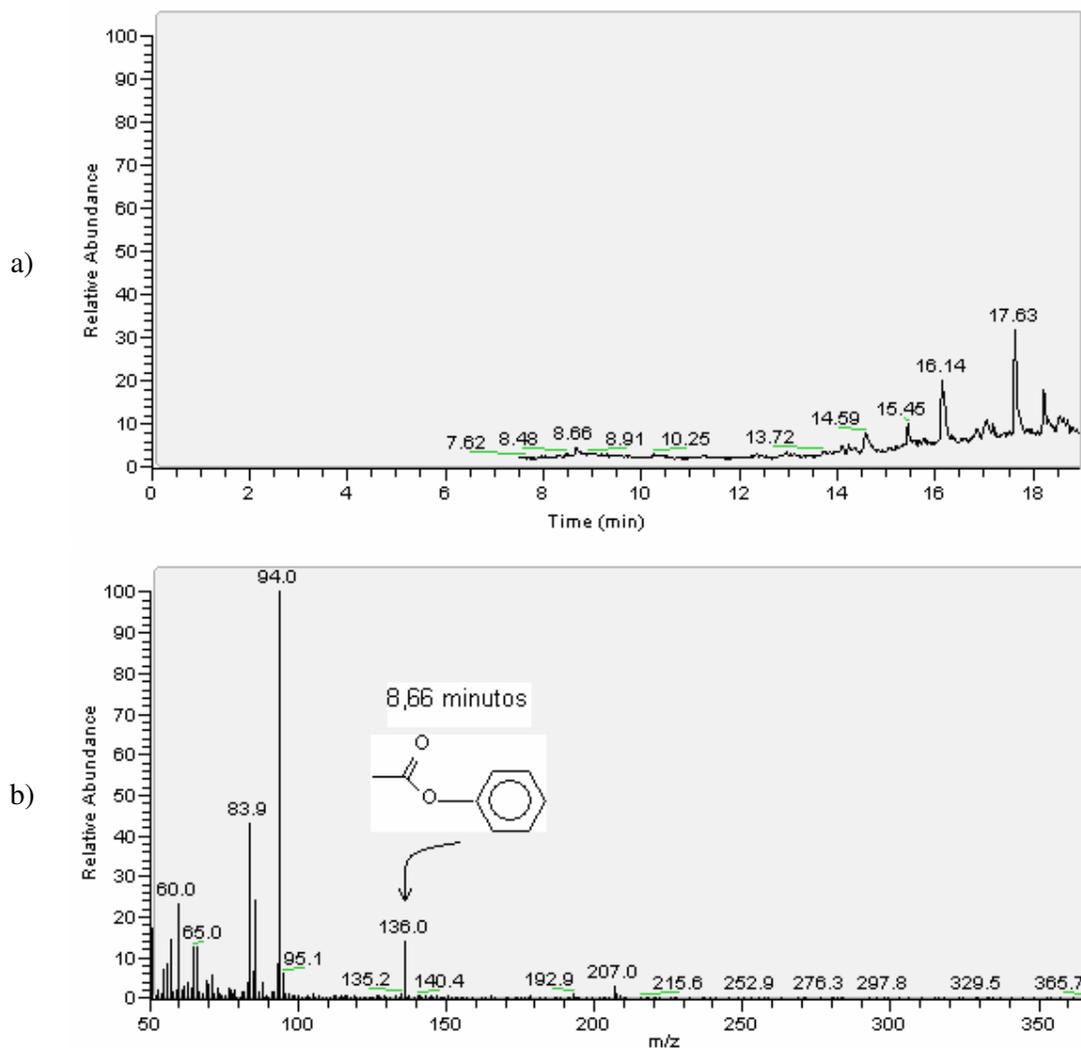


Figura 64 – Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de 2-nitrofenol após tratamento fotolítico por 60 min.

No cromatograma da Figura 64a verifica-se a presença de um pico de baixa intensidade em 8,66 min, característico da presença de fenol (m/z 94), o qual pode ter se formado via denitração da molécula de 2-nitrofenol. Nenhum pico que possa indicar a presença de 2-nitrofenol na solução residuária foi detectado, fato que pode ser atribuído à elevada eficiência (~ 98%) do processo fotolítico na degradação do 2-nitrofenol. Dessa forma, a banda identificada no espectro UV-Vis (Figura 54) entre 270 e 280 nm para a solução tratada via processo fotolítico decorre predominantemente da presença de fenol (co-produto).

Na Figura 65 está apresentado o cromatograma obtido para a solução de 2-nitrofenol tratada por 30 min via processo fotoquímico.

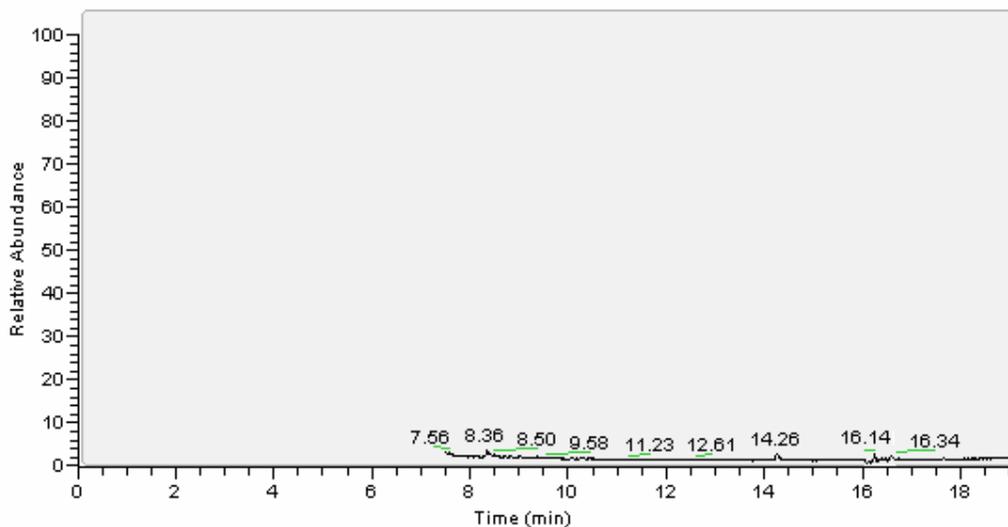


Figura 65 – Cromatograma da solução de 2-nitrofenol após tratamento fotoquímico por 30 min.

Com base na Figura 65 pode-se sugerir que ocorreu total mineralização da solução de 2-nitrofenol após tratamento fotoquímico, já que não se verificou a presença de nenhum pico característico do composto alvo ou de co-produto de sua degradação. Este resultado está de acordo com as evidências experimentais observadas no espectro UV-Vis da mesma amostra (Figura 54b).

Na Figura 66 estão apresentados o cromatograma e o correspondente espectro de massa obtidos para a solução de 2-nitrofenol tratada por 30 min via processo Fenton.

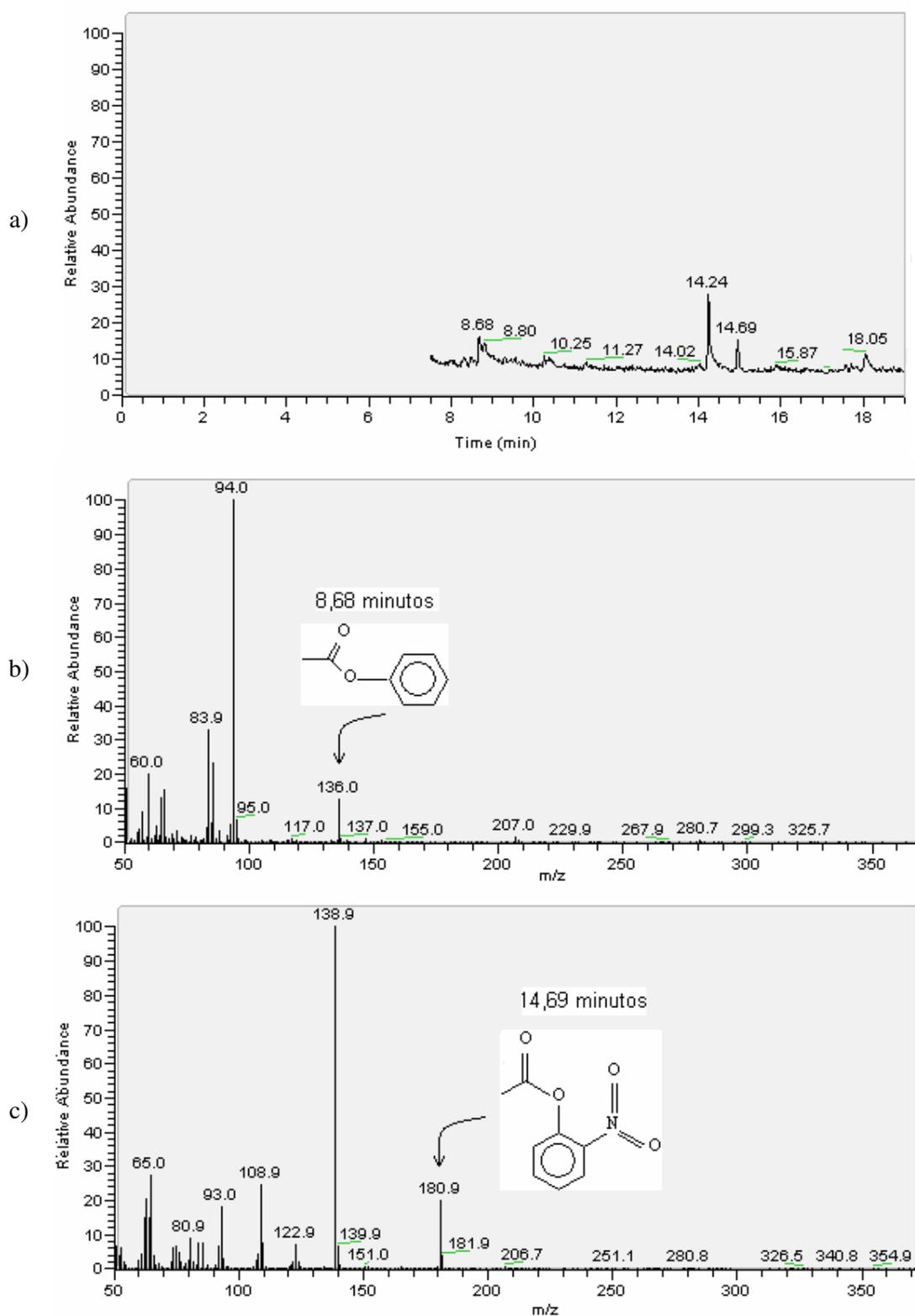


Figura 66 – Cromatograma (a) e espectros de massa para os compostos identificados em 8,68 min (b) e 14,69 min (c) para a solução de 2-nitrofenol tratada via processo Fenton.

De acordo com o cromatograma apresentado na Figura 66a, a solução de 2-nitrofenol resultante do tratamento Fenton apresenta traços de fenol (8,68 min), o qual deve ter se formado por denitração do 2-nitrofenol, e traços de 2-nitrofenol (14,69 min), indicando que o processo de degradação não foi completo. Os espectros apresentados nas Figuras 56b e 56c comprovam a presença de fenol ($m/z = 94$) e 2-nitrofenol ($m/z = 138,9$) os quais aparecem como fragmentos das estruturas acetiladas de fenol ($m/z = 136$) e 2-nitrofenol ($m/z = 180,9$), respectivamente.

Na Figura 67 está apresentado o cromatograma obtido para a solução de 2-nitrofenol após tratamento eletroquímico utilizando como eletrodo de trabalho o óxido de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, após 6 h de reação sob potencial de 2,0 V.

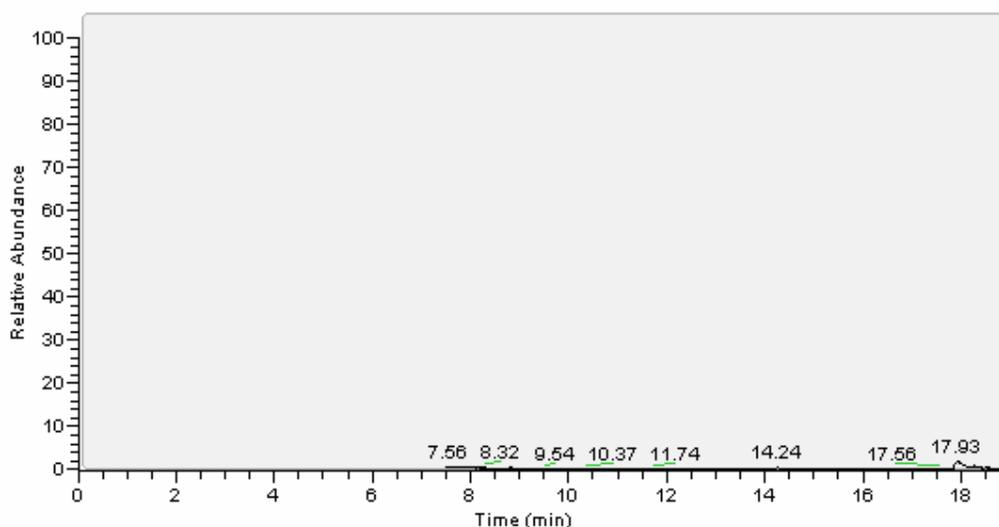


Figura 67 – Cromatograma da solução de 2-nitrofenol após tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

O cromatograma da Figura 67 não apresenta nenhum pico que indique a presença de 2-nitrofenol ou co-produto característico da degradação do mesmo, o que sugere ter ocorrido total mineralização da amostra, fato também observado no processo fotoquímico.

Na Figura 68 estão apresentados o cromatograma e o correspondente espectro de massa obtidos para a solução-mãe de 4-nitrofenol (20 mg/L) após processo de derivatização (por acetilação) e extração com diclorometano.

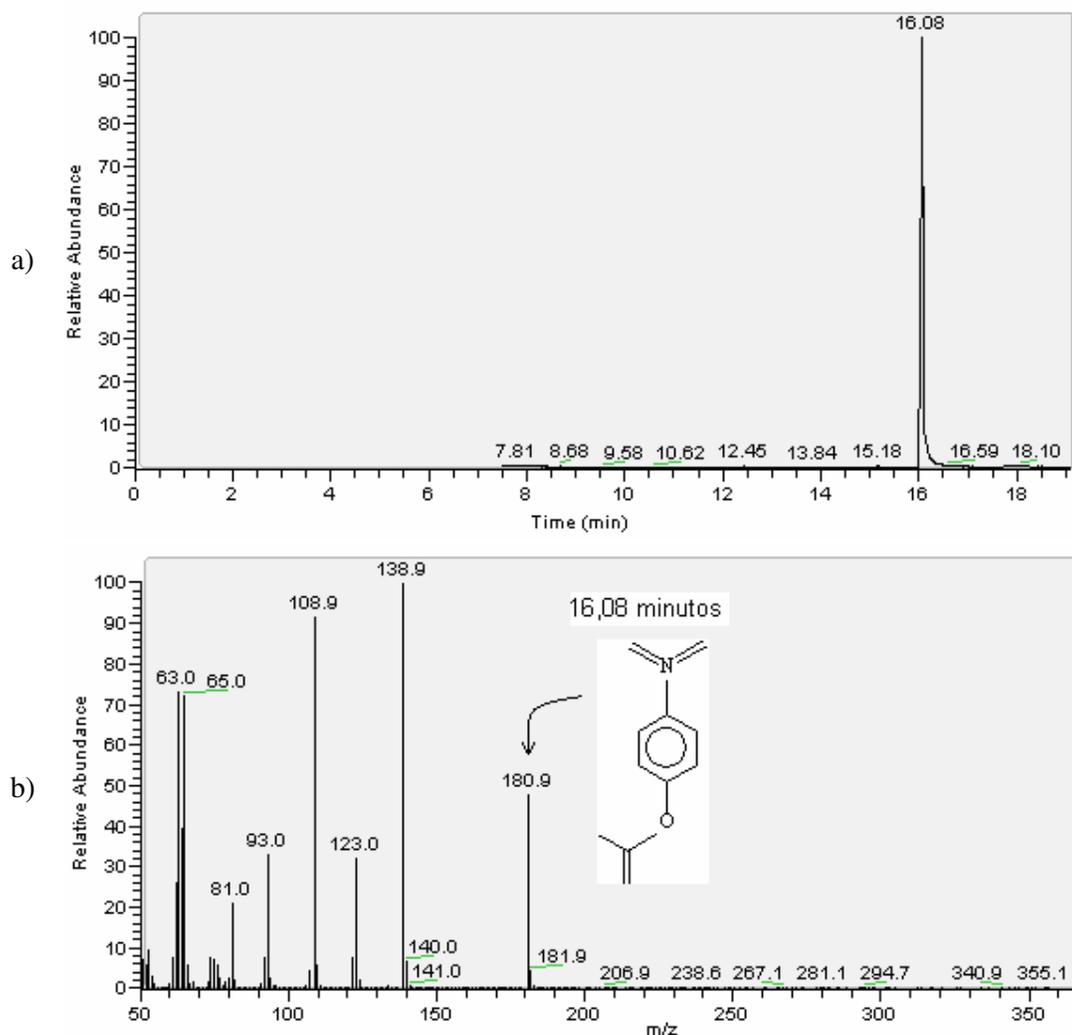


Figura 68 – Cromatograma (a) e espectro de massa (b) para a solução de 4-nitrofenol após derivatização e extração.

O espectro de massa apresentado na Figura 68b mostra um pico bem definido com relação carga/massa 138,9 (m/z 138,9) resultante da fragmentação do pico principal (M) do 4-nitrofenol acetilado a 16,08 min (m/z 180,9), o qual correspondente à molécula de 4-nitrofenol ($M - 42$).

Nas Figuras 69, 70, 71 e 72 estão apresentados, respectivamente, os cromatogramas e espectros de massa realizados nas soluções de 4-nitrofenol após realização dos processos de degradação fotolítico, fotoquímico, Fenton e eletroquímico.

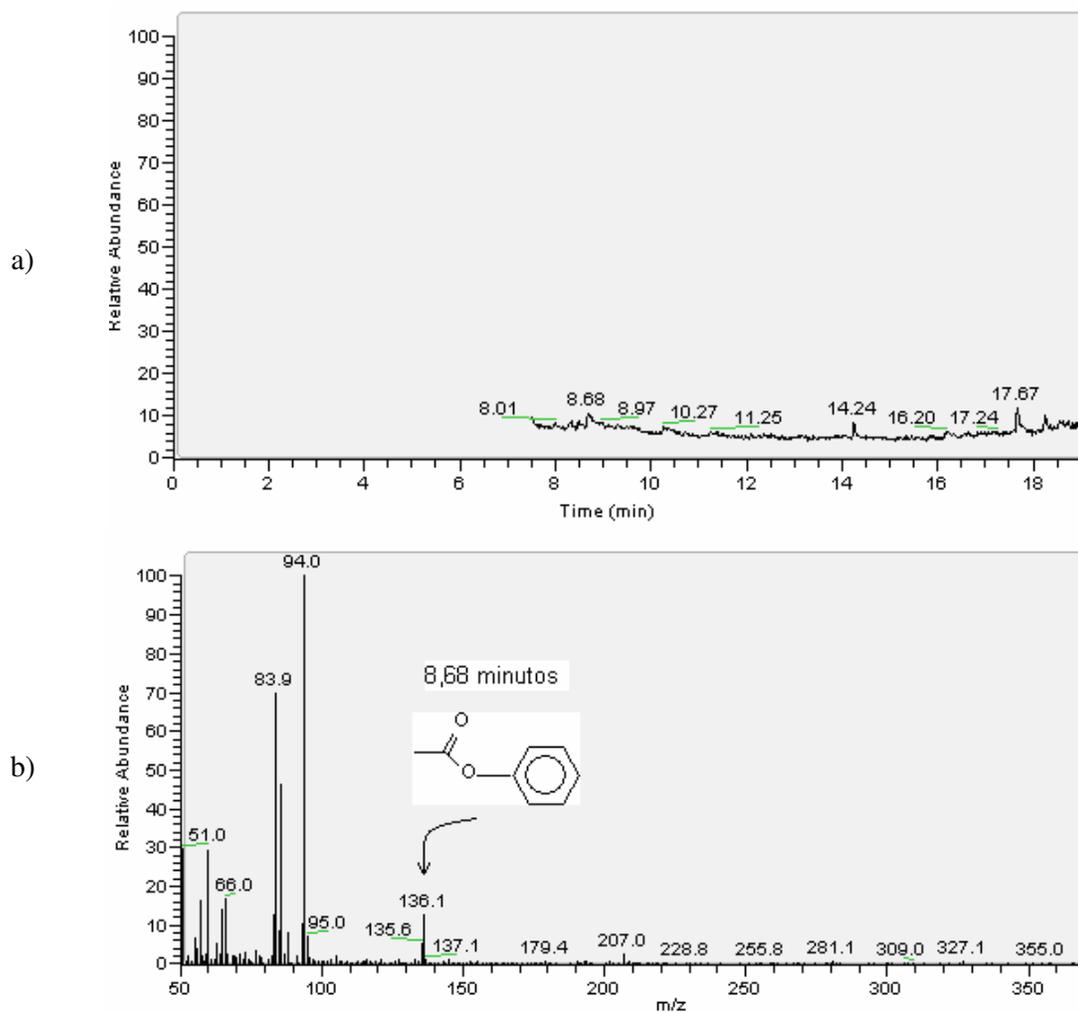


Figura 69 – Cromatograma obtido após derivatização e extração de solução de 4-nitrofenol tratada por 60 min pelo processo fotolítico.

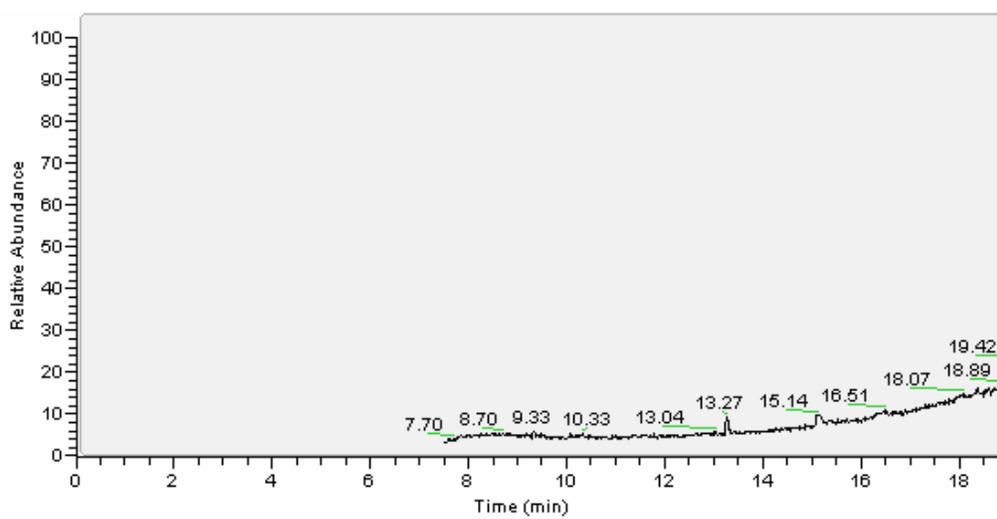


Figura 70 – Cromatograma da solução de 4-nitrofenol após 30 min de tratamento fotoquímico.

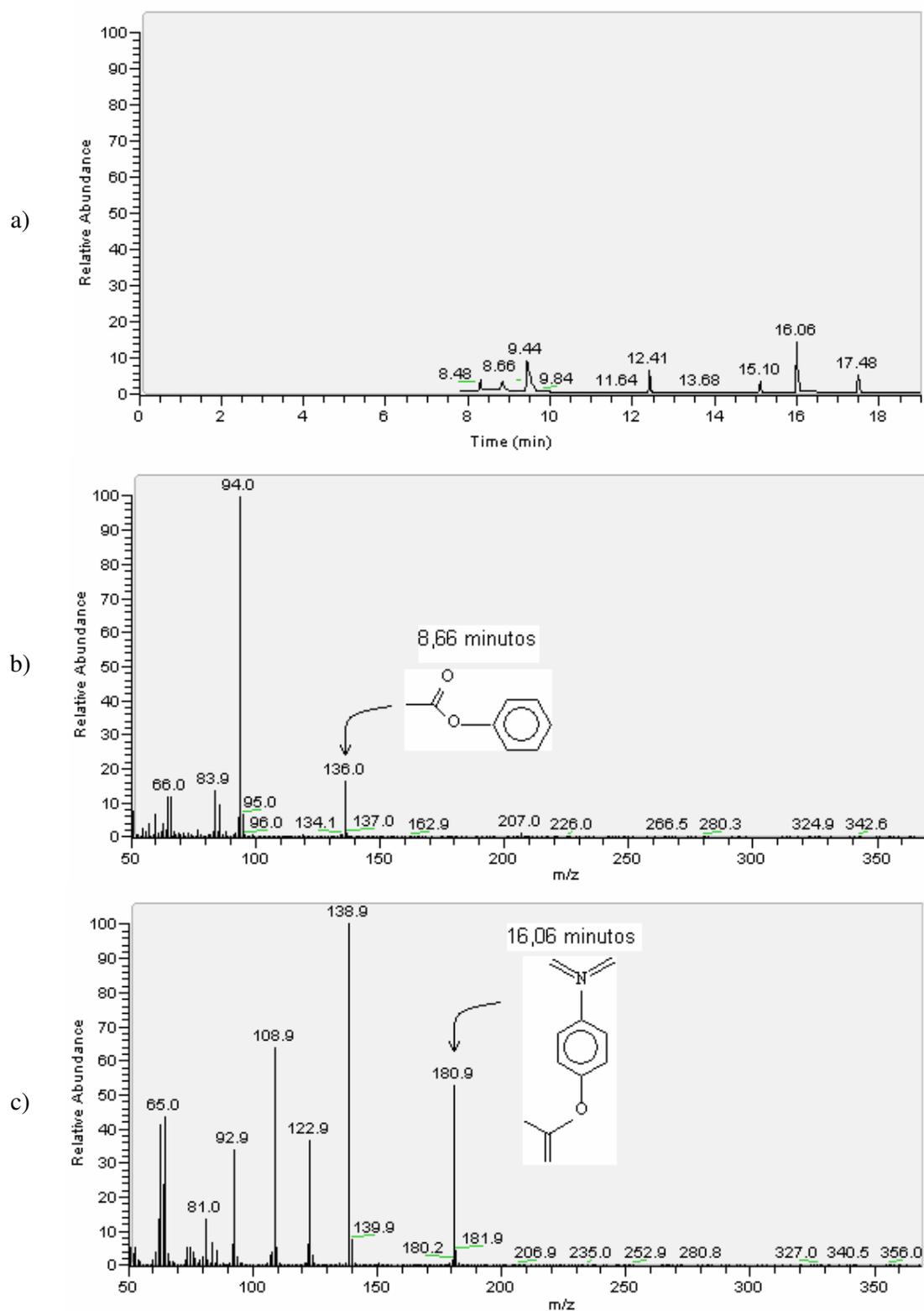


Figura 71 – Cromatograma (a) e espectros de massa para os compostos identificados em 8,68 min (b) e 14,69 min (c) para a solução de 4-nitrofenol tratada via processo Fenton.

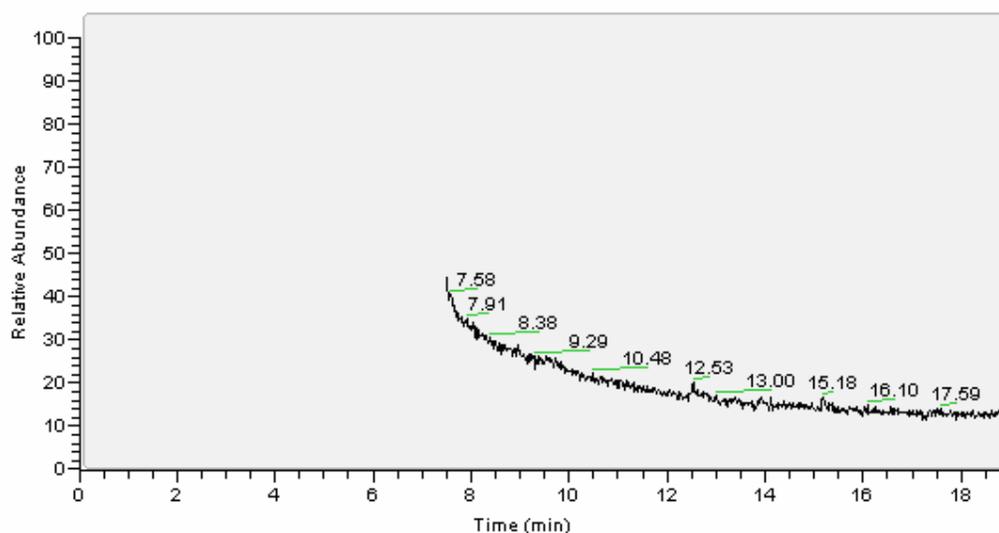


Figura 72 – Cromatograma da solução de 4-nitrofenol após tratamento eletroquímico com anodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

As Figuras 69 a 72 mostram que a molécula de 4-nitrofenol apresentou comportamento idêntico à de 2-nitrofenol, verificando-se para as condições de análise realizadas total mineralização após aplicação dos processos fotoquímico e eletroquímico. Assim como observado para a molécula de 2-nitrofenol, verificou-se a presença de fenol ao final dos processos fotolítico e Fenton, o que sugere que as moléculas nitrossubstituídas passaram por uma etapa de denitração. O processo Fenton foi o único no qual se registrou presença de 4-nitrofenol ao final do processo oxidativo.

5.4 QUADRO GERAL (COMPILAÇÃO DA LITERATURA) PARA DIFERENTES PROCESSOS ADSORTIVOS E DE OXIDAÇÃO AVANÇADA EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS

Nesta seção está apresentada uma breve descrição retirada da literatura sobre processos adsortivos sobre materiais celulósicos e carvão e de oxidação avançada para as moléculas fenólicas representadas pelo fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol. Uma compilação das principais referências sobre estes temas está apresentada nas Tabelas 23 e 24 a seguir.

Tabela 23 – Dados da literatura relacionando diferentes processos adsortivos sobre material celulósico e carvão empregados no tratamento de efluentes fenólicos.

Condições	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Referência
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/mg)	$1/n$	R^2	
Sistema: cinzas de bagaço/fenol, PH = 6,5; T = 30°C	23,832	0,0884	0,9897	4,5782	0,3678	0,9945	Srivastava <i>et al.</i> , 2006
Sistema: carvão comercial/fenol, pH = 6,5; T = 30°C	30,2187	0,0884	0,9897	2,4143	0,5031	0,9774	
Sistema: carvão ativado/fenol, pH = 6,5; T = 30°C	24,6458	0,2391	0,9543	7,3771	0,3146	0,99451	
Sistema: fibra de juta carbonizada /fenol, pH = 5,0; T = 20°C	19,49	16,03	0,946	18,64	0,011	0,946	Phan <i>et al.</i> , 2006
Sistema: fibra de coco carbonizada/fenol, pH = 5,0; T = 20°C	12,23	6,01	0,811	11,04	0,025	0,969	
Sistema: fibra de juta ativada (950 °C) /fenol, pH = 5,0; T = 20°C	151,50	66,00	0,937	149,62	0,003	0,976	
Sistema: fibra de coco ativada (950 °C) /fenol, pH = 5,0; T = 20°C	74,63	44,67	0,987	73,67	0,002	0,947	
Sistema: fibra de juta quimicamente ativada (H ₃ PO ₄ 30%)/fenol, pH = 5,0; T = 20°C	181,81	5,50	0,950	164,48	0,024	0,986	
Sistema: fibra de coco quimicamente ativada (H ₃ PO ₄ 30%)/fenol, pH = 5,0; T = 20°C	113,63	4,40	0,999	102,47	0,022	0,904	

Sistema: carvão ativado/fenol	49,72	0,1099	0,9947	6,193	1,623	0,9839	Özkaya, 2006
Sistema: casca de arroz/fenol	4,508	0,0017	0,9588	0,1172	0,4652	0,9535	Ahmaruzzaman e Sharma, 2005
Sistema: casca de arroz/4-nitrofenol	15,31	0,0021	0,9612	0,8049	0,3917	0,9320	
Sistema: carvão de casca de arroz/fenol	7,91	0,0032	0,9867	0,909	0,2739	0,9216	
Sistema: carvão de casca de arroz/4-nitrofenol	39,21	0,0010	0,9776	0,2532	0,6345	0,9929	
Sistema: coque de petróleo/fenol	6,009	0,0026	0,9655	0,2591	0,4149	0,9477	
Sistema: coque de petróleo/4-nitrofenol	11,061	0,0013	0,9757	0,1051	0,6007	0,9907	
Sistema: coque <i>breeze</i> /fenol	0,1723	0,0015	0,9721	0,9171	2,855	0,9569	
Sistema: coque <i>breeze</i> /4-nitrofenol	4,64	0,0012	0,9684	0,0696	0,5217	0,9733	
Sistema: bagaço celulósico <i>in natura</i> de coco/fenol, pH = 6,0; T = 28°C	0,537	0,033	0,969	0,021	0,784	0,992	Este trabalho
Sistema: bagaço celulósico <i>in natura</i> de coco/4-nitrofenol, pH = 6,0; T = 28°C	1,06	0,028	0,989	0,034	0,796	0,994	
Sistema: bagaço celulósico <i>in natura</i> de coco/2-nitrofenol, pH = 6,0; T = 28°C	1,29	0,034	0,991	0,054	0,743	0,991	
Sistema: bagaço celulósico ativado ácido/fenol, pH = 6,0; T = 28°C	0,638	0,031	0,976	2,891	0,533	0,932	
Sistema: bagaço celulósico ativado ácido/4-nitrofenol, pH = 6,0; T = 28°C	1,29	0,026	0,999	0,044	0,749	0,987	
Sistema: bagaço celulósico ativado ácido/2-nitrofenol, pH = 6,0; T = 28°C	1,385	0,032	0,994	0,055	0,742	0,991	
Sistema: carvão ativado oriundo de bagaço celulósico ativado/fenol, pH = 6,0; T = 28°C	14,2	0,263	0,997	2,891	0,533	0,932	
Sistema: carvão ativado oriundo de bagaço celulósico ativado/4-nitrofenol, pH = 6,0; T = 28°C	16,9	0,519	0,999	4,801	0,541	0,951	
Sistema: carvão ativado oriundo de bagaço celulósico ativado/2-nitrofenol, pH = 6,0; T = 28°C	17,1	0,702	0,999	5,551	0,501	0,938	

Tabela 24 - Dados da literatura relacionando diferentes processos oxidativos avançados empregados no tratamento de efluentes fenólicos.

Composto	Processos	Sistema	Efluente	Comentário	Referência
Fenol	Oxidação catalítica úmida	Carvão ativado/Fe/H ₂ O ₂	Aquoso, pH = 3,0; T = 50°C	Completa mineralização de fenol e redução de 85% do carbono orgânico	Zazo <i>et al.</i> , 2006
2-nitrofenol	Fenton	[H ₂ O ₂] = 2-4 mM [Fe] = 0,1-0,4mM	Solução aquosa de 4NF 0,4 mM, pH = 3,0	Degradação de 90% de 2NF em intervalos de tempo entre 30 e 410s	Goi e Trapido, 2002
2-nitrofenol	Foto-Fenton	[H ₂ O ₂] = 2 mM e [Fe] = 0,1 mM	Solução aquosa de 4NF 0,4 mM, pH = 3,0	Degradação de 90% de 2NF em 320s	
4-nitrofenol	Fenton	[H ₂ O ₂] = 2-4 mM, [Fe] = 0,1-0,4mM	Solução aquosa de 4NF 0,4 mM, pH = 3,0	Degradação de 90% de 4NF em intervalos de tempo entre 60 e 1290s	
4-nitrofenol	Foto-Fenton	[H ₂ O ₂] = 2 mM e [Fe] = 0,1 mM	Solução aquosa de 4NF 0,4 mM, pH = 3,0	Degradação de 90% de 4NF em 510s	
Fenol	Fenton	[H ₂ O ₂]/Fe	Solução sintética, pH = 3,0	Mineralizações de 55,96% a 67,33%	Cañizares <i>et al.</i> , 2009
Fenol	Oxidação eletroquímica	Anodo de diamante e catodo de aço inoxidável	Solução aquosa sintética	Mineralizações de 93,48% a 98,16%	
Fenol	Fenton	Fe/H ₂ O ₂ Fe/H ₂ O ₂ /luz solar Fe/H ₂ O ₂ /radiação UV	Solução sintética, 2,12 mM, pH = 3,0; [H ₂ O ₂] = 30 mM, [Fe ²⁺] = 0,8 mM	82% de degradação de fenol no processo Fenton e 99% de degradação após 120 min nos processos fotoassistidos	Kavitha e Palanivelu, 2004
4-nitrofenol	Fotooxidativo	UV/H ₂ O ₂	Solução sintética, pH = 4,8.	Degradação Completa entre 13 e 70 min de reação H ₂ O ₂ entre 50 e 1400 mg/L, I ₀ = 28,5 W/m ²	Daneshvar <i>et al.</i> , 2007
Fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol	Oxidação Eletroquímica	Redução catódica, com eletrodo de grafite	Solução aquosa, 0,20 mM de fenóis, T = ambiente, pH = 3,0.	Degradação de cerca de 30% de F, 100% de 2NF e 98% de 4NF	Yuan <i>et al.</i> , 2006
Fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol	Elétron-Fenton	50 mA	Fe: 0,5 mM de (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .2H ₂ O	Degradação de 45% de F, 100% de 2NF e de 4NF	

Fenol	Fotolítico	UV, $I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 6,0	80% de degradação após 60min	Este trabalho
	Fotoquímico	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, [H_2O_2] = 3,0 mM, $I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$		Degradação de 100% após 30min	
	Fenton	$\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ [Fe] = 1,0 mM, [H_2O_2] = 3,0 mM	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 3,0	Degradação de 60% após 10 min	
	Oxidação Eletroquímica	Eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $E^0 = 2,0 \text{ V}$	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 6,0	Degradação de 85,4% após 4h	
2-Nitrofenol	Fotolítico	UV, $I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 6,0	Degradação de 98% após 60min	Este trabalho
	Fotoquímico	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, [H_2O_2] = 3,0 mM, $I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$		Degradação de 100% após 30min	
	Fenton	$\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ [Fe] = 1,0 mM, [H_2O_2] = 3,0 mM	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 3,0	Degradação de 78% após 10 min	
	Oxidação Eletroquímica	Eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $E^0 = 2,0 \text{ V}$	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 6,0	Degradação de 100% após 4h	
4-Nitrofenol	Fotolítico	UV, $I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 6,0	Degradação de 91%, após 60min	Este trabalho
	Fotoquímico	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, [H_2O_2] = 3,0 mM, $I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$		Degradação de 100% após 30min	
	Fenton	$\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ [Fe] = 1,0 mM, [H_2O_2] = 3,0 mM	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 3,0	Degradação de 63% após 10 min	
	Oxidação Eletroquímica	Eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $E^0 = 2,0 \text{ V}$	Solução aquosa, 20 mg/L, pH = 6,0	Degradação de 97,9% após 4h	

6. CONCLUSÕES

O trabalho de pesquisa está focado em dois temas principais: o primeiro deles envolve a preparação e modificação de materiais celulósicos com vistas ao desenvolvimento, em fase líquida, de processos de adsorção de compostos fenólicos, e o segundo envolve a avaliação de processos oxidativos avançados na degradação dos mesmos compostos. As conclusões gerais para estes estudos estão apresentadas a seguir.

6.1 SOBRE OS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE FENOL, ORTO E PARA-NITROFENÓIS USANDO BAGAÇO CELULÓSICO E CARVÃO ATIVADO

- O tratamento químico do pó de bagaço da casca de coco com solução ácida praticamente não produziu modificações superficiais na estrutura celulósica que favorecessem a adsorção.
- Em geral, os valores de capacidade adsortiva (q_{max}) para as moléculas fenólicas são ligeiramente superiores para o pó do bagaço tratado ácido (BT) em relação ao pó do bagaço *in natura* (BIN), o que pode estar relacionado a mudanças nas propriedades físicas, como o volume de microporos e a área superficial.
- Em termos práticos, a modificação via tratamento alcalino prejudicou a adsorção das moléculas em estudo, apresentando remoções praticamente nulas das espécies fenólicas estudadas.
- A adsorção dos compostos fenólicos nos adsorventes celulósicos e no carvão ativado obtido a partir da carbonização dos mesmos, aumentou com o tempo de contato, até o limite de 2 h sob rotação de 120 rpm.
- A adsorção em bagaços celulósicos *in natura* e tratado ácido mostrou natureza exotérmica, na faixa de temperatura entre 28 e 50°C. A capacidade adsortiva em carvão ativado não variou com o aumento da temperatura.
- Para as mesmas condições experimentais, o carvão ativado mostrou capacidade adsortiva cerca de 10 a 30 vezes superior aos adsorventes celulósicos, mesmo utilizando massa de carvão ativado 10 vezes menor que as massas de bagaços celulósicos.

- A adsorção em batelada permitiu obter resultados experimentais com elevado nível de ajuste para a aplicação do modelo de Freundlich nos sistemas adsorptivos representados pelos materiais celulósicos/fenóis e isoterma de Langmuir quando do emprego de carvão ativado.
- Nos três adsorventes utilizados, a ordem de capacidade de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) foi do tipo: F < 4NF < 2NF.
- Estudos cinéticos em batelada mostram que para o BIN e o BT os valores da constante cinética de pseudo-primeira ordem aumentam com a temperatura, na faixa de valores estudada (28 a 50° C). Para o carvão ativado, a adsorção é praticamente independente desta variável.
- Em geral, o modelo de pseudo-segunda ordem permite obter melhores correlações com os dados experimentais. A ordem para os valores de k_2 , independente da molécula fenólica, é do tipo: pó de bagaço tratado com ácido > pó de bagaço *in natura* > carvão ativado.
- Os estudos de dessorção utilizando uma solução alcalina de NaOH 0,01 M permitiram recuperações de até 79% de fenol, 67% de 4-nitrofenol e 60% de 2-nitrofenol para o pó de bagaço tratado ácido. Para o carvão ativado, os correspondentes percentuais de recuperação foram de 90, 71 e 65%, respectivamente para os mesmos compostos.

6.2 SOBRE OS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL, ORTO E PARANITROFENÓIS VIA OXIDAÇÃO AVANÇADA COM PROCESSOS FENTON E FOTOASSISTIDOS

- A taxa de degradação dos compostos fenólicos nos processos Fenton cresce com o aumento da concentração de Fe^{2+} e de H_2O_2 na faixa de valores empregados. Para o processo fotoquímico, o mesmo comportamento foi observado com relação à quantidade de H_2O_2 empregada sob irradiação constante ($I_0 = 64 \text{ mW/cm}^2$).
- Nas condições estudadas os processos oxidativos Fenton e fotoassistidos apresentaram elevada eficiência na degradação das soluções aquosas de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol. A ordem de eficiência encontrada para todas as moléculas foi do tipo: Fotoquímico (UV/ H_2O_2) > fotolítico (UV) > Fenton (Fe/ H_2O_2).

- Nos estudos cinéticos de degradação das moléculas de Fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, os processos oxidativos fotolítico, fotoquímico e Fenton podem ser descritos a partir do modelo de pseudo-primeira ordem proposto, considerada a taxa de radiação constante e as concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 .

- A análise combinada de co-produtos da degradação oxidativa por espectrometrias UV-Vis e massa mostrou valores máximos de mineralização de 50,9; 85,3 e 100% para a molécula de fenol nos processos Fenton, fotolítico e fotoquímico, respectivamente. Analogamente, as taxas de mineralização (baseado no teor de nitrato formado) foram de 63,1; 90,7 e 98,5% para a molécula de 4-nitrofenol e de 76,9; 96,9 e 98,5% para o 2-nitrofenol.

6.3 SOBRE OS ESTUDOS DE PREPARAÇÃO DOS ANODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS E SUAS APLICAÇÕES NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENOL *ORTO* E *PARA-NITROFENÓIS*

- Os óxidos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ apresentaram composição química praticamente igual à das soluções precursoras utilizadas, o que mostra a elevada eficiência da técnica de pincelamento/decomposição térmica das soluções precursoras de RuCl_3 , TiCl_3 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na preparação dos óxidos.

- A superfície dos óxidos apresentou morfologia tipo barro rachado, a qual apresenta elevada área superficial.

- Os valores máximos de degradação para as moléculas fenólicas foram obtidos utilizando o eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e aplicando-se potencial de 2,0 V a 28°C.

- Com relação ao estudo cinético de degradação das moléculas de Fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, os processos eletrocatalíticos podem ser descritos a partir do modelo de pseudo-primeira ordem proposto.

- A análise combinada de co-produtos da degradação eletroquímica por espectrometrias UV-Vis e massa mostrou mineralização total (baseado na redução de absorbância a 270 nm) para a molécula de fenol sobre o eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (anodo mais eficiente) após 6 h de eletrólise a 2,0 V. Para as moléculas de 4 e 2-nitrofenol, as taxas de mineralização (baseado no teor de nitrato formado) foram de 90,8 e 98,5% nas mesmas condições experimentais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade a este trabalho, principalmente no tocante aos temas da adsorção e oxidação avançada de moléculas fenólicas, sugerem-se:

- a) investigar a influência de tratamentos de ativação (carbonização em atmosfera inerte, gaseificação com CO₂, hidrólise em meio de cloreto e impregnação com ácidos concentrados) na avaliação da capacidade adsortiva do material celulósico e carvão ativado preparados.
- b) Avaliar a adsorção em coluna (leito fixo) de moléculas fenólicas e outros compostos orgânicos de interesse sobre os materiais celulósicos e carvão ativado de origem celulósica.
- c) Verificar a eficiência dos adsorventes celulósicos e carvão ativado na adsorção batelada de outras espécies poluentes orgânicas de interesse: aromáticos voláteis, hidrocarbonetos poliaromáticos, organoclorados, pesticidas, corantes têxteis, etc.
- d) Avaliar a influência da variação da intensidade luminosa (I_0) e da presença de fases heterogêneas catalíticas, na degradação dos compostos fenólicos.
- e) Avaliar a influência do eletrólito suporte, pH, e outros métodos de preparação dos anodos ativos na eficiência dos processos eletroquímicos.
- f) Desenvolver processos tipo Foto e elétron-Fenton, de fotocatalise heterogênea e ozonização para degradação oxidativa das moléculas fenólicas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. **Adsorption of phenols from wastewater.** Journal of Colloid and Interface Science, 287, 14-24, 2005.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. **Adsorption of phenol using different types of activated bentonites.** Separation and Purification Technology, 33, 1-10, 2003.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. Química Orgânica. Editora Guanabara, 2ª ed. Rio de Janeiro, 1978.

ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANDRADE, A. R. **Investigation of the influence of the anode composition of DAS-type electrodes on the electrocatalytic oxidation on phenol in neutral medium.** Journal of Brazilian Chemical Society, 15, 626-634, 2004.

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. **Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO_2 -based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions.** Electrochimica Acta, 39, 1585-1589, 1994.

ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PARRA, J. B.; ANIA, C. O.; PIS, J. J. **Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection.** Applied Surface Science, 252, 619-624, 2005.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. **Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific área activated carbon cloth.** Journal of Hazardous Materials B, 124, 125-132, 2005.

BEZERRA, R. S.; RIZZO, A. C. L.; AZEVEDO, B. S. M. **Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para formação de biofilme visando o tratamento de efluentes.** VII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2008.

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; DEBICKA, M.; VOELKEL, A. **Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples.** Journal of Chromatography A, 1052, 233-236, 2004.

BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. **Effect of composition on the electrocatalytic activity of the ternary oxide $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$.** Journal of Electrochemical Society, 137, 3784-3789, 1990.

BORRÁS, C.; LAREDO, T.; MOSTANY, J.; SCHARIFKER, B. R. **Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO_2 electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy.** Electrochimica Acta, 49, 641-648, 2004.

BREMNER, D. H.; BURGESS, A. E.; HOULLEMARE, D.; NAMKUNG, K. **Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide.** Applied Catalysis B: Environmental, 3, 15-19, 2006.

BRILLAS, E.; MUR, E.; SAULEDA, R. SÀNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; CASADO, J. **Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electron-Fenton and photoelectron-Fenton processes.** Applied Catalysis B: Environmental, 16, 31-42, 1998.

BULUT, E.; OZACAR, M.; SENGIL, I. A. **Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design.** Microporous and Mesoporous Materials, 115, 234-246, 2008.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. **Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes.** Electrochemical Acta, 49, 4641-4650, 2004.

CAÑIZARES, P.; PAZ, R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. **Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes.** Journal of Environmental Management, 90, 410-420, 2009.

CARRIJÓ, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. **Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola**. Horticultura Brasileira, 20, 533-535, 2002.

CAVALCANTE Jr., C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese para Concurso Prof. Titular, Dept. Eng. Química, UFC, Fortaleza, 1998.

CHAN, K. H.; CHU, W. **Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine**. Chemosphere, 51, 305-311, 2003.

CHERN, J.; CHIEN, Y. **Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves**. Water Research, 36, 647-655, 2002.

COMNINELLIS, CH.; NERINI, A. **Anoxic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment**. Journal of Applied Electrochemistry, 25, 23-28, 1995.

COMNINELLIS, CH.; PULGARIN, C. **Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂**. Journal of Applied Electrochemistry, 23, 108-112, 1993.

CONTESCU, A.; CONTESCU, K.; SCHWARZ. **Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration**. Carbon, 35, 83-94, 1997.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Lewis Publishers, 1999.

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, Ch.; DE BATTISTI, A. **Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes**. Journal Of Applied Electrochemistry, 27, 970-974, 1996.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. **Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NF) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism**. Journal of Hazardous Materials B, 139, 275-279, 2007.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. **Batch adsorption of phenol onto physicochemical-activated coconut shell**. Journal of Hazardous Materials, 161, 1522-1529, 2009.

ERSÖZ, A.; DENIZLI, A.; SENER, I.; ATILIR, A.; DILTEMİZ, S.; SAY, R. **Removal of phenolic compounds with nitrophenol-imprinted polymer based on π - π and hydrogen-bonding interactions.** Separation and Purification Technology, 38, 173-179, 2004.

FRANZ, M.; ARAFAT, H. A.; PINTO, N. G. **Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon.** Carbon, 38, 1807-1819, 2000.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; MONTANÉ, D.; CELZARD, A. **Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties.** Microporous and Mesoporous Materials, 111, 1-3, 276-284, 2008.

FORTI, J. C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R. **Characterisation of DSA[®] - type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via polymeric precursor.** Electrochemical Acta, 47, 913-920, 2001.

GOI, A.; TRAPIDO, M. **Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study.** Chemosphere, 46, 913-922, 2002.

GROVES, J. T.; VAN DER PUY, M. **Stereospecific aliphatic hydroxylation by iron-hydrogen peroxide: Evidence for a stepwise process.** Journal of the American Chemical Society, 98, 5290, 1976.

GUILADUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** Química Nova, 29, 6, 1226-1232, 2006.

GUPTA, V. K.; ALI, I. **Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater.** Separation and Purification Technology, 18, 131-140, 2000.

GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; ALI, I.; CHANDRA, S.; AGARWAL, S. **Removal of lindane and malation from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste.** Water Research, 36, 2483-2490, 2002.

HAYDAR, S.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; JOLY, J. P. **Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations.** Carbon, 41, 387-395, 2003.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **The sorption of lead (II) ions on peat.** Water Research, 33, 2, 578-584, 1999.

HUANG, C.; SHU, H. **The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes.** Journal of Hazardous Materials, 41, 47-64, 1995.

JEDRAL, W.; MERICA, S. G.; BUNCE, N. J. **Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes.** Electrochemistry Communications, 1, 108-110, 1999.

JUNG, M.; AHN, K.; LEE, Y.; KIM, K.; RHEE, J.; PARK, J. T.; PAENG, K. **Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC).** Microchemical Journal, 70, 123-131, 2001.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol.** Chemosphere, 55, 1235-1243, 2004.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. **Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170, 83-95, 2005.

KESHK, S. M. A. S. **Homogenous reactions of cellulose from different natural sources.** Carbohydrate Polymers, 74, 942-945, 2008.

KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAÇ, A. **Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor.** Water Research, 37, 1505-1514, 2003.

KRISTÓF, J.; LISZI, J.; SZABÓ, P.; BARBIERI, A.; DE BATTISTI, A. **Thermoanalytical investigation on the formation of IrO₂-based mixed oxide coatings.** Journal of Applied Electrochemistry, 23, 615-624, 1993.

KUŠIĆ, H., *et al.* **Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study.** Journal of Hazardous Materials, 36, 632-644, 2006.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. **Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide.** Journal of the Brazilian Chemical Society, 13, 345-351, 2002.

LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. **Electrocatalytic activity of the ternary oxide ru_{0,3}pt_xti_(0,7-x)O₂ for chlorine evolution.** Electrochimica Acta, 39, 1545-1549, 1994.

LÁSZLÓ, K. **Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry.** Colloids and Surfaces, 256, 32-39, 2005.

LI, X., CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. **Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes.** Water Research, 39, 1972-1981, 2005.

LIPP, L.; PLETCHER, D. **The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes.** Electrochimica Acta, 42, 1091-1099, 1997.

LU, Q.; SORIAL, G. A. **The effect of functional groups on oligomerization of phenolics on activated carbon.** Journal of Hazardous Materials, 148, 436-445, 2007.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. **Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration.** Water Research, 41, 2969-2977, 2007.

MOHAMED, F. S. H.; KHATER, W.A.; MOSTAFA, M.R. **Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid.** Chemical Engineering Journal, 116, 47-52, 2006.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, 9ª ed. Lisboa, 1990.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. **Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer.** Carbohydrate Polymers, 75, 317-321, 2009.

MUKHERJEE, S.; KUMAR, S.; MISRA, A. K.; FAN, M. **Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal.** Chemical Engineering Journal, 129, 133-142, 2007.

MURAKAMI, Y.; OHKAWAUCHI, H.; ITO, M.; YAHIKOZAWA, K.; TAKASU, Y. **Preparations of ultrafine IrO₂-SnO₂ binary oxide particles by a sol-gel process.** Electrochimica Acta, 39, 2551-2554, 1994.

NOGUERA, P; ABAD, M; NOGUERA, V; PURCHADES, R; MAQUIERA, A. **Coconut coir waste, a new and viable ecologically-friendly peat substitute.** Acta Horticulturae, 517, 279-286. 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** Química Nova, 30, 2, 400-408, 2007.

OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares.** Campinas, SP, 2008. 107p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas.

ÖZKAYA, B. **Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models.** Journal of Hazardous Materials B, 129, 158-163, 2006.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. **Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants.** Water Research, 34, 2601-2605, 2000.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. **Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions.** Journal of the Brazilian Chemical Society, 13, 60-65, 2002a.

PELEGRINO, R. R. L.; VICENTIN, L. C.; DE ANDRADE, A. R.; BERTAZZOLI, R. **Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA type oxide electrodes.** Electrochemistry Communications, 4, 139-142, 2002b.

PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L. L.; CLOIREC, P. L.; NGUYEN, T. H. **Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications.** Carbon, 44, 2569-2577, 2006.

POLAT, H.; MOLVA, M.; POLAT, M. **Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignine.** International Journal of Mineralogy Process, 79, 264-273, 2006.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. **Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide.** Journal of Hazardous Materials B129, 64-68, 2006.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUNIZ, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. **Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material.** Carbon, 45, 1941-1950, 2007.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. **Adsorção de Metais Pesados em Serragem de Madeira Tratada com Ácido Cítrico.** Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, 21-26, 2006.

ROSA, M. F.; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU, F.A.P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F.B.S.; NORÔES, E.R.V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola.** Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical (Comunicado Técnico), 6p, 2001.

ROSA, M. F.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MATTOS, A. L. A.; BEZERRA, F. C.; CRISÓSTOMO, L. A.; ARAÚJO, A. M.; ABREU, F. A. P.; VERAS, L. G. C.; SILVA, J. T. Resúmenes de la 50^a Reunión de la Sociedade Interamericana de Horticultura Tropical, La Mercedes de Guácimo, Costa Rica, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SANTIAGO, B. H.; SELVAM, P. V. P. **Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos.** Revista Analytica, 26, 42-45, 2007.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. **Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons.** Journal of Colloid and Interface Science, 264, 307-312, 2003.

SANTANA, M. C. A.; CAVALI, J. **Fundamentos e avaliação comparativa de métodos para análise de lignina em forragens.** Revista Electrónica de Veterinaria, VII, 11, 1-13, 2006.

SATHISHKUMAR, M.; BINUPRIYA, A. R.; KAVITHA, D.; YUN, S. E. **Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2,4 -dichlorophenol by palm pith carbon.** Bioresource Technology, 98, 866-873, 2007.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Toledo, PR, 2008. 79p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação de Compostos Orgânicos. Guanabara, 3^a ed. Rio de Janeiro, 1979.

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 6^a ed. Rio de Janeiro, 1996.

SOUSA, F.W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. **Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos.** Química Nova, 30, 5, 1153-1157, 2007.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Colloids and Surfaces A, 272, 89-104, 2006.

TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; AYLIN, M. A.; ERSOZ, M. **Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud.** Journal of Colloid and Interface Science, 300, 498-503, 2006.

TORRES, R. A.; SARRIA, V.; TORRES, W.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. **Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical – biological coupling.** Water Research, 37, 3118-3124, 2003.

TRASATTI, S. **Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine.** Electrochimica Acta, 29, 1503-1512, 1984.

TRAWCZŃSKI, J.; SUPPAN, S.; SAYAG, C.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. **Surface acidity of the activated CBC.** Fuel Processing Technology, 77-78, 317-324, 2002.

VALE, A. T.; BARROSO, R. A.; QUIRINO, W. F. **Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco-da-baía (*Cocos nucifera L.*) para uso energético.** Biomassa & Energia, 1, 365-370, 2004.

VILLACAÑAS, F.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. **Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons.** Journal of Colloid and Interface Science, 293, 128-136, 2006.

WASEWAR, K. L.; ATIF, M. PRASAD, B.; MISHRA, I. M. **Adsorption of zinc using tea factory waste: kinetics, equilibrium and thermodynamics,** Clean, 33, 3, 320-329, 2008.

XUHUI, M.; LIN, W.; SONG, H.; HUA, Z.; AN, L.; FUXING, G. **Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation.** Journal of Environmental Sciences , 20, 1386-1391, 2008.

YANG, X.; ZOU, R.; HUO, F.; CAI, D.; XIAO, D. **Preparation and characterization of Ti/SnO₂-SbO₂-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol.** Journal of Hazardous Materials, 164, 367-373, 2009.

YOUNG, C. A.; JORDAN, T. S. **Cyanide remediation: current and past technologies.** 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, 1995.

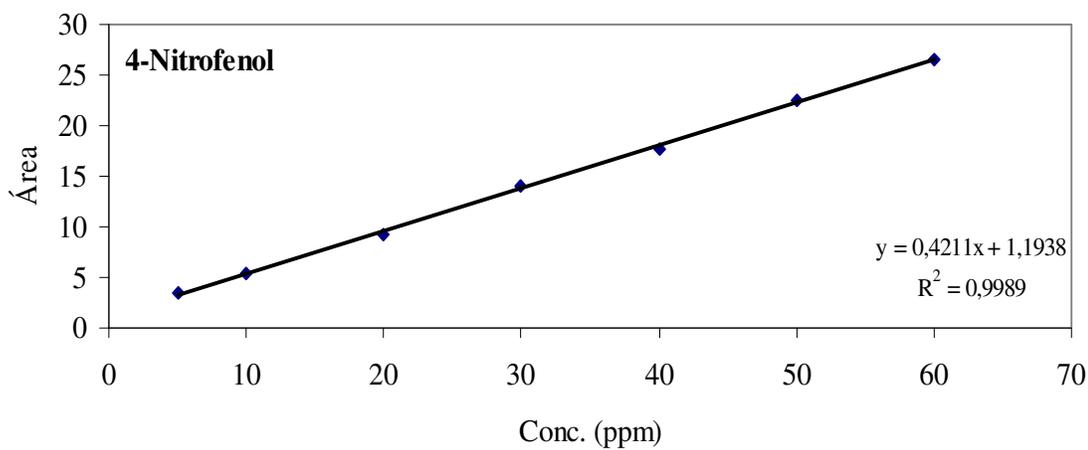
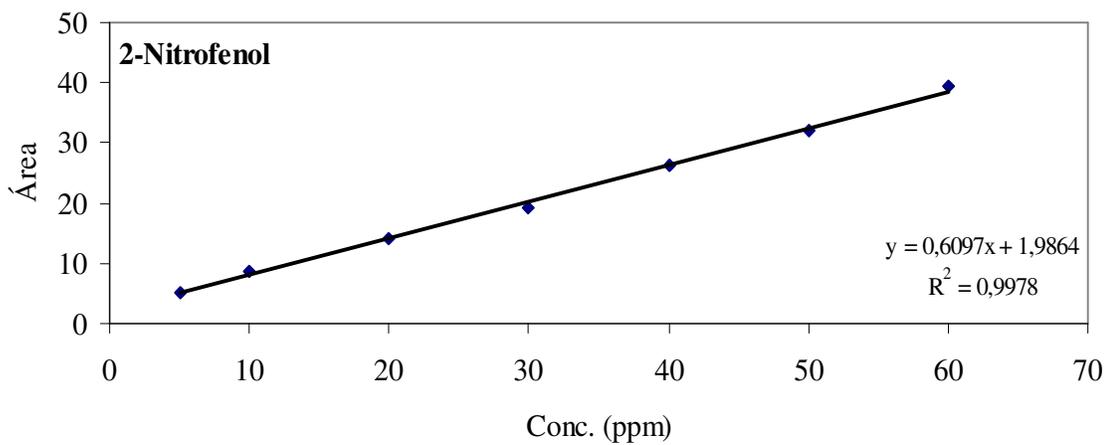
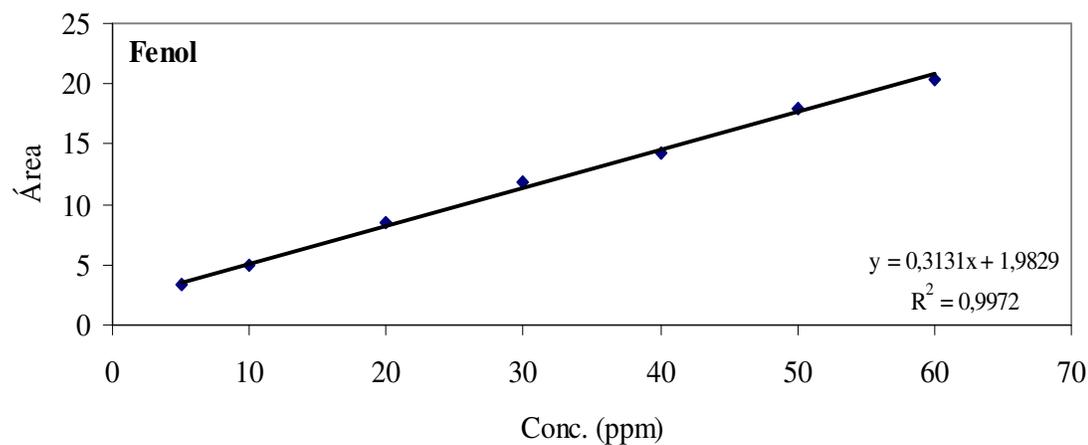
YUAN, S.; TIAN, M.; CUI, Y.; LIN, L.; LU, X. **Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electron-Fenton methods.** Journal of Hazardous Materials, 137, 573-580, 2006.

ZAGGOUT, F. R.; GHALWA, N. A. **Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode.** Journal of Environmental Management. 86, 291-196, 2008.

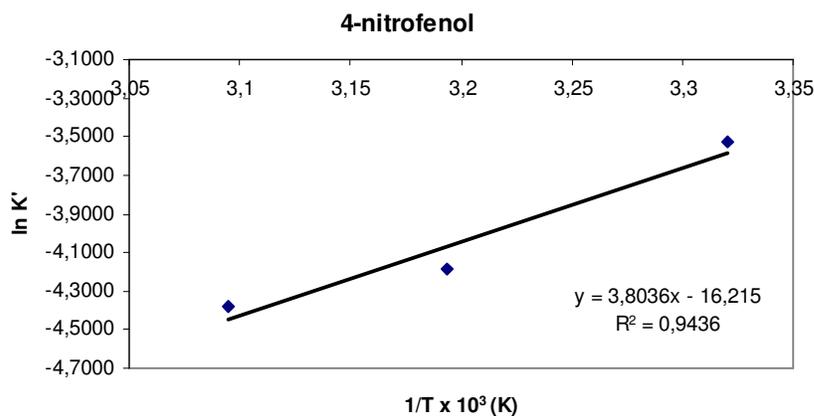
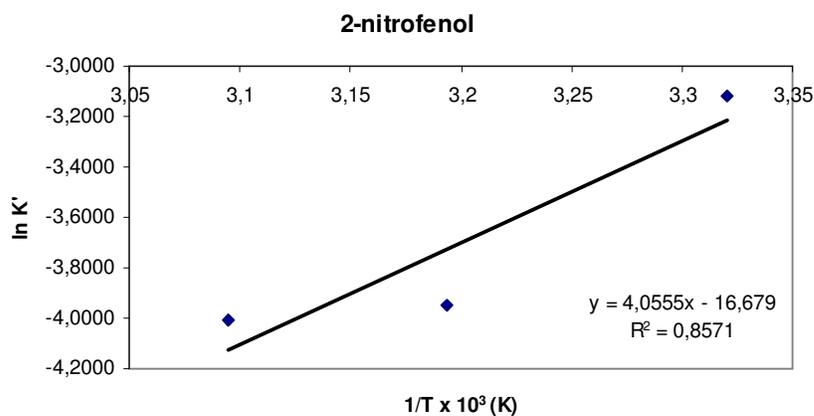
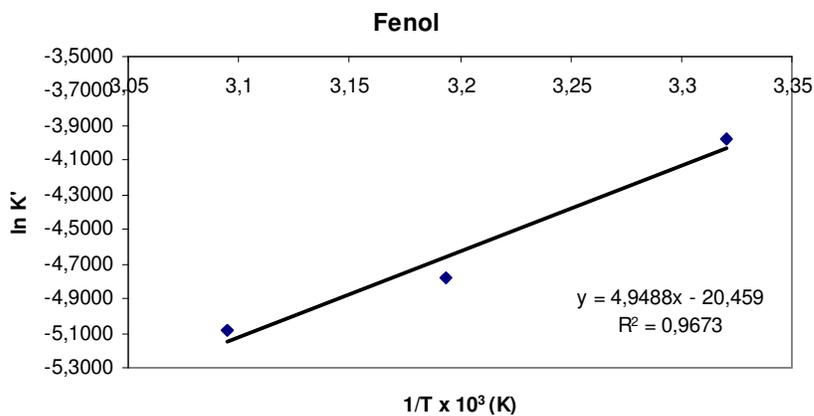
ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, 65, 261-268, 2006.

ANEXOS

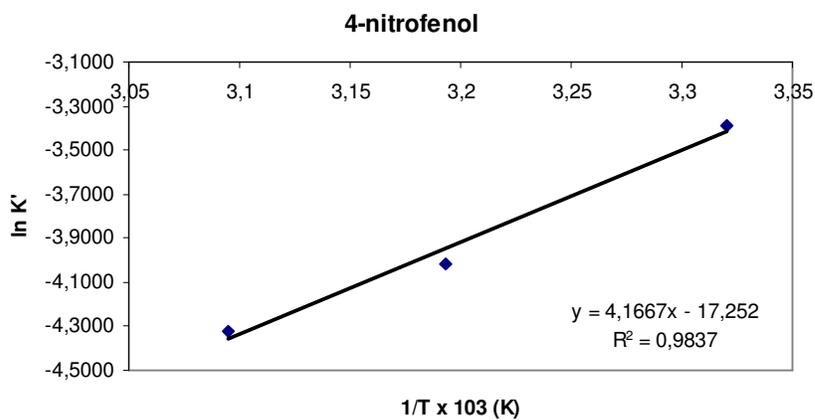
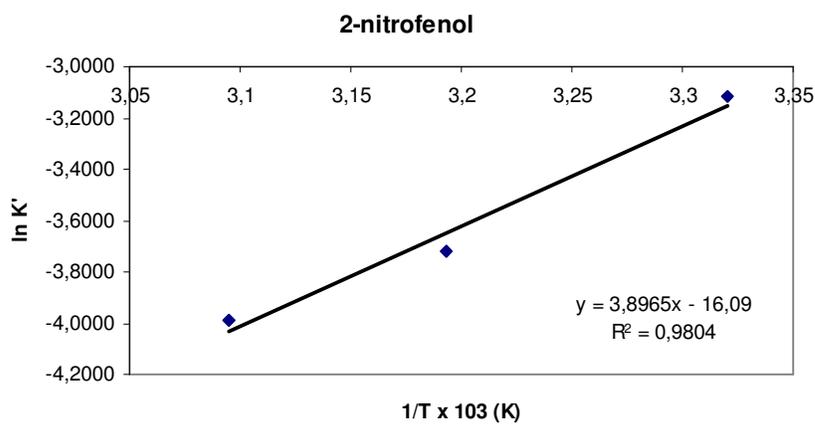
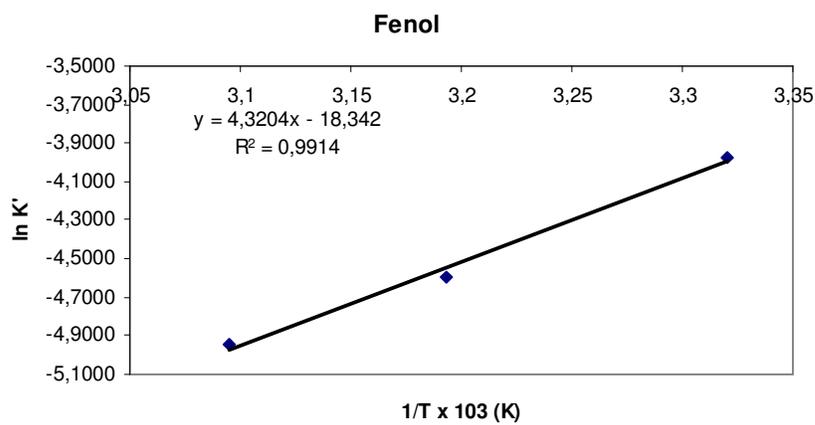
ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS MOLÉCULAS DE FENOL, 2-NITROFENOL E 4-NITROFENOL POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA – HPLC.



ANEXO B – DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM PÓ DE BAGAÇO DE CASCA DE COCO *IN NATURA* (BIN).



ANEXO C – DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM PÓ DE BAGAÇO DE CASCA DE COCO TRATADO COM HCl 1,0 M (BT).



ANEXO D – DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM CARVÃO ATIVADO.

