

NOVAS TENDÊNCIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS CONTENDO ESPÉCIES ORGANOCORADAS.

Renato Sanches Freire*, Ronaldo Pelegrini, Lauro T. Kubota e Nelson Durán

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Patrício Peralta-Zamora

Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná - CP 19081 - 81531-990 - Curitiba - PR

Recebido em 22/9/99; aceito em 4/1/00

NEW TRENDS FOR TREATMENT OF INDUSTRIAL EFFLUENTS CONTAINING ORGANOCORIDE SPECIES. The toxic character of organochloride compounds, their habitual presence in many industrial effluents, and mainly the low efficiency of the current remediation processes, are important aspects that have been promoted to study new degrading technologies. Among the great number of new physical and chemical alternatives, the photochemical and electrochemical processes have been played an important role, mainly due to their high degradation capacity through relatively low-cost procedures. In these contexts biological processes, the use of white-rot fungi, or even ligninolytic enzymes produced from them, are also very promising alternatives. However, the necessity of long reaction time and the high cost of the enzyme production process are some of the drawbacks that difficult the definitive consolidation of these processes.

Keywords: organochloride compounds; industrial effluents; degradation processes.

INTRODUÇÃO

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, e muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, principalmente graças a dois fatores de extrema importância: a) o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; e b) ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos.

Embora exista uma preocupação universal em se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque, em função dos fatores acima comentados, grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Ao longo das décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Substâncias químicas presentes na atmosfera, principalmente compostos organoclorados voláteis produzidos pelo homem, tem colocado em risco a vida na terra através da destruição da camada de ozônio. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para os grandes volumes de efluentes líquidos produzidos. Dentro deste contexto, uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos.

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais¹⁻⁵. Infelizmente, a aplicabilidade destes tipos de sistemas está subordinada ao

desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam em tecnologias evolutivas e ainda indisponíveis universalmente. Assim, o estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica.

ASPECTOS AMBIENTAIS DOS COMPOSTOS ORGANOCORADOS

Por muito tempo os compostos organoclorados têm sido considerados como grandes responsáveis pelos problemas de contaminação ambiental, principalmente porque estes compostos são, em geral, altamente tóxicos, de difícil degradação natural e tendem a se bioacumular no meio ambiente⁶⁻¹⁰.

Dioxinas e furanos clorados, por exemplo, podem ser liberados no meio ambiente em processos de combustão incompleta. Existem evidências sobre a alta toxicidade e persistência destes tipos de compostos, destacando entre outros o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), de potente ação carcinogênica¹¹. Grande parte da ação tóxica destas espécies pode ser constatada em microorganismos aquáticos, nos quais é comum o aparecimento de anormalidades no sistema reprodutivo e imunológico¹². Uma completa revisão sobre os aspectos ambientais relacionados com dioxinas foi apresentada por Alcock e Jones¹³.

Embora atualmente controlada, a utilização de pesticidas organoclorados tem sido uma das principais fontes de contaminação nas últimas décadas. As grandes plantações, particularmente as monoculturas, favorecem o aumento de espécies consideradas pragas. Para combater as pragas foram desenvolvidos inseticidas, herbicidas, fungicidas, etc.; produtos que, quando utilizados de maneira indiscriminada, contaminam grandes regiões. O mais clássico deles, o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), foi o primeiro pesticida organo-halogenado desenvolvido. Nos primeiros anos de uso, o DDT foi elogiado como de grande contribuição à saúde da humanidade, e o seu uso foi incentivado indiscriminadamente. Os efeitos da acumulação do DDT no organismo humano não foram percebidos imediatamente, somente após 20

rsfreire@iqm.unicamp.br

anos é que apareceram os primeiros sintomas patogênicos. Hoje sabe-se que o DDT é resistente à degradação, possui propriedades cancerígenas, mutagênicas e teratogênicas, além de outros efeitos como malformação uterina¹⁴.

Uma grande parte das substâncias químicas halogenadas presentes na atmosfera são compostos orgânicos voláteis produzidos pelo homem. Embora uma grande diversidade de compostos halogenados seja produzida industrialmente, os mais referidos são os CFC's (clorofluorcarbonos) pelo seu efeito sobre a camada de ozônio. Usados desde a década de 50 em geladeiras, refrigeradores, aerossóis, extintores de incêndio e outros¹⁵, os CFC's têm uma larga utilização devido ao seu custo reduzido e às suas interessantes propriedades físico-químicas. A alta volatilidade dos CFC's permite que eles alcancem as camadas mais elevadas da atmosfera, onde podem reagir com o ozônio, diminuindo a capacidade natural da atmosfera de filtrar a radiação ultravioleta.

A indústria de papel e celulose é uma das que mais contribui ao processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente com uma grande gama de compostos originados nos processos de branqueamento da polpa. Nestes processos, normalmente realizados com cloro, é produzido um grande número de compostos organoclorados (Figura 1), muitos dos quais são considerados altamente tóxicos, como dioxinas, clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaiacóis^{16,17}. Embora muitos esforços tenham sido dedicados à substituição do cloro como insumo de branqueamento, com o objetivo de minimizar o teor de compostos organoclorados nos efluentes, o seu impacto ambiental continua sendo bastante preocupante¹⁸⁻²¹. A detecção de compostos organoclorados em sedimentos marinhos de regiões próximas a indústrias papeleras é um fato bastante freqüente^{22,23}.

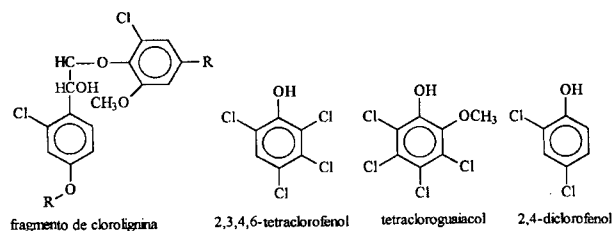


Figura 1. Exemplos de compostos organoclorados presentes nos efluentes das indústrias papeleras.

O fenômeno de contaminação por organoclorados tem-se difundido de uma maneira tão generalizada, que pode ser observado até em regiões bastante isoladas do planeta. Na última década, por exemplo, tem-se registrado a presença de compostos organoclorados na região ártica^{9,24-26}. Dentre outros, destaca-se a presença de compostos semi-voláteis (ex. hexaclorobenzeno), DDT e os seus metabólitos, bifenilos policlorados, espécies persistentes em amostras de ar, água e sedimentos.

PROCESSOS UTILIZADOS NA ELIMINAÇÃO DE ORGANOCORADOS EM EFLUENTES

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos organoclorados que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas. De maneira geral, procura-se uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização.

A Figura 2 esquematiza, de uma maneira geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

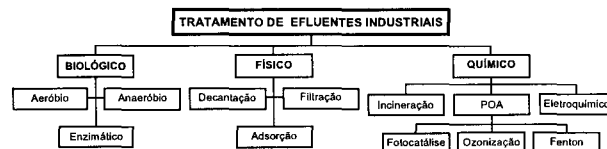


Figura 2. Organograma das classes de tratamento de efluentes (POA = Processos Oxidativos Avançados).

PROCESSOS FÍSICOS

- Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:
- separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
 - transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
 - transferência de fases: adsorção, "air-stripping", extração por solventes;
 - separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados.

Estudos sobre eliminação de clorofenóis em carbono ativado²⁷, de clorodioxinas em suporte Sephadex²⁸ e de cloroetanos em surfactantes²⁹, têm sido recentemente registrados. A eficiência destes sistemas mostra-se elevada, entretanto, problemas associados à perda de atividade dos adsorventes, tornam os procedimentos pouco viáveis economicamente.

Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo. Neste sentido, a tecnologia de filtração com membranas vem demonstrando um alto potencial, principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos industriais³⁰⁻³².

PROCESSOS BIOLÓGICOS

Sem dúvida, os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais freqüentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos.

A capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato bem documentado³³. Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO₂ e H₂O, o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO₂ e CH₄, o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₂).

A principal aplicação deste tipo de processo está orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT)³⁴. Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes

industriais. Trabalhos recentes têm reportado que uma gama de efluentes são tratáveis por meio destes processos³⁵⁻⁴⁰.

Processos aeróbios

Este tipo de processo fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda (efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas) é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidos. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastante críticos.

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de bioremediação mais versátil e eficiente. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração. No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Este tipo de processo, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de esgotos sanitários⁴¹.

A Figura 3 mostra um esquema simplificado de uma estação de tratamento por lodo ativado, que consiste basicamente de: 1) Tanque de aeração (I) - onde ocorre a oxidação da matéria orgânica, neste compartimento, o efluente é introduzido e misturado com o lodo ativado; 2) Tanque de sedimentação (II) - este tanque é utilizado para sedimentação dos flocos microbiais, produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração.

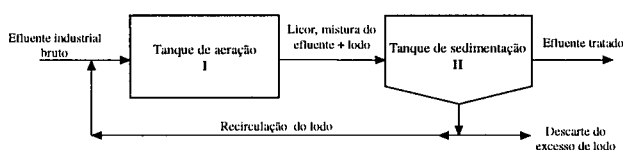


Figura 3. Esquema convencional de tratamento por lodo ativado.

Os flocos do lodo ativado (Figura 4) são constituídos, principalmente, de bactérias. Estima-se que existam mais de 300 espécies de bactérias no lodo que são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. Com a diminuição do nível de oxigênio no floco, que ocorre na fase de sedimentação, a atividade das bactérias aeróbias decresce. Como a região interna do floco é relativamente grande, a difusão do oxigênio é pequena, o que favorece o desenvolvimento de bactérias anaeróbias como as metanogênicas. Assim, o processo por lodo ativado pode desenvolver um tratamento mais apurado, combinando reações aeróbias e anaeróbias⁴¹.

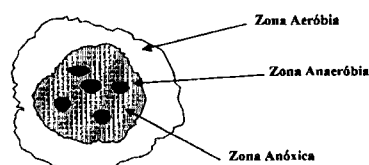


Figura 4. Distribuição de oxigênio em um floco de lodo ativado⁴¹.

Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente.

Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodo ativado, são o alto custo de implementação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa). Existe uma forte tendência pela reutilização desta biomassa como adubo. No entanto, alguns estudos mostraram uma grande capacidade deste material para a adsorção de compostos orgânicos diversos, o que poderia inviabilizar esta utilização⁴². Jacobsen e col.⁴³, por exemplo, demonstraram que aproximadamente 50% do pentaclorofenol pode ser retido por adsorção nos lodos ativados, quando o período de tratamento é menor que 3 dias. Com maiores tempos de tratamento, a biodegradação acontece diminuindo a quantidade de material adsorvido.

Empregando o processo aeróbio, Commandeur e col.⁴⁴, estudaram a degradação de vários bifenilos policlorados utilizando o microorganismo *Alcaligenes sp.* Os resultados indicaram degradação da ordem de 95% para bifenílicos tetra, penta e hexa clorados, compostos que têm sido considerados como resistentes à degradação aeróbia. Contudo, a eliminação completa do cloro é considerada um evento fortuito, que depende das etapas metabólicas. Nagarathnamma e Bajdai⁴⁵, utilizando o fungo *Rhizopus oryzae* conseguiram uma redução de 72% dos compostos organoclorados presentes no efluente papelero. Neste trabalho, uma grande diminuição na toxicidade aguda foi também observada. Utilizando este mesmo tipo de efluente, Kindaria e col.⁴⁶ obtiveram bons resultados na degradação de macromoléculas de clorolignina, empregando o fungo *Phanerochaete chrysosporium*. Com o fungo *Trametes villosa* foi observada uma degradação de cloroligninas, do efluente papelero da etapa de extração alcalina (E₁), na ordem de 70%, em 24 horas de tratamento⁴⁷. Um trabalho clássico nesta área foi publicado por Espósito e col.^{48,49}.

Um dos graves problemas associados ao tratamento aeróbio de efluentes, corresponde a perdas de substratos tóxicos por volatilização. Para contornar este inconveniente, pesquisadores têm desenvolvido sistemas de bioreatores que operam com membranas^{50,51}. Sistemas deste tipo têm sido utilizados com sucesso no tratamento de efluentes contendo dicloroetano⁵⁰, clorofenóis⁵², tricloroetileno⁵³, pentaclorofenol⁵⁴, cloroguaicóis⁵⁵, tetracloreto de carbono⁵⁶, diclorofenol e clorobenzeno⁵⁷.

Processos anaeróbios

A biodegradação sob condições anaeróbias tem sido objeto de muito interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certas bactérias para transformar um grande número de compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microorganismos aeróbios^{10,58,59}. Nestes procedimentos, o processo de descloração de compostos orgânicos tem sido documentado, sendo o cloro removido e liberado na forma de cloreto (Figura 5).

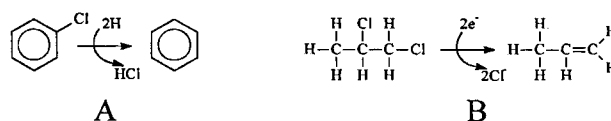


Figura 5. Exemplos de dois processos pelos quais ocorre a descloração (A) hidrogenólise, (B) redução vicinal.

Susarla e col.⁵⁸, registraram a degradação de pentacloroanilina, hexaclorobenzeno e pentaclorofenol, por meio de um processo anaeróbio que utilizava um consórcio de bactérias

presentes em sedimentos de rio. Processos similares têm sido aplicados na remediação de clorofórmio⁶⁰, tetracloreto de carbono e tricloroetano⁶¹, bifenilos policlorados⁶², clorofenóis⁶³ e compostos alifáticos clorados⁶⁴. Em todos os casos observou-se uma descloração seqüencial, o que permitiu uma significativa redução da toxicidade do efluente.

Tshantz *e col.*⁶⁵, propuseram a utilização de um reator anaeróbio contendo uma espécie mutante da bactéria *Methylosinus trichosporium*, para a degradação de tricloroetileno (TCE). Os autores registraram uma degradação superior a 90% de um efluente contendo aproximadamente 3 mg L⁻¹ de TCE, em 4,5 horas de tratamento. Cabirol *e col.*⁶⁶, utilizando um consórcio metanogênico, também obtiveram sucesso no tratamento de tetracloroetileno.

A mais moderna tendência relacionada com o tratamento de efluentes está representada pela utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. Este sistema aumenta significativamente a eficiência do processo de tratamento, o que permite a redução do tamanho das estações e dos tempos de residência^{67,68}. Na Finlândia, por exemplo, está sendo aplicado com grande sucesso um tratamento combinado deste tipo. Este procedimento, denominado Enso-Fenox, permite em 7 horas de operação a mesma redução de halogênios adsorvíveis alcançada em 7 dias de tratamento em lagoas aeróbias. No entanto, é importante salientar que o sistema não permite uma eficiente degradação de compostos de alta massa molar⁶⁹.

Processos enzimáticos

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes. Dentro deste contexto, cabe às enzimas ligninolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes.

Obviamente, o emprego de processos enzimáticos somente será viável economicamente, se as enzimas forem imobilizadas em um suporte adequado. Estudos recentes têm mostrado uma grande potencialidade dos processos enzimáticos para a degradação de efluentes provenientes da indústria papelreira. Dentre outros resultados, destaca-se a degradação de efluentes derivados do processo de branqueamento de polpa, utilizando-se lignina peroxidase (de *Phanerochaete chrysosporium*) imobilizada em resinas de troca iônica⁷⁰.

Bons resultados têm sido obtidos na imobilização de peroxidase de raiz forte e lignina peroxidase (de *Chrysonilia sitophila*) em Sepharose⁷¹⁻⁷³ e lacase em alginato⁷⁴. Este último estudo reporta uma eficiência significativamente maior dos sistemas enzimáticos imobilizados. Peroxidase imobilizada tem-se mostrado eficiente no tratamento de clorofenóis. Estudos mecanísticos com cloroperoxidasas também tem sido realizados⁷⁵.

TRATAMENTO QUÍMICO - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os tratamentos químicos vem apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais⁷⁶.

Dentre os processos químicos de eliminação de compostos poluentes há métodos bastante discutíveis como, por exemplo, a precipitação e a incineração. A precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental.

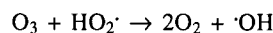
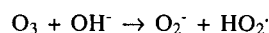
A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes, principalmente de organoclorados. No entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser muito cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos. A formação

de dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados em processos de incineração de resíduos domésticos é um fato bastante documentado^{11,78-83}.

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados por Processos Oxidativos Avançados (POA), têm servido de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos^{84,85}.

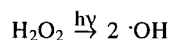
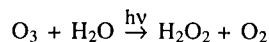
Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o Reagente de Fenton.

O ozônio, por ser um oxidante energético, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, entre eles os organoclorados. O ozônio pode reagir via dois mecanismos: reação direta (eletrofílica ou por cicloadição) e reação indireta, através do radical livre hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formado pela decomposição do ozônio^{86,87}:



A reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^0 = +3,06 \text{ V}$) é mais elevado que o do ozônio molecular ($E^0 = +2,07 \text{ V}$), podendo assim promover uma oxidação mais energética. Além do mais, as reações com ozônio molecular tendem a ser seletivas (ataque a centros nucleofílicos), enquanto que os radicais hidroxila, como a maioria das reações radicalares, não reagem seletivamente⁸⁸. Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente.

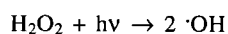
Na presença de radiação ultravioleta (UV), o ozônio também pode formar o radical hidroxila:



Utilizando este processo, Freshour *e col.*⁸⁹, estudaram a degradação de uma mistura de compostos organoclorados, observando, por exemplo, uma completa degradação de pentaclorofenol em tempos de reação da ordem de 30 min. Hautaniemi *e col.*⁹⁰, também obtiveram resultados satisfatórios empregando esta técnica no tratamento de uma série de clorofenóis.

O radical hidroxila também pode ser obtido a partir de uma mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio, na ausência ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ou presença de radiação ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ou simplesmente utilizando-se um meio fortemente alcalino (O_3/pH elevado). Masten e Davis⁸⁶, sugeriram que o método $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ era o processo mais promissor, por ser o que melhor se adaptaria ao uso em tratamento de efluentes industriais. Sunder e Hempel⁹¹, utilizando $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, obtiveram a completa mineralização de tricloroeteno e percloroeteno.

Utilizando-se peróxido de hidrogênio e radiação UV, também têm sido verificada a geração de radicais hidroxila e a decomposição de vários poluentes orgânicos^{92,93}. A equação geral abaixo, exemplifica a formação do radical hidroxila.



Por meio deste método, Shen *e col.*⁹⁴, estudaram a eficiência da decomposição de vários clorofenóis e verificaram que a substância 2-clorofenol, por exemplo, foi degradada em quase 100%, com 1 hora de tratamento.

Uma outra maneira de produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos⁹⁵⁻⁹⁷.

Usualmente esta mistura é conhecida por “Reagente de Fenton”, por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez.



Lin e Gurol⁹⁸, estudando a degradação de compostos organoclorados, concluíram que este processo tem vantagens significativas sobre outros métodos de oxidação como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, principalmente quando empregado em valores baixos de pH. No entanto, a necessidade de um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico e a necessidade de operar em baixos valores de pH, limitam bastante a sua aplicabilidade.

Um outro POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotocatalise heterogênea. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada “bandgap” (Figura 6). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais. A degradação dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser conduzida até CO_2 e H_2O .

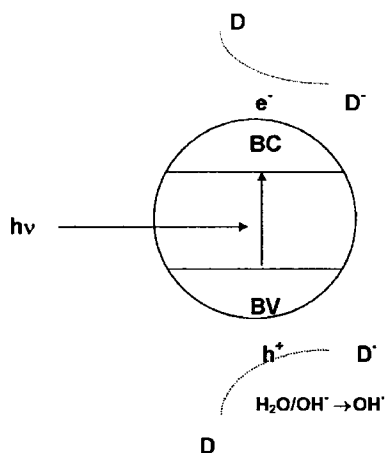


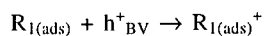
Figura 6. Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico BV: Banda de valência; BC: banda de condução; e^- : elétron; h^+ : lacuna; $h\nu$: radiação (UV); D: substrato orgânico; D^\cdot : espécie reduzida, D^+ : espécie oxidada.

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões, o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos^{76,99-103}. Entretanto, muitos outros semicondutores como CdS, ZnO, WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz¹⁰⁴⁻¹⁰⁹.

Muitos estudos práticos com o TiO_2 têm sido desenvolvidos, mas seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Contudo, há passos do mecanismo em que a maioria dos pesquisadores concorda, tais como: a excitação da espécie semicondutora e a conseqüente formação dos pares h^+_{BV} e e^-_{BC} , o processo de recombinação entre elas, a adsorção de O_2 , H_2O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor, “trapping” em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e^-/h^+ impedindo a recombinação. Acredita-se também, que o O_2 é

a principal espécie responsável em dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação, reagindo com o radical orgânico formado e levando-o à completa mineralização^{110,111}.

O processo de oxidação por via direta dá-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico⁷⁶.



Já o processo de oxidação indireto ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila, que vai oxidar a matéria orgânica^{76,100,110}.



O processo fotocatalítico quando utilizado em tratamento de compostos organoclorados tem demonstrado eficiência para degradar inúmeras substâncias recalcitrantes ao tratamento biológico. Em função disto, nas últimas duas décadas foi publicado uma infinidade de artigos demonstrando a aplicação desta técnica, assim como de várias combinações dos diferentes processos oxidativos avançados.

Tanaka *et al.*¹¹², fizeram uma comparação entre os POA: $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$; UV/O_3 ; UV/TiO_2 na degradação do inseticida dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxi-etilfosfato (DEP), e das substâncias ácido monocloroacético e fenol. Concluíram que o processo $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$ foi o mais rápido para degradar e para eliminar o carbono orgânico total das respectivas soluções. Trillas *et al.*¹¹³, também demonstraram a eficiência destes métodos na remoção de clorofenóis. Resultados similares foram obtidos por Wenzel *et al.*¹¹⁴.

Echigo *et al.*¹¹⁵, fizeram uma comparação entre os processos oxidativos avançados O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV e O_3 no tratamento de alguns triésteres organofosfóricos (OPEs), para verificar qual dos métodos apresentaria maior eficiência na decomposição de algumas substâncias consideradas tóxicas. Para esta experiência escolheram os seguintes OPEs: tris(1,3-dicloro-2-propil)fosfato (TDCPP, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O})_3\text{PO}$); tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$) e tris(butoxi)fosfato (TBXP, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$). Estas substâncias foram selecionadas porque são recalcitrantes aos tratamentos biológicos e mutagênicas. Os autores concluíram que os processos combinados apresentaram-se mais apropriados para a degradação destes tipos de compostos.

Hirvonen *et al.*⁸⁴, também fizeram uma comparação entre dois métodos oxidativos avançados ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) para a redução de tricloroetileno (TCE) e tetracloroetileno (PCE), compostos contaminantes que têm sido detectados em água potável. Os pesquisadores comprovaram que utilizando-se os POA, ocorre um alto nível de redução dos compostos TCE (96%) e PCE (92%) pelo método $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; TCE (98%) e PCE (93%) pelo método $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ em condições similares. Ito *et al.*¹¹⁶, compararam a eficiência dos processos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; O_3/UV ; O_3 e UV na degradação de triclorometano e concluíram que o ozônio não foi efetivo na mineralização destes compostos. Contudo, todos os métodos estudados aumentaram a biodegradabilidade deste composto. Isto também foi observado combinando processos fotoquímicos e biológicos^{117,118}.

Apesar dos ótimos resultados alcançados, a implementação destes processos em escala industrial apresenta alguns problemas. O uso da luz ultravioleta, encareceria muito o tratamento. Construir estações de tratamento que utilizem luz solar continua sendo um desafio^{119,120}, assim como a busca de novos catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar. A imobilização do semicondutor sem perdas na atividade fotocatalítica ainda é muito estudada, pois em suspensões ocorrem importantes perdas de penetração de luz¹²¹ e há necessidade de uma etapa de separação das finas partículas do catalisador¹²². Contudo, a aplicação desta tecnologia parece apontar para bons resultados no tratamento ambiental.

Pesquisas recentes têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos^{117,118}. Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos. Stockinger *e col.*⁸⁸, por exemplo, observaram que um pré-tratamento com ozônio em um efluente de indústria química, incrementou a biodegradabilidade e possibilitou a total mineralização de compostos cloro e nitro aromáticos. Resultados similares foram obtidos por Skadberg *e col.*¹²³, utilizando um sistema de degradação bioeletroquímico.

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos¹²⁴. Neste processo o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos¹²⁵.

O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse. A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, em potenciais altos¹²⁴ e, em meio aquoso, a reação de evolução de oxigênio é um caminho competitivo com a degradação. Semicondutores imobilizados em eletrodos têm sido empregados para diminuir esta competição. Vários semicondutores, entre eles SnO₂, têm apresentado excelente eficácia eletroquímica quando empregados como elemento modificador de eletrodos, por apresentarem alta condutividade e estabilidade em soluções aquosas ácida, neutra ou básica¹²⁶.

No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos na solução.

Algumas espécies com forte poder oxidante, como O₃ e H₂O₂, têm sido detectadas nos processos eletroquímicos¹²⁷, ou deliberadamente produzidas¹²⁸. Pesquisas recentes têm verificado que ânodos de Ti modificado com PbO₂ favorecem a produção de altas concentrações de ozônio¹²⁹; e que cátodos de carbono e de platina são muito eficientes para produzir peróxido de hidrogênio^{128,130,131}.

Utilizando o tratamento eletroquímico, Zhang e Rusling¹³², demonstraram a eficiência do método para remoção de cloro em compostos bifenólicos policlorados e para diminuir a toxicidade do efluente. Polcaro *e col.*¹³³ também obtiveram uma boa eficiência na remoção de 2-clorofenol de efluentes industriais.

OUTROS MÉTODOS DE TRATAMENTO

Uma outra técnica que também vem sendo estudada para a degradação de várias espécies orgânicas poluentes em efluentes é o processo de oxidação por meio de ultra-som, que provoca a clivagem da molécula de água com formação de radicais hidroxila^{85,134-136}.

Chang *e col.*¹³⁷, estudaram a eficiência do método para a decomposição de 2-clorofenol. Observaram que 99% do composto havia degradado, mas a remoção de carbono orgânico total foi apenas de 63% em 360 minutos de tratamento, e os compostos intermediários formados a partir do 2-clorofenol, também não foram completamente mineralizados pelo processo. A dificuldade técnica de implementação, a baixa eficiência na remoção de carga orgânica e os longos tempos de tratamento, tornam este processo pouco atraente.

O tratamento com raios gama, emitidos por cobalto radiativo, tem sido testado para a destruição de compostos organoclorados presentes em sólidos e em efluentes¹³⁸. O processo de degradação dos poluentes pode ocorrer por dois caminhos: por degradação direta (efeito provocado pela radiação gama) ou por degradação

indireta por meio de radicais hidroxilas criados pela decomposição da água¹³⁹.

Taghipour e Evans¹⁴⁰, tratando efluentes do processo Kraft, conseguiram uma redução dos compostos clorados adsorvíveis em 96% com uma dosagem de 10 kGy de irradiação. Hilarides *e col.*¹³⁹, estudando a degradação do composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina em amostras sólidas, observaram uma redução em 99% com uma dosagem de 800 kGy de irradiação.

Estes dois trabalhos parecem apresentar uma alta eficiência de degradação de compostos organoclorados, apesar de não esclarecerem se o processo é capaz de levar à mineralização dos compostos. Mesmo que isso seja possível, o método radiológico produz lixo radiativo que é um dos grandes problemas para o uso generalizado da energia atômica. Pelo menos no momento, este método de tratamento parece pouco apropriado para ser empregado em processos de despoluição.

CONCLUSÕES

Os métodos biológicos costumam ser bastante utilizados no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, estes métodos apresentam alguns inconvenientes como:

- uma grande área territorial é necessária para sua implementação, principalmente para os métodos aeróbios;
- dificuldade no controle da população de microorganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Alterações no meio fazem o microorganismo alterar também seu metabolismo, ou ainda, a aclimatação de um consórcio microbiano a determinados compostos pode promover diferentes possibilidades de transformação;
- necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões exigidos. Além de que, discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um sistema biológico determinado. Devido a isto, um consórcio de microorganismos pode não reconhecer certa substância e não degradá-la, ou ainda, pode levá-la a produtos mais tóxicos.

Os métodos químicos, principalmente os processos oxidativos avançados, apresentam-se como uma das tecnologias mais promissoras. Entretanto, a aplicação destas tecnologias, demandará ainda muitos estudos. Desenvolver e otimizar reatores em escala industrial, para utilizar os processos de ozonização e fotocatalítico, constituem em grandes problemas para a implementação destes processos.

O processo de tratamento de rejeitos industriais demanda um grande conhecimento das técnicas existentes e do próprio efluente que se pretende tratar, devido a extrema complexidade dos efluentes industriais e à diversidade de compostos organoclorados encontrado neles. Este breve estudo sobre tecnologias de tratamento de compostos organoclorados em efluentes mostra inúmeras opções que podem ser utilizadas na eliminação de substâncias contaminantes. Entretanto, nenhuma destas técnicas é capaz de apresentar-se como a única alternativa para despoluir todo tipo de efluentes.

É importante salientar também que nos trabalhos destinados a desenvolver procedimentos de remediação de efluentes, é necessário contar com um rigoroso esquema de avaliação dos processos escolhidos. O desaparecimento de espécies químicas consideradas poluentes nem sempre é um critério seguro, outras espécies também muito tóxicas podem ser geradas durante o tratamento. Várias pesquisas têm observado uma rápida transformação de compostos tóxicos, mas com o aparecimento de substâncias com poder de mutagenicidade muito maior que os compostos originais¹⁴¹. Tanaka *e col.*¹⁴², estudaram a biodegradação do herbicida p-nitrofenil-2,4,6-triclorofenil éter (CNP), a amostra foi incubada em um meio natural (água de rio), acrescentando apenas nutrientes adequados. Os autores

observaram uma rápida degradação do CNP com formação de amino-CNP. Infelizmente, este produto da degradação apresentou maior mutagenicidade que o composto original.

O ideal seria combinar os processos de tratamento de maneira que possibilitassem o estado de descarga zero de material orgânico. Contudo, isto ainda é uma meta que demandará muita investigação. Existem muitas propostas que, se devidamente combinadas, poderiam atingir este estado ideal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a **FAPESP** pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Heatley, W. R.; Barfield, W. M.; *Tappi Journal* **1995**, 78, 197.
- Kenny, R.; Yampolsky, M.; Goncharov, A.; *Pulp & Paper Canada* **1995**, 96, 26.
- Chen, W.; Horan, N. J.; *Environ. Technol.* **1998**, 18, 861.
- Economides, D. G.; Vlyssides, A. G.; Simonetis, S. I.; Philippakopoulou, T. L.; *Environ. Poll.* **1998**, 103, 229.
- Terras, C.; Vandervivere, P.; Verstraete, W.; *Wat. Sci. Technol.* **1999**, 39, 81.
- Bright, D. A.; Grundy, L.; Reimer, K. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2504.
- Esposito, E.; Paulillo, S. M.; Manfio, G.; *Chemosphere* **1998**, 37, 541.
- Esposito, E.; Silva, M.; *Crit. Rev. Microbiol.* **1998**, 24, 89.
- Baker, J. I.; Hites, R. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 14.
- Distefano, T. D.; *Wat. Res.* **1999**, 44, 1688.
- Harnly, M.; Stephens, R.; McLaughlin, C.; Marcotte, J.; Petreas, M.; Goldman, L.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 677.
- Loganathan, B. G.; Kannan, K.; Watanabe, I.; Kawano, M.; Kumar, S.; Sikka, H. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1832.
- Alcock, R. E.; Jones, K. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 3133.
- Pontin, J. A.; Massaro, S.; *Poluição Química*, Editora Brasileira, São Paulo SP, 1993; p1.
- Humanes, M. M.; Matoso, C. M.; Da Silva, J. A. L.; Fraústo Da Silva, J. J. R.; *Química* **1995**, 58, 16.
- Xie, T.; Abrahamsson, K.; Fogelqvist, E.; Josefsson B.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 457.
- Odendahl, S.; *Pulp & Paper Canada* **1994**, 95, 30.
- Durán, N.; Espósito, E.; *Química & Indústria* **1993**, 17.
- Durán, N.; Espósito, E.; *Em Microbiologia e Ambiental*, De Melo, I. S., Azevedo, J. L., Ed, Embrapa, Jaguariuna SP, 1997; p 169.
- Durán, N.; In *Progress in Microbiol Ecology*, Martins, M. T., Ed.; Sociedade Brasileira de Microbiologia, São Paulo, 1997, 543.
- Sundquist, J.; *Paperi Ja Puu - Paper and Timber* **1994**, 76, 22.
- Palm, H.; Lammi, R.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1722.
- Kähkönen, M. A. Kimmo, P. S.; Manninen, P. K. G.; Salkinoja-Salonen, M. S.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1741.
- Buser, H. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2133.
- Halsall, C. J.; Bailey, R.; Stern, G. A.; Barrie, L. A.; Fellin, P.; Muir, D. C. G.; Rosenberg, B.; *Environ. Poll.* **1998**, 102, 51.
- Kleivane, L.; Skaare, J. V.; *Environ. Poll.* **1998**, 101, 231.
- Streat, M.; Patrick, J. W.; Perez, M. J. C.; *Wat. Res.* **1995**, 29, 467.
- Takehita, R.; Akimoto, Y.; Nito, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1186.
- Boving, T. B.; Wareg, X. J.; Brusseau, M. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 764.
- Madaeni, S. S.; *Wat. Res.* **1999**, 33, 301.
- Teodosiu, C. C.; Kennedy, M. D.; Van Straten, H. A.; Schippees, J. C.; *Wat. Res.* **1999**, 33, 2172.
- Silva, C. M.; Reeve, D. W.; Woodhouse, K. A.; Husain, H.; Behmann, H.; *Pulp & Paper Canada* **1999**, 100, 38.
- Buitrón, G.; Gonzáles, A.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 34, 289.
- Subramani, P.; Shanmugas, K. P.; Ravikumar, X. J.; *Waste Treat. Plants* **1995**, 1, 382.
- Orhon, D.; Tasli, R.; Sozen, S.; *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 40, 1.
- Gavrilescu, M.; Macoveanu, M.; *Acta Biotech.* **1999**, 19, 111.
- Garg, S. K.; Modi, D. R.; *Crit. Rev. Biotech.* **1999**, 19, 85.
- Kaller, T. J. J.; van Goor, C. P.; Roeleveld, P. J.; Ruland, M. F.; Babuska, R.; *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 39, 71.
- Low, E. W.; Chase, H. A.; *Wat. Res.* **1999**, 33, 1119.
- Gebara, F.; *Wat. Res.* **1999**, 33, 230.
- Bitton, G.; *Wastewater Microbiology*; Wilry-Liss, New York, 1994; p 143.
- Ning, Z.; Fernandes, L.; Kennedy, K. J.; *Wat. Res.* **1998**, 33, 180.
- Jacobsen, B. N.; Arvin, E.; Reinders, M.; *Wat. Res.* **1996**, 30, 13.
- Commandeur, L. C. M.; Eyseren, H. E. V.; Opmeer, M. R.; Govers, H. A. J.; Parsons, J. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 3038.
- Nagathnamma, R.; Bajdai P.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1999**, 65, 1078.
- Kindaria, A.; Grover, T. A.; Aust, S. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 719.
- Soares, C. H. L.; Durán, N.; *Environ. Technol.* **1998**, 19, 883.
- Espósito, E.; Innocentini-Mei, L. H.; Ferraz, A.; Canhos, V.; Durán, N.; *J. Biotechnol.* **1993**, 29, 219.
- Espósito, E.; Canhos, V.; Durán, N.; *Biotechnol. Lett.* **1991**, 13, 571.
- Dos Santos, L. M. F.; Livingston, A. G.; *Wat. Res.* **1995**, 29, 179.
- Rodgers, M.; *Wat. Res.* **1999**, 33, 1495.
- Wobus, A.; Ulrich, S.; Röske, I.; *Wat. Sci. Tech.* **1995**, 32, 205.
- Fitch, M. W.; Weissman, D.; Phelps, P.; Georgiou, G.; Speitel Jr, G. E.; *Wat. Res.* **1996**, 30, 2655.
- Alleman, B. C.; Logan, B. E.; Gilbertson, R. L.; *Wat. Res.* **1995**, 29, 61.
- Céspedes, R. Maturana, A.; Bumann, U.; Bronfman, M.; González, B.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1996**, 46, 631.
- Van Eekert, M. H. A.; Schröder, T. J.; Stams, A. J. M.; Scharaa, G.; Field, J. A.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1998**, 64, 2350.
- Steinle, P.; Stucki, G.; Stettler, R.; Hanselmann, K. W.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1998**, 64, 2566.
- Susarla, S.; Masunaga, S.; Yonezawa, Y.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 34, 489.
- Wilson, G. J.; Khodadoust, A. P.; Suidan, M. T.; Brenner, R. C.; Acheson, C. M.; *Wat. Sci. Tech.* **1998**, 38, 9.
- Gupta, M.; Gupta, A.; Suidan, M. T.; Sayles, G. D.; *Wat. Res.* **1996**, 30, 1387.
- Doong, R.; Wu, S. C.; *Wat. Res.* **1996**, 30, 577.
- Pagano, J. J.; Scudato, R. J.; Roberts, R. N.; Bemis, J. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2584.
- Duff, S. B.; Kennedy, K. J.; Brady, A. J.; *Wat. Res.* **1995**, 29, 645.
- Adamson, D. T.; Parkin, G. F.; *Wat. Res.* **1999**, 33, 1482.
- Tshantz, M. F.; Bowman, J. P.; Donaldson, T. L.; Bienkowski, P. R.; Gunderson, J. M.; Palumbo, A. V.; Herbes, S. E.; Saylor, G. S.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2073.
- Cabirol, N.; Jacob, F.; Perrier, J.; Fouillet, B.; Chambon, P.; *J. Biotechnol.* **1998**, 62, 133.

67. Armenante, P. M.; Kafkewitz, D.; Lewandowski, G. A.; Jou, C.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 681.
68. Panswad, T.; Anan, C.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 1165.
69. Ek M.; Eriksson, K. E.; Proc. VVT Symp. 102, *Non Water Technol.* **1989**, *1*, 435.
70. Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Pelegrini, R.; Groto, R.; Reyes, J.; Durán, N.; *Environ. Technol.* **1998**, *19*, 55.
71. Ferrer, I.; Dezotti, M.; Durán, N.; *Biotechnol. Lett.* **1991**, *13*, 577.
72. Ferrer, I.; Esposito, E.; Durán, N.; *Enzyme Microb. Technol.* **1992**, *14*, 402.
73. Dezotti, M.; Innocentini-Mei, L. H.; Durán, N.; *J. Biotechnol.* **1995**, *43*, 161.
74. Davis, S.; Burns, R. G.; *Biodegradation* **1994**, *5*, 13.
75. Aitken, M. D.; Massey, I. J.; Chen, T.; Heck, P. E.; *Wat. Res.* **1994**, *28*, 1879.
76. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
77. Collina, E.; Lasagni, M.; Pitea, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 577.
78. Addink, R.; Bakker, W. C. M.; Olie, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2055.
79. Ghorishi, S. B.; Altwicker, E. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1156.
80. Pennise, D. M.; Kamens, R. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2832.
81. Cains, P. W.; Mecaustland, L. J.; Fernandes, A. R.; Patrick, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 776.
82. Addink, R.; Espourteille, F.; Altwicker, M.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3356.
83. Addink, R.; Govers, H. A. J.; Olie, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1888.
84. Hirvonen, A.; Tuhkanen, T.; Kalliokoski, P.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *33*, 67.
85. Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O.; Kamat, P. V.; *Wat. Res.* **1998**, *32*, 3646.
86. Masten, S. J.; Davis, S. H. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 180A.
87. Freire, R. S.; Kunz, A.; Durán, N.; *Environ. Technol.* **2000**, *21*, 717.
88. Stockinger, H.; Heinzle, E.; Kut, O.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2016.
89. Freshour, R.; Mawhinney, S.; Bhattacharyya, D.; *Wat. Res.* **1996**, *30*, 1949.
90. Hautaniemi, M.; Kallas, J.; Munter, R.; Trapido, M.; *Ozone Sci. Eng.* **1998**, *20*, 259.
91. Sunder, M.; Hempel, D. C.; *Wat. Res.* **1997**, *31*, 33.
92. Liao, C.; Gurol, M. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 3007.
93. Ince, N. H.; Stefan, M. I.; Bolton, J. R.; *J. Adv. Oxid. Technol.* **1997**, *2*, 442.
94. Shen, Y.; Ku, Y.; Lee, K.; *Wat. Res.* **1995**, *29*, 907.
95. Engwall, M. A.; Pignatello, J. J.; Grasso, D.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 1151.
96. Huston, P. L.; Pignatello, J. J.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 1238.
97. Kwon, B. G.; Lee, D. S.; Kang, N.; Yoon, J.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 2110.
98. Lin, S.; Gurol, M. D.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 57.
99. D'Oliveira, J.; Al-Sayyed, G.; Pichat, P.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, *58*, 99.
100. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr, J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
101. Ziolli, R. L.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 319.
102. Chen, J.; Ollis, D. F.; Rulkens, W. H.; Bruning, H.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 661.
103. Wang, Y.; Hong, C. S.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 2031.
104. Yeber, M.C.; Rodriguez, J.; Freer, J.; Baeza, J.; Durán, N.; Mansilla, H.D.; *Chemosphere* **1999**, *39*, 1679.
105. Wilcoxon, J. P.; Thurston, T. R.; Martin, J. E.; *Nanostruc. Mat.* **1999**, *12*, 993.
106. Poullos, J.; Tsachpinis, I.; *J. Chem. Tech. Biotech.* **1999**, *74*, 349.
107. Kang, M. G.; Han, H. E.; Kim, K. J.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1999**, *125*, 119.
108. Reutergardh, L. B.; Iangphasuk, M.; *Chemosphere* **1997**, *35*, 585.
109. Wang, T. M.; Wang, H. Y.; Xu, P.; Zhao, X. C.; Liu, Y. L.; Chao, S.; *Thin Solid Films* **1998**, *334*, 103.
110. Choi, W.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 89.
111. Chen, J.; Ollis, D. F.; Rulkens, W. H.; Bruning, H.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 669.
112. Tanaka, K.; Abe, K.; Hisanaga, T.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *101*, 85.
113. Trillas, M.; Peral, J.; Domenech, X.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1996**, *67*, 237.
114. Wenzel, A.; Gohr, A.; Niessrer, R.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 937.
115. Echigo, S.; Yamada, H.; Matsui, S.; Kawanishi, S.; Shishida, K.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 81.
116. Ito, K.; Jian, W.; Nishijima, W.; Baes, A. V.; Shoto, E.; Okada, M.; *Wat. Sci. Tech.* **1998**, *38*, 79.
117. Durán, N.; Espósito, E.; Innocentini-Mei, L. H.; Canhos, V.; *Biodegradation* **1994**, *5*, 13.
118. Reyes, J.; Dezotti, M.; Mansilha, H.; Villaseñor, J.; Espósito, E.; Durán, N.; *J. Appl. Catal B. Environm.* **1998**, *15*, 211.
119. Nogueira, R. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
120. Prevot, A. B.; Pramauro, E.; *Talanta* **1999**, *48*, 847.
121. Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Reyes, J.; Durán, N.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 186.
122. Kagaya, S.; Shimizu, K.; Arai, R.; Hasegawa, K.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 1753.
123. Skadberg, B.; Geoly-Horn, S. L.; Sangamalli, V.; Flora, J. R. V.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 1997.
124. Eric, J. R.; *Eletech Research.* **1998**, 625.
125. Boudenne, J. L.; Cerclier, O.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 494.
126. Lipp, L.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta.* **1997**, *42*, 1091.
127. Vlyssides, A. G.; Israilides, C. J.; *Environ. Poll.* **1997**, *97*, 147.
128. Pletcher, D.; De Leon, P.; *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 307.
129. Amadelli, R.; Bonato, T.; De Batista, A.; Velichenko, A.; *Proc. - Electrochem. Soc.* **1998**, 27.
130. Hall, S. B.; Khundaish, E. A.; Hart, A. L.; *Electrochim. Acta.* **1998**, *43*, 579.
131. Hall, S. B.; Khundaish, E. A.; Hart, A. L.; *Electrochim. Acta.* **1998**, *43*, 2015.
132. Zhang, S.; Rusling, J. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1195.
133. Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Renoldi, F.; Mascia, M.; *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 147.
134. Petrier, C.; Jiang, Y.; Lamy, M. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1316.
135. David, B.; Lhote, M.; Faure, V.; Boule, P.; *Wat. Res.* **1998**, *32*, 2451.
136. Drijvers, D.; Van Langenhove, H.; Beckers, M.; *Wat. Res.* **1999**, *33*, 1187.
137. Chang, C. N.; Lin, J.G.; Wu, J. R.; Ma, Y. S.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 41.
138. Schmelling, D. C.; Poster, D. L.; Chaychian, M.; Neta, P.; Silverman, J.; Al-Sheikhly, M.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 270.
139. Hilarides, R. J.; Gray, K. A.; Guzzetta, J.; Cortellucci, N.; Sommer, C.; *Wat. Environ. Res.* **1996**, *68*, 178.
140. Taghipour, F.; Evans, G. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1558.
141. Archibald, F. S.; Valeanu L.; Leichtle, G.; Guilbault, B.; *Wat. Qual. Res. J.* **1998**, *33*, 347.
142. Tanaka, Y.; Iwasaki, H.; Kitamori, S.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 15.