Instituto de Química
UNESP - ARARAQUARA

"TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE CORANTE ÁCIDO USANDO FILMES FINOS DE VIDRO/TiO_2 E DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE CORANTE VAT SOBRE ELETRODOS DE FILMES FINOS DE Ti/TiO_2"

DOUTORANDO: MARCELO FABER
ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARIA VALNICE BOLDRIN

ARARAQUARA 2010

MARCELO FABER

TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE CORANTE ÁCIDO USANDO FILMES FINOS DE VIDRO/TIO_2 E DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE CORANTE VAT SOBRE ELETRODOS DE FILMES FINOS DE Ti/TiO_2

Tese apresentada ao Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora: Profa Dra Maria Valnice Boldrin

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Faber, Marcelo
F115t Tratamento fotocatalítico de corante ácido usando filmes finos de vidro/TiO_2 e degradação fotoeletrocatalítica de corante vat sobre eletrodos de filmes finos de Ti/TiO_2 / Marcelo Faber. – Araraquara : [s.n], 2010
116 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin

1. Química analítica. 2. Fotocatálise. 3. Fotoeletrocatálise. 4. Degradação. 5. Corantes. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara.
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

MARCELO FABER

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 16 de abril de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Profª Drª Hideko Yamanaka
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Profª Drª Mercedes de Moraes
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Jeosadaque José de Sene
Instituto de Química - USP, São Paulo

Drª Denise Alves Fungaro
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: **Marcelo Faber**

Filiação: Angelo Faber e Mariza Cavichia Faber

Naturalidade: Limeira SP

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 23 de maio de 1974

Estado civil: Solteiro

Profissão: Químico

RG: 28.580.301-3

CPF: 214506608-00

Endereço: Avenida Itápolis, 2451, Quitandinha, Araraquara – SP

Telefone: (16) 97497685

e-mail: marcfab@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Licenciado em Química

Curso de Química concluído em 2000 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

2.2. Mestrado em Química

Curso de pós-graduação em Química, Área de concentração: Química Analítica, concluído em 2002, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

2.3. Doutorado em Química

Doutorado em Química, Área de concentração: Química Analítica, concluído em 2010, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1. FABER, M.; YAMANAKA, H.; FERTONANI, L. F. BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: III. Arranjos de Microeletros, Construção e caracterização. **Eclética Química**, v.25, p 171 – 195, 2000.

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida: meu pai Angelo e minha mãe Mariza, exemplos de dignidade, integridade, dedicação e amor.

À vovó Adélia pelo amor sem medida e sem cobrança.

Aos meus irmãos Marcio e Mariela por tudo que representam para mim.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, quero agradecer à Deus por me ajudar na realização de um dos meus sonhos.

Em especial agradeço aos meus pais por todas as lições valiosas que me ensinaram desde que eu nasci e por todo amor e dedicação que tiveram comigo durante toda minha vida e em particular, durante essa dura jornada.

Agradeço aos meus irmãos, Marcio e Mariela por toda a força que sempre me deram, pessoas maravilhosas estando do meu lado, me apoiando com muito amor e incentivo em todas as horas.

Agradeço à minha cunhada Claudia, pelas conversas proveitosas que tivemos, por todo carinho que recebi e principalmente por me presentear com duas lindas sobrinhas, Rafaela e Isabela que enchem a minha vida de alegria.

Agradeço o meu cunhado Rodrigo pela pelos grandes e inesquecíveis momentos vividos, com muita cumplicidade, amizade, intensidade e amor.

Agradeço meu tio Mario Conrrado pelo incentivo, pessoa maravilhosa que sempre acreditou na minha capacidade e nos meus objetivos.

Agradeço minha orientadora Maria Valnice, por tudo que me ensinou, pela amizade, orientação, dedicação, paciência e confiança para a realização deste trabalho.

Agradeço minha amiga irmã Maria Cirlene Telles pessoa valiosa na minha vida.

Agradeço meu amigo André Pereira que apesar da pouca convivência tenho um enorme carinho e respeito.

Agradeço meus queridos amigos por estarem sempre juntos comigo, me dando força e incentivo: Patrícia A. Carneiro, Andréa P. Fernandes, Albano D. Pria, Marco Aurélio Cebin, Éderson C. De Aguiar, Inara C. Pascolli, Gustavo C. C. Carneiro, Douglas de Azevedo, Luciano Pandochi, Paulo Andrade, Nete Neris, Cristina Munaretti, Vânia AP. F. F. M. dos Santos, Maria AP. Pavanelli, Sandra P. P. Gomes, Ademir Barbieri, Elaine Furlan, Marcelo da Silva, Andréa Gigante, Marcos Paulo, Sayonara E. Speto, e Selma G. Antonio.

Agradeço aos amigos do laboratório NDCOM: Micheli Brugnera (Michelinha), Tiago Lizier, Paula Fenga, Elaine Renata, Leonardo Pain, Marcelo Garcia, com vocês aprendi que ninguém faz sucesso sozinho, pois um precisa do outro e sendo assim a vitória se torna muito maior, pois ela se torna coletiva. A convivência foi uma honra, obrigado por todo apóio, vou levar a amizade de vocês para sempre comigo.

Agradeço os amigos do laboratório de Eletroanalítica: Thaís Tasso, Daniela Santos, um agradecimento especial para a Fabiana Paschoal pela presteza em me ajudar em várias etapas do trabalho.

A professora Mercedes de Moraes agradeço a pessoa maravilhosa que você é, obrigado pelo carinho e pela amizade.

A professora Raquel pelos ensinamentos, pelo apoio ao longo do trabalho, pelo sentimento de amizade.

A todos os professores e funcionários do IQ que de alguma forma colaboraram para a elaboração deste trabalho. Em especial à bibliotecária Cristina A. B. Giollo.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho muito obrigado.

“Há homens que lutam um dia e são bons. Há outros que lutam um ano e são melhores. Há os que lutam muitos anos e são muito bons. Porém, há os que lutam toda a vida. Esses são imprescindíveis.”

Bertolt Brecht

RESUMO

Os estudos de degradação do corante VAT idantreno verde oliva foram realizados empregando-se solução $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH=2,0 por meio do processo fotoeletrocatalítico sobre eletrodos de filmes finos de Ti/TiO_2. Após 210 min de tratamento foi obtido 100% de descoloração e 86 % de mineralização. A aplicação do método fotocatalítico nas mesmas condições experimentais leva a apenas 60% de remoção do corante, indicando que o método fotoeletrocatalítico apresenta maior eficiência que a técnica de fotocatálise. A degradação do corante ácido vermelho 8 foi investigada através de processo fotoquímico empregando irradiação UV com lâmpada germicida de 4 W e lâmpada de mercúrio de 80 W. Foi observado significativa remoção da cor, porém análises de carbono orgânico total mostraram que o processo não apresenta nenhuma mineralização da matéria orgânica. Utilizando-se lâmpada de 80 W a degradação do corante ocorre segundo reação de pseudo primeira ordem com constante de velocidade de 0,0122 min^{-1}. A degradação do corante vermelho 8 é mais eficiente pelo processo fotocatalítico. A oxidação fotocatalítica de solução $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH=6,0, sobre vidro/TiO_2 promoveu 100 % de remoção da cor e aproximadamente 43 % de mineralização do corante. A eficiência fotocatalítica de filmes de TiO_2 suportados em substrato de vidro obtidos pelo método *dip-coating* foi investigada testando-se a degradação do corante ácido vermelho em filmes obtidos variando-se os parâmetros: número de etapas de recobrimento, velocidade de deposição e temperatura de calcinação. O filme que mostrou maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante ácido vermelho 8, foi construído com 1 depósito de TiO_2, velocidade de recobrimento de 50 mm/min e temperatura de calcinação do filme de 350 ^oC. Nestas condições a degradação do corante ocorre segundo reação de pseudo primeira ordem e constante de velocidade de degradação de k=0,121 min^{-1}. Portanto, conclui-se que a técnica de fotólise e fotocatálise pode ser uma excelente alternativa para descolorir corantes do tipo ácido vermelho 8. Para corantes com estrutura mais complexa como o corante VAT, idantreno verde oliva, a técnica de fotoeletrocatálise se mostrou mais promissora.

Palavras chaves: Fotocatálise. fotoeletrocatálise. degradação. TiO_2. corantes.

ABSTRAT

Studies of degradation of the dye VAT Indanthrene olive green were performed using solution was $5x10^{-5}$ mol L^{-1} dye in NaCl 0.1 mol L^{-1}, pH = 2.0 through the process photoelectrocatalytic thin-film electrodes Ti/TiO_2. After 210min of treatment was obtained 100% discoloration and 86% of mineralization. The application of the photocatalytic the same experimental condition leads to 60% removal of dye, indicating that the method photoelectrocatalytic is more efficient than the technique of photocatalysis. The degradation of acid red dye 8 was investigated by photochemical process using irradiation with UV germicidal lamp 4W and mercury lamp of 80W. Have been observed significant removal of color, but the analysis of carbon organic total no shows mineralization of organic matter. Using 80W lamp degradation of the dye is second reaction under pseudo first order rate constant of 0.0122 min^{-1}. The degradation of the red dye 8 is more efficient for the photocatalytic process. The photocatalytic oxidation of solution $5x10^{-5}$ mol L^{-1} dye in the midst of Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1}, pH= 6.0 on glass/TiO_2 promoted 100% removal of color and approximately 43% mineralization of the dye. The efficiency of photocatalytic TiO_2 films supported on glass substrate obtained by dip-coating method was investigated by testing the degradation of acid red dye in films obtained by varying the parameters: number of steps of coating, deposition rate and temperature calcination. The film showed better photocatalytic degradation of dye Acid Red 8, was built with 1 deposit TiO_2, coating speed of 50 mm/min and calcination temperature of 350℃ film. Under these conditions the degradation of the dye second reaction is pseudo first-order rate constant of degradation of k = 0.121 min^{-1}. Therefore, it is concluded that the technique of photolysis and photocatalysis can be an excellent alternative to decolorize dyes like Acid Red 8. For dyes with more complex structure as the dye VAT, Indanthrene Olive Green, the technique of photoelectrocatalytic was more promising.

Key words: Photocatalysis. photoelectrocatalysis. degradation. TiO_2. dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura1. Representação esquemática de uma reação fotoeletrocatalítica. RED: substrato redutor; Ox: substrato oxidante; BV: banda de valência; BC: Banda de condução. 31

Figura 2. Fórmula estrutural do Ácido Vermelho 8. 35

Figura 3. Estrutura química do corante idantreno verde oliva. 37

Figura 4. Esquema do reator fotoeletroquímico: (1) Eletrodo de prata/cloreto de prata inserido em um capilar de Luggin; (2) Placa de vidro/TiO_2 ou titânio/ Ti/TiO_2 (trabalho); (3) Tubo de quartzo; (4) borbulhador; (5) rede de platina (eletrodo auxiliar); (6) saída de água; (7) entrada de água; (8) lâmpada de Hg 125 W ou de 80 W, sem bulbo externo. 41

Figura 5. Esquema do reator fotoquímico de vidro: (1) TiO_2 suportado em placa de vidro; (2) lâmpada germicida de 4W. 42

Figura 6. Tratamento do corante idantreno verde oliva: (a) Forma original (insolúvel); (b) forma leuco (solúvel); (c) forma original (insolúvel sobre a fibra). 46

Figura 7. Espectros UV-VÍS da solução 5x 10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva: após 0 minutos de reação com tiossulfato de sódio 0,1 mol L^{-1} (a); após 24 horas de reação com tiossulfato (n). 48

Figura 8. Espectros na região do visível para solução 5x 10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva: após 0 minutos de reação com tiossulfato de sódio 0,1 mol L^{-1} (a); após 24 horas de reação com tiossulfato (n). 48

Figura 9. Espectros na região do UV-VIS obtidos durante fotocatálise de 1x10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva em Ti/TiO_2, em sulfato de sódio 0.1 mol L^{-1}, pH 4,0, tempos de irradiação = 0 min à 240 min. 50

Figura 10. Gráfico de % de descoloração versus tempo de fotocatálise de 1x10^{-5} mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 4,0, λ = 652 nm. 51

Figura 11. Gráfico de % de degradação versus tempo de fotocatálise de 1x10^{-5} mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 4,0, λ = 282nm. 52

Figura 12. Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodos de Ti/TiO_2 sem irradiação (Curva a), sob irradiação UV em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (Curva b) e em NaCl 0,1 mol L^{-1} (Curva c); ν = 0,01 V s^{-1}. 53

Figura 13. Influência do pH na fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva 5,0 x 10^{-5} mol L-1 em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: (1) pH = 2,0; (2) pH = 4; (5) pH = 6,0; (3) pH = 8,0; (4) pH = 10,0, λ=282 nm. 54

Figura 14. Influência da concentração do corante na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva, em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ■ 1x10^{-5} mol L^{-1}; ♦ 5x10^{-5} mol L^{-1}; ▲ 1x10^{-4} mol L^{-1}, λ = 282 nm. 57

Figura 15. Influência da natureza do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva 5x10^{-5} mol L^{-1}; pH = 2,0; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: • NaCl 0,1 mol L-1; ▲ Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; ■ $NaNO_3$ 0,1 mol L^{-1}, λ = 282 nm. 61

Figura 16. Influência da concentração do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva 5x10^{-5} mol L^{-1}; pH = 2,0; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2; concentrações de NaCl de: ▲ 0,1 mol L^{-1}; ▼ 0,2 mol L^{-1}; • 0,05 mol L^{-1}; ■ 0,01 mol L^{-1}, λ = 282 nm. 64

Figura 17. Influência do potencial aplicado na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva 5x10^{-5} mol L^{-1} em meio NaCl 0,1 mol L^{-1}; pH = 2,0; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ■ 1,5 V; •1,0 V; ▲ 0,5 V; ▼-0,2 V, λ = 282 nm. 66

Figura 18. Degradação do idantreno verde oliva 5x10^{-5} mol L^{-1} em meio NaCl 0,1 mol L^{-1}; pH = 2,0 em função do tempo de tratamento sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ▲ Fotólise; • Fotocatálise do corante ; ■ Fotoeletrocatálise do corante; potencial aplicado de 1,5 V. 69

Figura 19. Curva cromatográfica de CLAE/DAD para soluções 1x10^{-3} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva registrado nas seguintes condições: fase móvel = acetonitrila 100%, T = 40 ^{o}C, vazão = 1,0 mL min^{-1}; detecção em λ = 282 nm. 70

Figura 20. Espectro de absorção do corante idantreno verde oliva obtido para a fração contendo o pico 1 do cromatograma

da Figura 19 por CLAE-DAD nas seguintes condições: 1 x 10^{-3} mol L^{-1} de corante; fase móvel de acetonitrila 100%; T da coluna de C_{18} de 40 ^{o}C; vazão de 1,0 mL min^{-1}; λ = 282 nm. 71

Figura 21. Espectro de absorção do corante idantreno verde oliva obtido para a fração contendo o pico 2 do cromatograma da Figura 19 por CLAE-DAD nas seguintes condições: 1x 10^{-3} mol L^{-1} de corante; fase móvel de acetonitrila 100%; T da coluna de C_{18} de 40 ^{o}C; vazão de 1,0 mL min^{-1}; λ = 282 nm. 72

Figura 22. Análise da degradação do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} por CLAE-DAD: fase móvel 100% de ACN; vazão de 1,0 mL min^{-1}; λ = 282 nm para: ■ oxidações fotocatalíticas do corante $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0 sob eletrodo de Ti/TiO_2; ● oxidação fotoeletrocatalítica do corante, potencial aplicado de 1,5 V. 73

Figura 23. Gráfico de remoção de Carbono Orgânico Total em função do tempo de irradiação do idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio NaCl 0,1 mol L^{-1}; pH = 2,0; eletrodo de Ti/TiO_2: ▲ Fotólise ● Fotocatálise do corante ■ Fotoeletrocatálise do corante, potencial aplicado de 1,5 V. 75

Figura 24. Degradação fotolítica de solução $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em meio aquoso, sob irradiação UV com lâmpada germicida de 4 W em tempos de irraduação de: (0) 0 nim, (2) 10 min, (3) 25 min, (4) 40 min, (5) 60 min. 77

Figura 25. Efeito da fotólise na banda de absorção na região visível (λ= 507 nm) de $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} irradiado com duas lâmpadas de 4 W. 78

Figura 26. Influência do pH na degradação do corante ácido vermelho 8, 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1}; em meio de pH: (4) pH = 2,0; (5) pH = 4; (1) pH = 6,0; (3) pH = 8,0; (2) pH = 10,0, λ = 507 nm. 79

Figura 27. Influência da concentração do corante na fotólise do ácido vermelho 8; pH = 6,0: ■ $1x10^{-5}$ mol L^{-1}; ● $5x10^{-5}$ mol L^{-1}; ▲ $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, λ = 507 nm. 81

Figura 28. Descoloração da solução contendo $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em pH = 6,0: ■ lâmpada germicida de 4W; • lâmpada de 80 W, λ = 507 nm. 83

Figura 29. Cromatograma CLAE-DAD registrado para 20 µl de uma solução aquosa de 1,4 x 10^{-4} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8. λ= 507 nm, fase móvel acetonitrila: acetato de amônio 1 x 10^{-4} mol L^{-1} (46:54) v/v; vazão de 1,0 mL min^{-1}. 85

Figura 30. Cromatogramas registrados no detector UV-VÍS operando em = 507 nm; fase móvel acetonitrila: acetato de amônio 1x10^{-4} mol L^{-1}, vazão de 1,0 mL min^{-1}: 0 minuto de irradiação (1); 120 minutos de irradiação com lâmpada de 4 W (2); 120 minutos de irradiação com lâmpada de 80 W (3). 86

Figura 31. Análise da descoloração do corante ácido vermelho 8 5x10^{-5} mol L^{-1}; pH = 6,0 por CLAE-DAD: fase móvel, ACN/acetado de amônio 1x10^{-4} mol L^{-1} (46:54) v/v, vazão de 1,0 mL min^{-1}, λ = 507 nm para: ■ lâmpada de 4 w; • lâmpada de 80 W. 87

Figura 32. Ampliação do cromatograma registrado no detector UV -VÍS para amostra do corante ácido vermelho 8; 5x10^{-5} mol L^{-1}, pH = 6,0, operando em = 507 nm; fase móvel acetonitrila: acetato de amônio 1x10^{-4} mol L^{-1}; vazão de 1,0 mL min^{-1} para 120 minutos de irradiação com lâmpada de 4 W. 88

Figura 33. Gráfico de remoção de Carbono Orgânico Total em função do tempo de irradiação do corante ácido vermelho 8 5x10^{-5} mol L^{-1}, pH = 6,0: ●lâmpada de 4 W; ▲ Lâmpada de 80 W. 89

Figura 34. Efeito da fotocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-VÍS de 5x10^{-5} mol L-1 do corante ácido vermelho 8 em Na_2SO_4 0,1 mol L-1, utilizando-se o substrato (1 recobrimento, v = 70 mm/min, T = 350 °C), irradiação UV, Tempos de fotocatálise de: (1) 0 min, (2) 4 min, (3) 8 min, (4) 12 min, (5) 16 min, (6) 20 min, (7) 24 min, (8) 28 min, (9) 32 min. 91

Figura 35. Gráfico de porcentagem de descoloração versus tempo de fotocatálise para soluções 1x10^{-5} mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; λ de 507 nm: (B) Fotocatálise ; (A) Fotólise. 92

Figura 36. Gráfico de % de degradação versus tempo de fotocatálise de 1x10^{-5} mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 4,0, λ = 248 nm. 93

Figura 37. Gráfico de % de descoloração versus tempo de tratamento

de 1x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}: (■) substrato 22; (▲) substrato 15; (•) substrato 2. 99

Figura 38. Gráfico de % de descoloração versus tempo da fotocatálise de 1x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}: (▲) substrato 10; (•) substrato 14; (▼) substrato 8; (■) substrato 12. 100

Figura 39. Gráfico de % de descoloração versus tempo da fotocatálise de 1x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; (■) substrato 7 (v= 50 mm/min); (() substrato 8 (v= 100 mm/min); (▲) substrato 17 (v= 70 mm/min). 102

Figura 40. Efeito da fotocatálise sobre os espectros de absorção do corante ácido vermelho 8 em concentração 1x10^{-5} mol L^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, irradiação com lâmpada de 4 W, tempos de fotocatálise de: (1) 0 min, (2) 4 min, (3) 8 min, (4) 12 min, (5) 16 min, (6) 20 min, (7) 24 min, (8) 28 min, (9) 32 min, (10) 36 min, (11) 40 min. 103

Figura 41. Gráfico de remoção de carbono orgânico total em função do tempo de irradiação do corante ácido vermelho 8 5,0x10^{-5} mol L^{-1} em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, substrato 24. 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoeletrocatalítico de pH do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio de NaCl 0,1 mol L^{-1}, potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm. 56

Tabela 2. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoeletrocatalítico de concentração do corante idantreno verde oliva em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm. 58

Tabela 3. Efeito do eletrólito de suporte sobre as constantes de descoloração K (min^{-1}) na fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 2,0, sob potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm. 63

Tabela 4. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo da concentração do eletrólito suporte (NaCl) empregado na fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 2,0, potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm. 65

Tabela 5. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo do potencial aplicado no eletrodo de Ti/TiO_2 para a fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio de NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm. 67

Tabela 6. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoquímico de pH do corante ácido vermelho 8, $1x10^{-5}$ mol L^{-1}, λ = 507 nm. 80

Tabela 7. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoquímico de concentração do corante ácido vermelho 8 em pH = 6,0, λ = 507 nm. 81

Tabela 8. Condições experimentais empregadas na obtenção dos filmes de TiO_2 e características dos mesmos. 95

Tabela 9. Constantes de velocidade da reação fotocatalítica do corante ácido vermelho 8 utilizando substratos de vidro

recobertos com TiO_2, obtidas nas seguintes condições experimentais: solução $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, irradiada com lâmpada germicida de 4 W, λ de 507 nm.

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

λ - Comprimento de onda

ν - Velocidade de varredura

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ACN – Acetonitrila

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

CLAE-DAD – Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos

COT – Carbono Orgânico Total

IVO – Corante idantreno verde oliva

K – Constante cinética de velocidade de degradação (min^{-1})

^{o}E – Potencial-padrão de redução, V

$T_{1/2}$ – Tempo de meia vida

Ti/TiO_2 - Placa de titânio recoberta com dióxido de titânio

UV – Radiação ultravioleta

UV-VÍS - Radiação na região ultra-violeta e visível

V – Volts

Vidro/TiO_2 - Placa de vidro recoberta com dióxido de titânio

W – Watts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 24

1. 1. Corantes 24

1. 2. Métodos de tratamento de efluentes têxteis 25

1. 2. 1. Fotólise 26

1. 2. 2. Fotocatálise heterogênea 27

1. 2. 3. Fotoeletrocatálise 30

1. 2. 3. 1. Fotoeletrocatálise aplicada à degradação de contaminantes orgânicos 32

1. 3. Corantes ácidos 34

1.4. Corante idantreno verde oliva 36

2. OBJETIVOS 39

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 40

3. 1. Reatores fotoquímicos 40

3. 2. Preparação das placas de vidro recobertas com TiO_2 empregadas nos estudos fotocatalíticos do corante ácido vermelho 8 42

3. 3. Preparação das placas de titânio recobertas com TiO_2 empregadas nos estudos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos do corante idantreno verde oliva 43

3. 4. Eficiência da degradação dos corantes ácido vermelho 8 e idantreno verde oliva 44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 46

4.1. Degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva 46

4. 1. 1. Características do corante idantreno verde oliva 46

4. 2. Oxidação fotocatalítica do corante indantreno verde oliva 49

4. 3. Oxidação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva 52

4. 3. 1. Atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos de Ti/TiO_2 52

4. 4. Otimização dos parâmetros da fotoeletrocatálise para degradação do corante idantreno verde oliva sobre Ti/TiO_2 53

4. 4. 1. Influência do pH 53

4. 4. 2. Influência da concentração inicial de indantreno verde oliva 56

4. 4. 3. Influência da natureza do eletrólito suporte 58

4. 4. 4. Influência da concentração do eletrólito suporte 64

4. 4. 5. Influência do potencial aplicado 66

4. 5. Comparação da eficiência dos processos de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise na degradação do corante idantreno verde oliva 68

4. 6. Otimização dos parâmetros cromatográficos 70

4. 7. Análise cromatográfica do produto da degradação do corante idantreno verde oliva por fotocatálise e fotoeletrocatálise 73

4. 8. Remoção de carbono orgânico total 74

4.9. Estudo da degradação do corante ácido vermelho 8 75

4. 9. 1. Processo fotolítico 75

4. 9. 2. Influência do pH 78

4. 9. 3. Influência da concentração do corante original no processo de fotólise 80

4. 9. 4. Efeito da potência da lâmpada na degradação do corante ácido vermelho 8 82

4. 9. 5. Avaliação da degradação fotoquímica do corante ácido vermelho 8 por cromatografia liquida de alta eficiência 84

4. 9. 6. Análise da remoção do carbono orgânico total do corante ácido vermelho 8 88

4. 9. 7. Processo fotocatalítico 90

4. 9. 8. Efeito do recobrimento do substrato pelas lâminas de TiO_2 no processo de fotocatálise 93

4. 9. 9. Estudos da espessura dos filmes de TiO_2 98

4. 9. 10. Estudos da temperatura de calcinação dos filmes de TiO_2 99

4. 9. 11. Estudos da velocidade do *dip coating* para recobrimento dos filmes de TiO_2 101

4. 9. 12. Degradação fotocatalítica do corante ácido vermelho 8 102

5. CONCLUSÕES 106

REFERÊNCIAS 109

1. INTRODUÇÃO

1. 1. Corantes

A origem dos corantes têxteis é incerta, porém há indicações do seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações. No Egito, muitos tecidos encontrados em múmias eram coloridos. No Brasil, desde seu descobrimento, sua história tem sido relacionada à produção de corantes. A começar pelo seu nome, uma vez que este é proveniente da madeira "Pau Brasil", do qual é extraído um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom. (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005).

Corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas que quando aplicadas a um material, lhe conferem cor (CARNEIRO, 2007). Existe uma grande variedade de corantes sintéticos, tais como reativos, ácidos, dispersos, VAT (ou à tina) índigo e etc. (ALSHAMSI et aL., 2006). No entanto, estes números aumentam a cada dia em virtude da alta demanda (GUARATINi; ZANONI, 2000). Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2000 são catalogados pelo Color Index (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005). A indústria têxtil é importante no Brasil, e agrega um extraordinário valor econômico-social, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e ocupa a 5ª posição em empregos diretos e o 6º em faturamento (CONCHON, 1999). No Brasil, há cerca de 5.000 indústrias têxteis, assim distribuídas: 11 % de grande porte; 21 % de pequeno; e 68 % como micro-empresa. No entanto, muitas outras não se encontram catalogas na ABIT, e operam em empresas muito pequenas.

No processo de tingimento 20 % do corante não é fixado ao tecido, devido à má fixação à fibra ou problemas na própria estrutura do corante comercial, que na maioria das vezes apresenta grau de pureza entre 30- 75 %. Estes corantes e derivados não fixados na fibra são descartados pela indústria como efluente (CHEN; LU; CHUNG, 2006).

Do ponto de vista ambiental o descarte dos efluentes de indústrias têxteis e de corante é motivo de grande preocupação, pois muitos corantes por

apresentarem estruturas químicas complexas, são estáveis aos processos de degradação biológica ou parcialmente degradados e sua permanência no ambiente é um problema sério devido ao potencial mutagênico e carcinogênico que alguns corantes apresentam, tanto para homens como animais (MURUGANANDHAM; SOBANA; SWAMINATHAN, 2006; DAMODAR; JAGANNATHAN; SWAMINATHAN 2007).

Além da poluição visual, a contaminação ambiental de rios e lagos com estes compostos promovem sérios danos a fauna e a flora destes locais. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota e causando toxicidade aguda destes ecossistemas (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005).

Portanto devido aos problemas ambientais causados pelo descarte de corantes, a remoção dessas substâncias mediante tratamento das águas de rejeito das indústrias têxteis após o processo de tingimento se torna imprescindível.

1. 2. Métodos de tratamento de efluentes têxteis

Atualmente existe uma grande variedade de processos e tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes têxteis em águas.

O tratamento biológico é bastante aceito, porém além de muitas vezes requerer um tempo muito longo para que o efluente atinja os padrões exigidos, existem muitas substâncias resistentes a degradação por bactérias devido à complexidade de algumas moléculas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZHANG et al., 2006). Todavia métodos físicos convencionais como adsorção sobre carvão ativo, ultrafiltração, osmose reversa, coagulação por agentes químicos, resinas adsorventes ou de troca iônica apenas promovem a transferência de fase dos corantes da água para outra fase (ZHANG et al., 2006; ZIOLLI; JARDIM,1998).

Devido às limitações que os métodos de tratamento convencionais apresentam, outras tecnologias, tais como, o processo fotoquímico através da irradiação com luz UV, o processo de fotocatálise heterogênea e de fotoletrocatálise são processos que tem merecido atenção e tem apresentado

grande eficiência na degradação de corantes de efluentes têxteis. (Damodar; JAGANNATHAN; SWAMINATHAN, 2007; BLESA, 2001).

1. 2. 1. Fotólise

A potencialidade da radiação ultavioleta tem sido avaliada extensamente na remediação de resíduos, principalmente na desinfecção de águas por microorganismos.

Em função da elevada eficiência da degradação ultravioleta na destruição de substâncias altamente tóxicas, muitos equipamentos fundamentados na utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio têm sido comercializados. (TIBURTIUS; PERALTA, 2004).

O processo fotoquímico pode ser considerado uma tecnologia limpa por utilizar somente luz UV e com um enorme potencial de oxidação (um fóton com 253,7 nm fornece uma energia de 4,89 eV) (BLESA, 2001). A luz ultravioleta pode ser usada para iniciar muitas reações químicas envolvendo a oxidação de grupos funcionais específicos ou em casos especiais a degradação da molécula (SILVA; FARIA, 2003).

A degradação do poluente orgânico por fotólise é iniciada normalmente a partir de um estado eletrônico excitado (equação 1), que pode sofrer cisão homolítica da ligação para formar radicais que vão reagindo com outras espécies em uma reação em cadeia com a participação ou não de oxigênio molecular (equações 2 e 3):

$$R + hv \rightarrow R^{*} \quad (1)$$

$$R^{*} \rightarrow R1^{\bullet} + R2^{\bullet} \rightarrow \text{produtos} \quad (2)$$

$$R^{*} + O_2 \rightarrow R^{\bullet}+ + O_2^{\bullet-} \quad (3)$$

A participação do oxigênio pode levar a formação do radical superóxido (equação 3) altamente oxidante capaz degradar muitas moléculas orgânicas fazendo com que aumente a eficiência do processo fotoquímico. (SILVA; FARIA, 2003).

A literatura mostra que diversos compostos podem ser eficientemente oxidados pela luz ultravioleta tais como corantes, antibióticos, aminas, fertilizantes. No entanto, de modo geral são menos eficientes que outros processos que são baseados na geração de radicais hidroxila como a fotocatálise heterogênea (TROVÓ, 2008).

1. 2. 2. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea vem sendo investigada como processo de tratamento de efluentes há pelo menos duas décadas (1983). Os primeiros trabalhos demonstraram a possibilidade de mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO_2. Desde então, a fotocatálise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos (ZIOLLI; JARDIM,1998).

O processo fotocatalítico se inicia com a ativação de um semicondutor como o dióxido de titânio, TiO_2. A ativação do TiO_2 é feita por meio de uma reação foto induzida com luz UV com energia maior que o "*band gap*" (Eg) do semicondutor. Nestas condições experimentais há a formação de pares de elétron/lacuna (e^-/h^+); aprisionamento de elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas; reações redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas, dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semicondutor. (GAYA; ABDULLAH, 2008). O mecanismo dos processos redox mediados por TiO_2 em meio aquoso é complexo, porém deve ser notado que na maioria das condições não é o poder oxidante das lacunas propriamente dito que atua na oxidação de espécies orgânicas porém a formação de radical hidroxila ($OH^\bullet$) deve ser considerado, como mostra as reações abaixo (GAYA; ABDULLAH, 2008):

Excitação do semicondutor $TiO_2 + hv \rightarrow + h_{bv} + e^-_{bc}$ (4)

Aprisionamento de cargas $h_{bv}^+ + Ti(IV)OH \rightarrow \{Ti(IV)OH^\bullet\}^+$ (5)

$e^-_{bc} + Ti(IV)OH \rightarrow \{Ti(III)OH\}$ (6)

Recombinação de cargas $e^-_{bc} + \{Ti(IV)OH^\bullet\}^+ \rightarrow Ti(IV)OH$ (7)

$h_{bv}^+ + Ti(III)OH \rightarrow Ti(IV)OH$ (8)

Transferência interfacial de cargas $Ti(IV)OH^{\bullet+} + RED \rightarrow Ti(IV)OH + RED^+$ (9)

$e^-_{tr} + OX \rightarrow Ti(IV)OH + OX^{-\bullet}$ (10)

Onde, h_{bv}^+ e e^-_{bc} referem-se à lacuna e o elétron fotogerados; bv, bc e tr referem-se a banda de valência do semicondutor, banda de condução e carga no estado aprisionado; RED e OX, um substrato redutor e oxidante, respectivamente.

Dentre os vários semicondutores de óxidos metálicos TiO_2, ZnO, WO_3, SrO_3 e Fe_2O_3, o TiO_2 é o mais utilizado devido principalmente, à sua não toxidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

A técnica de fotocatálise heterogênea apresenta como vantagem a sua ampla versatilidade, pois o TiO_2 pode estar tanto em solução aquosa quanto na forma de suspensão ou suportado sob um substrato (BLESA, 2001; CAO et al., 2005; ARAMENDÍA et al, 2005; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004). Porém o emprego do TiO_2 na forma de suspensão leva a necessidade de inúmeras filtrações para separação dos produtos da reação e o óxido. Portanto a fixação do catalisador num suporte estacionário torna a técnica mais prática, eliminando a etapa de filtração (CERVANTES; ZAIA; SANTANA; 2009). Desta forma muitos materiais podem ser usados como suporte para TiO_2 para fins fotocatalíticos (CERNIGO et al., 2009).

Wang et al, (2006) estudaram a eficiência fotocatalítica de TiO_2 suportado em superfície de sílica gel na degradação do azul de metileno. Os autores

reportam que o TiO_2 suportado na sílica gel mostrou alta atividade catalítica na degradação, pois com 60 minutos de irradiação da solução com lâmpada UV de 20 W, espectros UV-VÍS mostraram que 90,96 % do azul de metileno foi degradado.

A literatura reporta estudos da atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em placa de vidro (5 x 28 cm). Os autores testaram a atividade fotocatalítica do TiO_2 na degradação da solução 30 mg L^{-1} dos corantes ácido laranja 10, ácido laranja 12 e ácido laranja 8. Os autores observaram através de estudo de remoção de carbono total que após 6 horas de irradiação com lâmpada UV de 15 W 97,96; 96,89 e 94,47% dos corantes respectivamente foram mineralizados. (KHATAEE; PONS; ZAHRAA, 2009)

Estudos da atividade fotocatalítica do TiO_2 sobre substratos de alumínio e quartzo foi avaliada por meio da degradação da solução contendo 400 ppm de acetona irradiada com lâmpada UV de 15 W. Os autores observaram que a eficiência fotocatalítica do TiO_2 sobre substrato de quartzo foi maior na degradação da acetona. A menor atividade fotocatalítica apresentada do TiO_2 no substrato de alumínio é explicado devido a difusão de íons alumínio que ocorre para o interior do dióxido de titânio durante o preparo dos filmes, diminuindo a pureza do TiO_2. (HO; YU; LEE, 2007),

Estudos da atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em carvão ativo, alumina e sílica gel foi avaliada por meio da degradação de solução de fenol 20 ppm irradiada com lâmpada UV de 8 W. Nos estudos os autores observaram que a atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em carvão ativo foi muito baixa pois a concentração de fenol caiu de 20 para 18 ppm. A baixa eficiência fotocatalítica do TiO_2 suportado no carvão foi devido a absorção muito forte do fenol no substrato de carvão. Entretanto a sílica foi o substrato que apresentou maior atividade fotocatalítica, segundo os autores isso foi devido ao maior tamanho que os cristais do TiO_2 apresentaram sobre o substrato de sílica mostrado através da técnica de difração de raio X. (DING et al, 2001).

Em virtude da alta aplicabilidade da técnica seria relevante no presente trabalho investigar a potencialidade da técnica de fotocatálise e fotólise na degradação do corante ácido vermelho 8.

1. 2. 3. Fotoeletrocatálise

Embora o emprego de diferentes substratos amplie a versatilidade da técnica de fotocatálise, observa-se, porém a recombinação dos elétrons e das lacunas fotogerados, o que diminui a eficiência fotocatalítica. Portanto uma forma de evitar essa recombinação é através da combinação do método fotocatalítico com a técnica eletroquímica através da aplicação simultânea de um potencial externo anódico, sobre o eletrodo semicondutor. A esta junção do método fotocatalítico com a eletroquímica é dada a denominação de fotoeletrocatálise, (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

Várias investigações têm sido feitas na tentativa de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 para aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, via diminuição da recombinação do par/elétron lacuna fotogerados. Dentre eles há a dopagem do semicondutor com metais e a aplicação de um gradiente de potencial no semicondutor (AN et al., 2005). No segundo caso, uma maneira bastante empregada para evitar a recombinação é mediante a aplicação de um potencial no fotoanôdo de TiO_2, dando origem ao processo fotoeletrocatalítico (AN et al., 2005). A aplicação de um potencial no anodo foto irradiado com luz UV e revestido com TiO_2 faz com que os elétrons devido ao gradiente de potencial sejam direcionados para o eletrodo auxiliar, impedindo desta forma a recombinação com as lacunas fotogeradas (OLIVEIRA; NERY; LONGO, 2010). Com os elétrons direcionados ao eletrodo auxiliar as lacunas permanecem disponíveis na banda de valência para reagir com a água adsorvida na superfície do TiO_2 e formar os radicais hidroxila para promover a oxidação da matéria orgânica, como mostra a Figura 1.

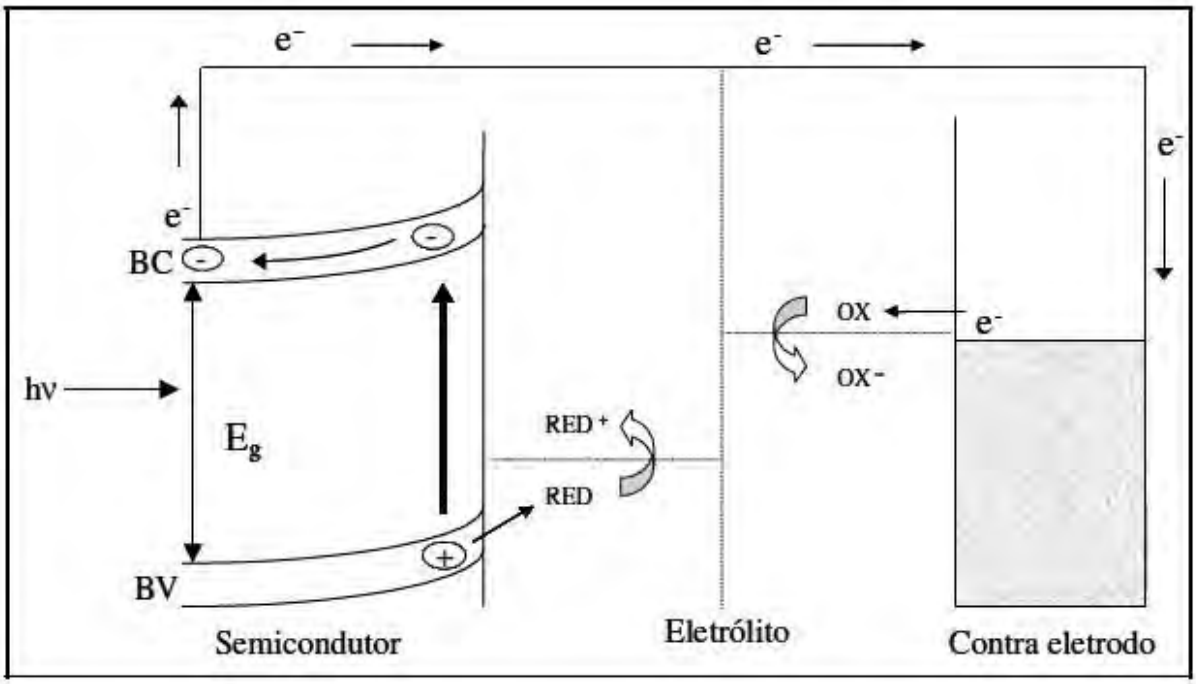

Figura 1. Representação esquemática de uma reação fotoeletrocatalítica. RED: substrato redutor; Ox: substrato oxidante; BV: banda de valência; BC: Banda de condução.

Devido à similaridade entre os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico o mecanismo da oxidação da matéria orgânica segue as mesmas etapas das reações redox descritas através das equações 4 a 10 anteriormente citadas.

Embora os princípios dos processos fotocatalítico e fotoeletrocatalítico sejam semelhantes, a aplicação do potencial no processo fotoeletrocatálitico aumenta a eficiência da degradação promovendo em muitos casos a degradação e a mineralização de uma variedade muito grande de substâncias orgânicas de alta toxicidade como corantes, pesticidas e compostos refratários com grande quantidade de aromáticos presentes na molécula, mostrando desta forma o grande potencial do processo fotoelecatálitico para o tratamento de compostos nocivos ao meio-ambiente. (LENG; ZHANG; ZHANG, 2003; YAN et al., 2006; HAK et al., 2003; CANG et al., 2006; HAIYAN et al., 2004; XIAOLI et al., 2004).

1. 2. 3. 1. Fotoeletrocatálise aplicada à degradação de contaminantes orgânicos

A literatura aponta que a aplicação de eletrodos de TiO_2 na degradação fotoeletrocatalítica de contaminantes orgânicos tem mostrado resultados bastante promissores.

Ding et al (2010) estudaram a degradação fotoeletrocatalítica da solução de pH = 6,0 de benzotriazol 10 m mol L^{-1} em meio de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} usando eletrodos de carbono vítreo recobertos com TiO_2 e Lâmpada UV de 15 W como fonte de irradiação. Os autores observaram através de estudos UV-Vís monitorados em comprimento de onda (λ) de 256 nm que após 180 minutos de irradiação, a concentração inicial do benzotriazol sofreu redução de 89,9 %. Em contrapartida a degradação do benzotriazol através dos processos de fotólise e fotocatálise foi menor, pois obtiveram 65 e 70% de redução da concentração inicial do benzotrioazol para os dois processos respectivamente. Através de análises de remoção de carbono orgânico total (COT) após 180 minutos de fotoeletrocatálise foi obtido 82,7 % de mineralização do benzotriazol.

Estudos da oxidação fotoetrocatalítica do bisfenol foram realizados utilizando eletrodos nanotubos de Ti/TiO_2, solução de bisfenol de 0,1 m mol L^{-1} em meio Na_2SO_4 1,5 mol L^{-1}, potencial aplicado de 1,5 V e lâmpada de mercúrio de 125 W como fonte de irradiação. Os autores observaram através dos estudos UV-VÍS monitorando comprimento de onda (λ) de 227 nm que os valores de absorbância da solução inicial, após 60 minutos do seu tratamento por fotólise e fotoeletrocatálise diminuíram 60 e 80 % respectivamente do valor inicial. Foi obtido através de análises de remoção de carbono orgânico total após 180 minutos de tratamento da solução de bisfenol por fotólise e fotocatálise, 20 e 30 % de mineralização do bisfenol pelos dois processos respectivamente. Entretanto com o mesmo tempo o tratamento por fotoeletrocatálise o trabalho mostra que foi obtido 100 % de mineralização da solução de bisfenol (BRUGNERA et al., 2010).

Estudos da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica da tetraciclina utilizando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO_2 são mostrados na literatura, utilizando

solução de tetraciclina de 10 mg/L em meio Na_2SO_4 0,02 mol L^{-1}, pH 5,5 da solução, potencial aplicado de 0,5 V e lâmpada UV de 4 W como fonte de irradiação.

Os autores observaram através dos estudos UV-VÍS com comprimento de onda (λ) de 352 nm monitorado que após 3 horas de tratamento da solução por fotocatálise e fotoeletrocatálise promove-se 23 e 80 % de degradação da tetraciclina pelos dois processos, respectivamente. As constantes de velocidade de degradação do bisfenol obtidas para ambos os processos empregados foram de 0,084 e 0,560 h^{-1}, respectivamente (LIU et al., 2009).

Estudos da oxidação fotoetrocatalítica de corantes dispersos realizados em efluente têxtil. A composição do efluente estudada constituída de 50 ppm do corante dispersil preto e 50 ppm do corante dispersil azul, 1500 ppm de borax e 800 ppm de agente dispersante emusolgen. Os autores utilizaram eletrodo de Ti/TiO_2, e Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, potencial aplicado de 1,0 V e lâmpada de mercúrio de 125 W como fonte de irradiação. O trabalho mostra que após 300 minutos de tratamento do efluente por foeletrocatálise através de estudos UV-VÍS que as três bandas de absorção de 231 nm (dispersante), 203 e 288 nm monitoradas nos espectros sofreram diminuição de 60 %. As amostras quando submetidas à análise por CLAE-DAD apresentaram remoção de 100 % e 60 % do corante preto dispersil e do agente dispersante. Os resultados mostram através dos estudos de carbono orgânico total das amostras de efluente que foi obtido 64 % de remoção de carbono orgânico total após 300 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico do efluente (BRUNELLI et al., 2009).

Estudos mostram a degradação fotoeletrocatalítica do p-nitrofenol utilizando eletrodo de titânio recoberto com filme de TiO_2, lâmpada de xenônio/mercúrio de 200 W como fonte de irradiação UV, solução $1x10^{-4}$ mol L^{-1} de p-nitrofenol em meio ácido perclórico $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, pH=2,0, potencial aplicado no fotoanôdo de 1,0 V. Os autores observaram após 3 horas de tratamento fotoeletrocatalítico 100 % de degradação por UV-VÍS do p-nitrofenol, e 40% de mineralização de COT (JORGE; SENE; FLORENTINO,2005).

Estudos da degradação fotoeletrocatalítica do pentaclorofenol foram realizados, utilizando eletrodo de nanotubo de Ti/TiO_2, lâmpada de mercúrio de 300 W, solução de pentaclorofenol em Na_2SO_4 0,01 mol L^{-1}, pH=7,03, potencial aplicado no eletrodo de Ti/TiO_2 de 0,2 V. Os autores obtiveram após tratamento fotoquímico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico da solução de pentaclorofenol acompanhando a absorbância no comprimento de onda de 220 nm, 44, 62 e 82 % de degradação do pentanclorofenol, respectivamente (QUAN et al., 2007).

Portanto devido ao grande potencial do processo fotoelecatalítico na degradação de sustâncias orgânicas como exemplificado acima para alguns compostos de natureza bastante variada, seria relevante investigar a eficiência desse processo na degradação do corante idantreno verde oliva.

1. 3. Corantes ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e tem importância vital na ligação do corante a fibra protéica e em fibras de poliamida sintética (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Estes corantes caracterizam-se por possuírem estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, fornecendo uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARATINI; ZANONI, 2000). Ácido vermelho 8 é um corante aniônico pertencente à classe dos corantes ácidos e caracteriza-se por um grupo azo como centro cromóforo, como mostra a Figura 2.

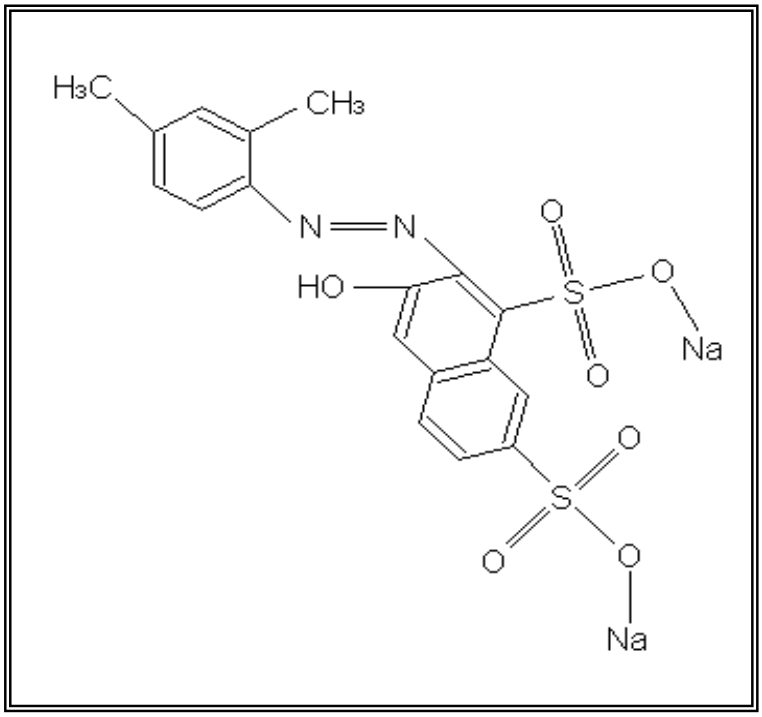

Figura 2. Fórmula estrutural do Ácido Vermelho 8

O corante ácido vermelho 8 é amplamente utilizado na tintura de couro. O couro assim como a lã e a seda é um material constituído por longas cadeias poliméricas que apresenta em sua composição química centros positivos referentes aos grupos amino ($-NH_3^+$), e negativos referentes aos carboxilatos ($-COO^-$), capazes de atrair eletrostaticamente os corantes (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005). Portanto devido a suas excelentes propriedades de fixação, os corantes ácidos são bastante empregados pela indústria têxtil, gerando grande quantidade de resíduos na forma de efluentes, surgindo portanto a necessidade de métodos para o tratamento deste tipo de corante.

Simonič, (2009) estudou a eficiência da filtração no tratamento de efluente industrial contendo os corantes ácido preto e o corante reativo preto 5. Foi utilizado para a filtração, membrana de poli-étersulfona de área 28,7 cm^2, diâmetro de 60 mm e 10mm de poros. Nos estudos duas amostras de 250 mL de efluente foram analisadas. O autor observou após o tratamento do efluente que as bandas

de absorção em comprimento de onda de 436, 525 e 620 nm apresentaram, 97,6, 98,1 e 98,7 % de diminuição e 61 % de remoção de COT.

A literatura aponta estudos da degradação fotocatalítica do corante ácido vermelho 18. Os autores utilizaram suspensão 0,1 g/dm^3 de TiO_2, solução 10 mg/dm^3 do corante, lâmpada de mercúrio com intensidade de radiação de 52 W/m^2. Os resultados mostraram que após duas horas de tratamento fotocatalítico 100 % de descoloração (λ = 507 nm) da solução do corante e 100 % de remoção de carbono orgânico total. (MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2005),

Estudos da degradação fotocatalítica do corante ácido vermelho 14 foram realizados utilizando suspensão 40 ppm de TiO_2, 20 ppm do corante, pH = 7,0, lâmpada de mercúrio de 30 W. Os autores avaliaram a degradação do corante através de medidas de absorbância em 515 nm por espectrofotometria UV-VIS. O trabalho mostra que após aproximadamente três horas e meia de tratamento fotocatalítico da solução do corante os autores obtiveram 100 % de descoloração do ácido vermelho 14 (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE; 2003).

A degradação fotocatalítica do corante ácido amarelo 7 foi estudada e os autores utilizaram suspensão 160 mg L^{-1} de ZnO, solução 20 mg L^{-1} do corante, pH = 7,0, lâmpada de mercúrio de 30 W como fonte de irradiação UV. Os autores obtiveram 100 % de descoloração do corante ácido amarelo 7 após 60 minutos de tratamento fotocatalítico da solução do corante (DANESHVAR et al., 2007).

No entanto, não foram encontrados na literatura nenhum estudo para degradação fotolítica e fotocatalítica do corante ácido vermelho 8 usando lâminas de vidro recobertas com TiO_2 e fotólise sob lâmpadas germicidas.

1.4. Corante idantreno verde oliva

O corante idantreno verde oliva pertencente à classe de corante VAT e sua estrutura química é mostrada na Figura 3. Os corantes idantreno possuem estrutura química bastante complexa constituída por vários anéis aromáticos condensados e anéis heterocíclicos (ZOLLINGER, 1991). Estes corantes possuem

alta afinidade pela fibra têxtil de celulose, e são altamente consumidos na indústria para o tingimento de tecidos com cores fortes (ZOLLINGER, 1991).

Aproximadamente 33.000 toneladas de corantes VAT são usados anualmente desde 1992 (Roessler, A., 2003). O grande emprego dos corantes VAT pela indústria têxtil é devido às propriedades peculiares destes corantes tais como: resistência a luz, lavagem e contato com alvejantes (ROESSLER; JIN, 2003).

Corantes VAT têm um processo de aplicação complicado, porque eles são praticamente insolúveis em água. No processo de tingimento os corantes VAT são reduzidos para a sua forma leuco solúvel em água e com afinidade pela fibra têxtil. A forma reduzida do corante após fixar a fibra é reoxidada apresentando a coloração característica do corante (EPP, 1995).

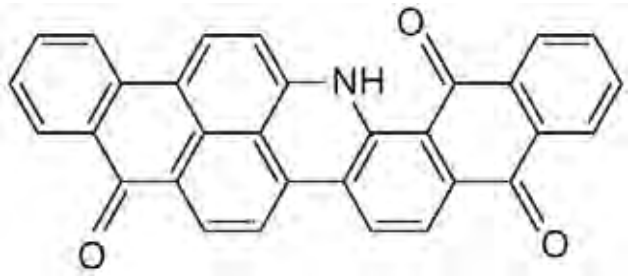

Figura 3. Estrutura química do corante idantreno verde oliva

A Figura 3 mostra que o corante idantreno verde oliva possue em sua estrutura um grupo antraquinona e um grupo cetônico. O grupo antraquinona é de extrema importância para esse tipo de corante devido ao modo que esse corante é ligado a fibra têxtil como citado anteriormente.

Balan; Monteiro (2001) estudaram outro tipo de corante VAT. Eles investigaram a descoloração do corante índigo blue por bactérias *ligninolytic fungi*. Os autores adicionaram 0,6 mg do corante em frascos contendo as bactérias *Phellinus gilvus, Pleurotus sajor-caju , Pycnoporus sanguineus e Phanerochaete chrysosporium* e após a adição em intervalos de 24 horas os autores coletavam 1 mL do meio extracelular e diluíam a amostra 10 vezes com água destilada. A

degradação do corante foi acompanhada pela medida das absorbâncias do índigo em comprimentos de onda de 580m e 680 nnm. O trabalho mostra que após 4 dias de tratamento foi obtido 100, 94, 91 e 75 % de descoloração do corante por *Phellinus gilvus, Pleurotus sajor-caju , Pycnoporus sanguineus e Phanerochaete chrysosporium,* respectivamente.

A literatura aponta estudos da degradação fotocatalítica do corante índigo carmim utilizando nanotubos de TiO_2, lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, solução $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em pH=2,0. O trabalho mostra através de estudos UV-VÍS que após 110 minutos de tratamento fotocatalítico da solução do corante obteve-se 100 % de descoloração do corante (COSTA; PRADO, 2009).

Entretanto, não foram encontrados na literatura nenhuma aplicação da técnica de fotoeletrocatálise para tratamento de soluções contendo corantes idantrenos.

Levando-se em conta os grandes problemas causados aos seres vivos, como já mencionados acima, da contaminação ambiental por corantes e a quase ausência de trabalhos da literatura enfocando o tratamento de efluentes ou despejos no meio-ambiente que contenham o corantes ácido vermelho 8 e o idantreno verde oliva, observa-se a relevância de estudos que promovam a descoloração e mineralização deses corantes. No caso do corante ácido com estrutura mais simples seria relevante investigar a influência da luz UV sobre a estabilidade da cor e a técnica de fotocatálise para degradação do corante. No entanto, no caso do corante idantreno processos mais eficientes de degradação seriam necessários, por apresentar estrutura química bastante complexa.

2. OBJETIVOS

Avaliar a oxidação fotolítica e fotocatalítica do corante ácido vermelho 8 sobre filmes finos de TiO_2 suportado em lâmina de vidro;

Investigar a oxidação fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva sobre eletrodo de filmes finos de Ti/TiO_2.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. 1. Reatores fotoquímicos

As degradações dos corantes ácido vermelho 8 e idantreno verde oliva realizadas com filmes de TiO_2 suportados em vidro e placa de Titânio metálico foram realizadas utilizando o reator apresentado na Figura 4. O reator de vidro é constituído de um único compartimento (v = 250 mL), com entrada para eletrodos de trabalho, eletrodo auxiliar, eletrodo de referência, borbulhador e um tubo de quartzo de 2,5 cm de diâmetro e 15 cm de profundidade. O reator possuía uma camisa dupla para controle de temperatura sendo essa temperatura controlada por um banho termostatizado a 19,6 ^{o}C. Para a iluminação do TiO_2 suportado nas placas de vidro e na placa titânio metálico utilizou-se lâmpada a vapor de mercúrio Philips de 125 e 80 W de potência sem bulbo externo.

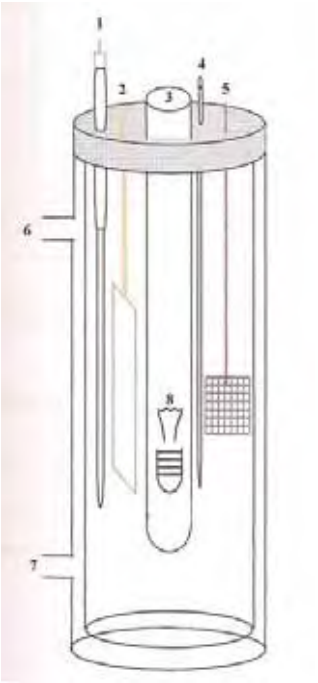

Figura 4. Esquema do reator fotoeletroquímico: (1) Eletrodo de prata/cloreto de prata inserido em um capilar de Luggin; (2) Placa de vidro/TiO_2 ou titânio/ Ti/TiO_2 (trabalho); (3) Tubo de quartzo; (4) borbulhador; (5) rede de platina (eletrodo auxiliar); (6) saída de água; (7) entrada de água; (8) lâmpada de Hg 125 W ou de 80 W, sem bulbo externo.

As degradações do corante ácido vermelho 8 através dos processos fotoquímico e fotocatalítico realizadas com as placas de vidro recobertas com TiO_2 irradiadas com lâmpada germicida de 4 W foram realizadas utilizando reator de 150 mL mostrado na Figura 5 no qual as lâminas foram inseridas entre duas lâmpadas germicidas de 4 W.

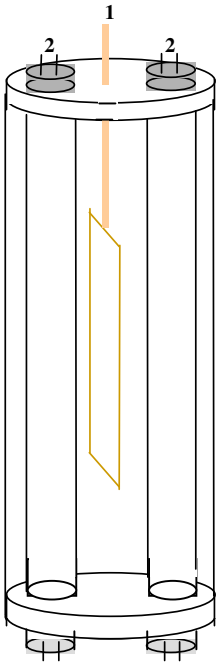

Figura 5. Esquema do reator fotoquímico de vidro: (1) TiO_2 suportado em placa de vidro; (2) lâmpada germicida de 4 W.

3. 2. Preparação das placas de vidro recobertas com TiO_2 empregadas nos estudos fotocatalíticos do corante ácido vermelho 8

Lâminas de vidro foram recobertas com TiO_2 (total de 31 placas) produzidas na Universidade de Franca (Unifran), cedidas pelo Prof. Dr. Eduardo Nassar. As lâminas de vidro (48 cm^2) foram recobertas com TiO_2 utilizando-se número de depósitos obtidos com 10, 5 e 1 repetições seguidos de secagem e calcinação, velocidades de recobrimento por "*dip coating*" entre 50, 70 e 100 mm/min e diferentes temperaturas de calcinação entre 50, 100, 200, 300 e 350 ^oC.

Os depósitos de TiO_2 foram obtidos por duas metodologias, emergindo as lâminas de vidro diretamente em uma suspensão de TiO_2 (marca Degussa) e também partindo-se do Tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) para a preparação de uma suspensão coloidal de TiO_2 obtida pelo método sol-gel (SELCUK et al., 2004).

Para o recobrimento das 31 placas de vidro citadas acima foi adicionado 20 mL de tetraisopropóxido de titânio em uma solução de ácido nítrico, de modo que

foi obedecida a seguinte proporção molar: Ti: H^+: H_2O de 1 : 0,5 : 200. O precipitado gerado foi continuamente agitado até a completa peptização para obtenção de uma suspensão coloidal estável. Esta suspensão coloidal foi dialisada em água deionizada com pH igual a 3,5, utilizando-se membrana de diálise marca Micropore, modelo (3500 MW). Para o recobrimento das placas de vidro, inicialmente elas foram lavadas com detergente e depois acetona em banho de ultrasom durante 5 horas e então foram lavadas com água deionizada, secadas em estufa e calcinadas a 350°C por três horas.

O filme fino foi depositado imergindo o substrato na suspensão do semicondutor 1, 5 e 10 vezes seguidas obtendo-se placas com espessuras de recobrimento variáveis, com 1, 5 e 10 camadas de recobrimento. As velocidades em que as placas foram mergulhadas e retiradas da suspensão do semicondutor variaram de 50, 70 e 100 mm/min e foram controladas mecanicamente por uma polia. Depois de secas ao ar, as placas foram calcinadas por duas vezes seguidas a temperaturas também variadas de 50, 100, 200, 300 e 350 °C por três horas.

Variando-se os parâmetros acima obteve-se filmes de TiO_2 com diferentes espessuras.

Obs. Algumas placas foram recobertas seguindo a mesma metodologia de deposição citada acima exceto que no lugar do Tetraisopropóxido de titânio foi usado dióxido de titânio como material de partida.

A eficiência fotocatalítica das placas de vidro recobertas com TiO_2 foi avaliada na degradação do corante ácido vermelho 8 monitorando-se a remoção da cor do corante, por espectrofotometria na região UV-VÍS em comprimento de onda (λ) de 507 nm.

3. 3. Preparação das placas de titânio recobertas com TiO_2 empregadas nos estudos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos do corante idantreno verde oliva

Para os experimentos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos do corante idantreno verde oliva foram utilizados placas de titânio (25 cm^2), recobertas com

TiO_2 em um total de cinco depósitos. TiO_2 foi obtido pelo método sol-gel, utilizando-se o mesmo procedimento descrito no item 3. 2.

O filme fino foi depositado imergindo os substratos de placa de titânio metálico na suspensão do semicondutor. A velocidade em que os substratos foram mergulhados e retirados da suspensão do semicondutor foi de 130 mm/min controlada através do equipamento *dip-coatig*. Depois de seco na estufa por uma hora a 100 ^oC, os substratos foram calcinados à temperatura de 350 ^oC por três horas, completando um ciclo. Cinco ciclos adicionais foram realizados para a formação do filme com espessura apropriada para as análises.

3. 4. Eficiência da degradação dos corantes ácido vermelho 8 e idantreno verde oliva

A eficiência da degradação dos corantes ácido vermelho 8 e idantreno verde oliva pelos processos fotoquímico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico usando placas de vidro e de titânio metálico, recobertas com TiO_2, foram avaliadas pelas técnicas:

∗ Espectrofotometria na região UV-VÍS em um espectrofotômetro Shimadzu MultiSpec 1500, em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e faixa espectral de 200 a 1000 nm.

∗ Cromatografia em um cromatógrafo líquido com detecção de arranjo de diodos, cromatógrafo Waters, modelo 600 E, auto-injetor 717 e detector de arranjo de diodos 996.

∗ A mineralização do corante foi avaliada em um analisador de Carbono Orgânico Total (COT) Shimadzu TOC 5000 A.

Nos experimentos de fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva foi empregado um potenciostato EG&G Instruments PAR (Princentom Aplied Research) modelo 6310 interfaciado.

As análises cromatográficas dos corantes foram realizadas empregando-se uma coluna CLC-ODS (C18) (Shimadzu) com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e sílica com diâmetro de 5 µm com porosidade de 100 Å. Uma

pré-coluna do mesmo material com 1 cm de comprimento foi acoplada à coluna principal para proteção contra impureza e partículas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva

4.1. 1. Características do corante idantreno verde oliva

O corante idantreno verde oliva, cuja estrutura é mostrado na Figura 1 é um corante da família dos corantes à tina (VAT). Estes corantes apresentam como particularidade o envolvimento de reações redox como parte essencial do seu processo de aplicação, como discutido na introdução deste trabalho. Os Corantes à tina na maioria das vezes são comercializados na forma solúvel do corante, ou reduzida denominada forma LEUCO (incolor), conforme mostra a Figura 6. Este corante quando nesta forma, fica mais fácil de ser utilizado devido à sua forma ser solúvel em água e portanto mais fácil de ser utilizada na interação com a fibra durante o banho de tintura. No entanto, na forma reduzida o corante não é colorido. Apenas na etapa seguinte este corante ligado à fibra é submetido à oxidação usando um agente oxidante apropriado que por sua vez o faz retornar à sua forma original colorida pelo uso de um agente oxidante (água oxigenada) ou pelo ar. O tiossulfato de sódio é o agente redutor mais utilizado.

Deste modo, no presente trabalho investigou-se a forma reduzida do corante idantreno verde oliva, ou a forma LEUCO (ROESSLER; JIN, 2003).

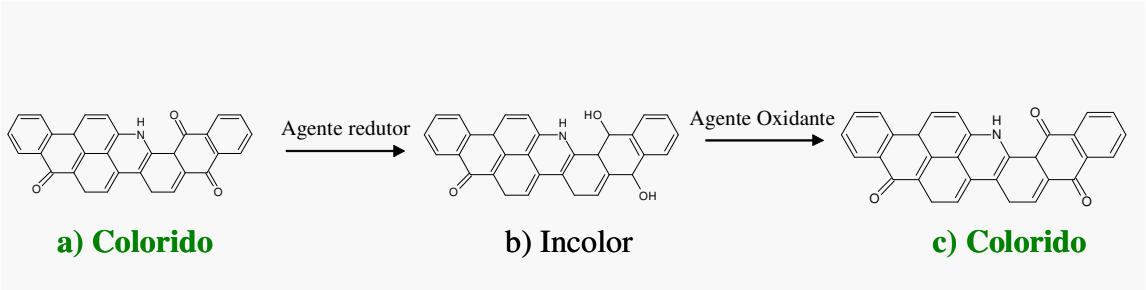

Figura 6. Tratamento do corante idantreno verde oliva: (a) Forma original (insolúvel); (B) forma leuco (solúvel); (c) forma original (insolúvel sobre a fibra).

Assim na primeira parte do trabalho registrou-se espectros de absorção na região do UV-VÍS de $5x10^{-3}$ mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva (IVO) em meio

aquoso. O respectivo espectro é apresentado na Figura 7, Curva a. Na figura 8 (Curva a) observa-se o espectro ampliado na região do visível para melhor visualização. De acordo com a literatura os grupos cromóforos do corante VAT apresentam espectros de absorbância mal definidos caracterizados por bandas largas de absorção na região de comprimento de onda de 400 a 700 nm. Tanto a banda na região do visível (652 nm) como no ultra-violeta em 282 nm são referentes as transições eletrônicas dos elétrons presentes no grupo cromóforo, neste caso constituído pelo sistema altamente conjugado de duplas ligações presentes na molécula do idantreno na forma oxidada (ZOLLINGER, 1991).

Após redução do grupo quinona da molécula do corante e geração da forma leuco observa-se diminuição destas bandas características até total desaparecimento quando totalmente na forma reduzida e bandas características dos aromáticos em região do ultravioleta em 282nm.

O espectro de UV-VÍS caracteriza-se por uma banda larga de máxima absorção em λ = 652 nm, atribuída aos grupos cromóforos do corante IVO na forma oxidada. Deste modo, os resultados obtidos indicam que o corante VAT investigado no presente trabalho encontra-se na forma oxidada ou uma mistura da forma leuco e forma oxidada.

Para se entender qual a forma preponderante do corante indantreno utilizado como material de partida, investigou-se o efeito de tiossulfato de sódio sobre o corante indantreno verde oliva. Neste estudo, registrou-se espectros de UV-VÍS para solução $5x10^{-3}$ mol L^{-1} do corante em meio de 0,1 mol L^{-1} de tiossulfato de sódio durante 24 horas de reação, os quais são apresentados nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

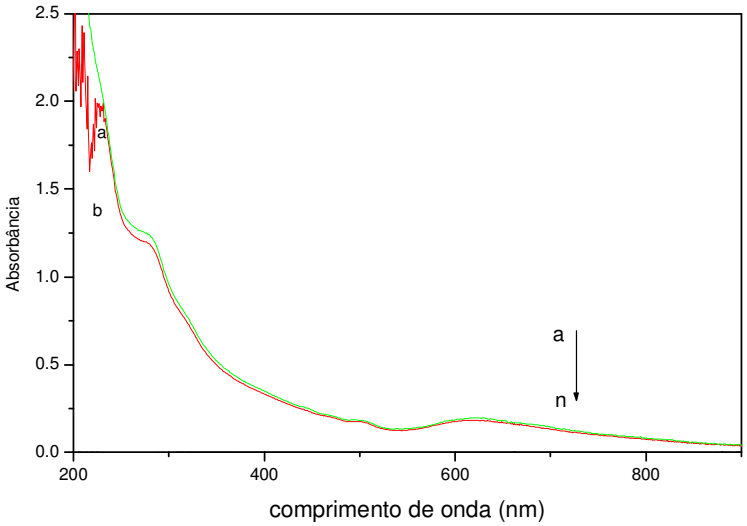

Figura 7. Espectros UV-VÍS da solução 5x 10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva: após 0 minutos de reação com tiossulfato de sódio 0,1 mol L^{-1} (a); após 24 horas de reação com tiossulfato (n).

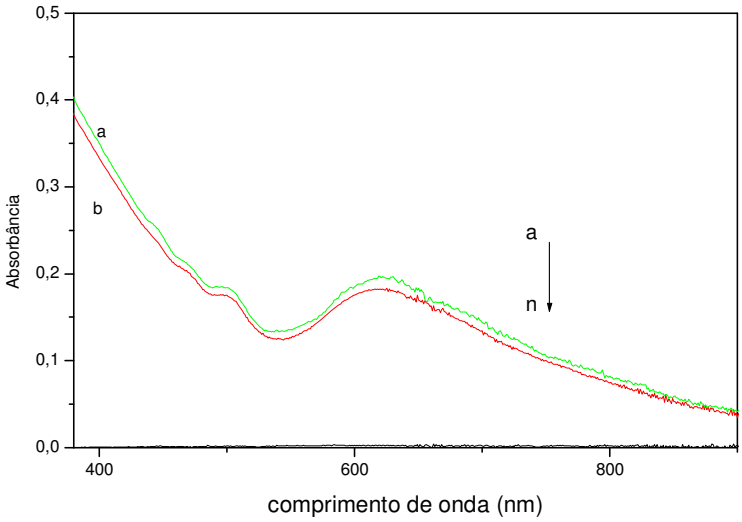

Figura 8. Espectros na região do visível para solução 5x 10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva: após 0 minutos de reação com tiossulfato de sódio 0,1 mol L^{-1} (a); após 24 horas de reação com tiossulfato (n).

Em ambos os espectros observam-se que a absorbância da banda de 652 nm do corante praticamente não sofre variação com o aumento do tempo de reação entre 0 e 24 horas, sugerindo que o corante não é reduzido com o tiossulfato, muito possivelmente por já estar na sua forma reduzida na formulação comercial. Outra evidência muito forte que o corante idantreno está na forma reduzida é a baixa intensidade da banda da absorção no visível em 652nm. O corante na forma oxidada apresenta uma banda de alta intensidade na região do visível devido ao grupo cromóforo, uma vez que são espécies com alta absortividade molar (ROESSLER; CRETTENAND, 2004). Deste modo, os resultados sugerem que o corante comercial utilizado neste trabalho encontra-se na forma reduzida com pequena quantidade da forma oxidada presente como contaminante. Estes resultados podem ser explicados pois a forma reduzida usualmente não é estável. No entanto, o tratamento de efluentes usualmente requer métodos que funcionem para ambas as formas.

Assim, investigou-se a seguir a degradação do corante idantreno verde oliva via oxidação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica sobre sistema de Ti/TiO_2, considerando ambos os comprimentos de onda em 652 nm e 282 nm, representativos do grupo cromóforo (forma oxidada) e da degradação dos grupos aromáticos presente na molécula do corante (na forma leuco ou oxidada), respectivamente.

4.2. Oxidação fotocatalítica do corante indantreno verde oliva

Espectros de UV-VÍS obtidos para o produto da oxidação fotocatalítica de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e pH 4,0 sobre placa de titânio metálico recoberta com dióxido de titânio (Ti/TiO_2), são mostrados na Figura 9. As bandas principais em comprimentos de onda de 282 e 652 nm observadas no espectro original diminuem de intensidade durante o processo. Embora, a intensidade de absorbância na região do visível seja baixa, os espectros evidenciam que há uma rápida descoloração do corante. Estes

resultados evidenciam que ambas as formas do corante leuco e original são influenciadas pela oxidação fotocatalítica.

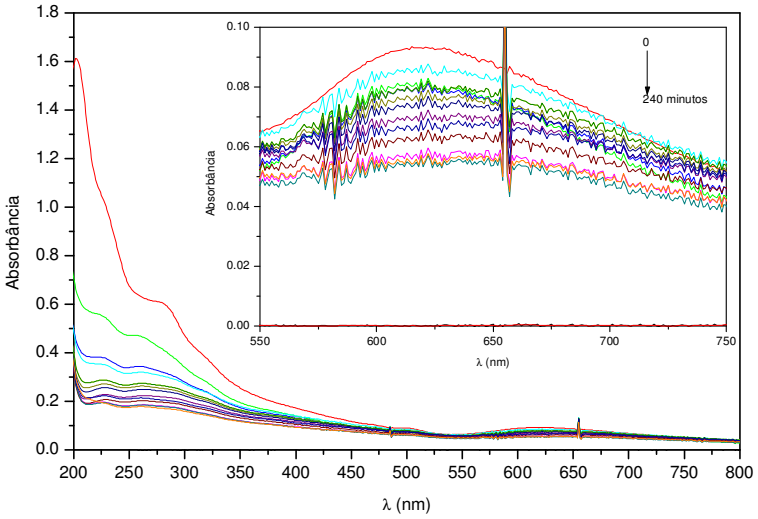

Figura 9. Espectros na região do UV-VIS obtidos durante fotocatálise de $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva em Ti/TiO_2, em sulfato de sódio 0.1 mol L^{-1}, pH 4,0, tempos de irradiação = 0 min à 240 min.

A descoloração do corante idantreno verde oliva por oxidação fotocatalítica em Ti/TiO_2 foi também avaliada, através da equação: % de descoloração = ($A_{inicial}$ – A_{final} / $A_{inicial}$) x 100, acompanhando-se a diminuição de absorbância no comprimento de onda de (λ) de 652 nm. Os resultados são apresentados na Figura 10.

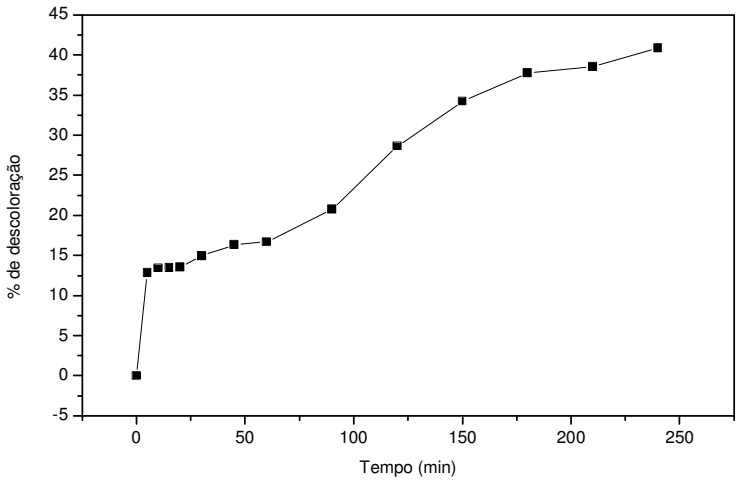

Figura 10. Gráfico de % de descoloração versus tempo de fotocatálise de $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 4,0, λ = 652 nm.

Através do gráfico acima podemos observar que houve diminuição dos valores de % de descoloração em função do tempo de fotocatálise mostrando que o corante sofreu descoloração ao longo da fotocatálise, no entanto há apenas 40% de descoloração do corante após 240 min de irradiação. Estes resultados indicam que o grupo cromóforo presente na forma original do corante é difícil de ser totalmente oxidado.

A Figura 11 mostra os resultados da % de diminuição da absorbância do corante monitorando-se a oxidação fotocalítica no comprimento de onda (λ) de 282 nm.

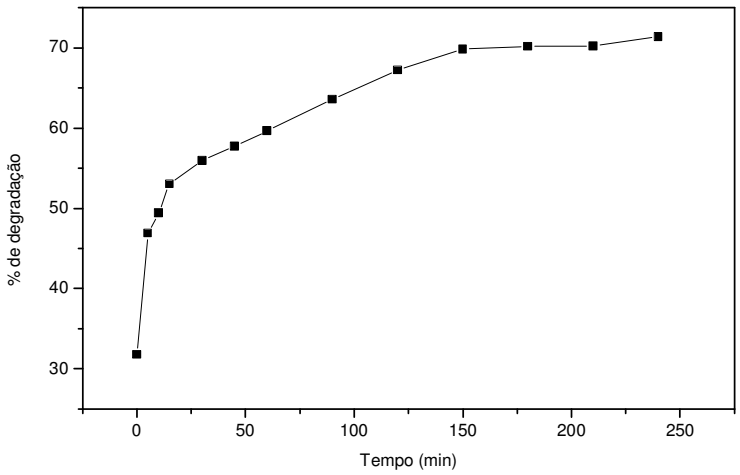

Figura 11. Gráfico de % de degradação versus tempo de fotocatálise de $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 4,0, λ = 282 nm.

A Figura 11 mostra que houve degradação de 71 % em função do tempo de fotocatálise após 240 min de irradiação, mostrando que o corante é oxidado parcialmente ao longo da fotocatálise. Deste modo, investigou-se a seguir a degradação do corante indantreno verde oliva por oxidação fotoeletrocatalítica.

4. 3. Oxidação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva

4. 3. 1. Atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos de Ti/TiO_2

A atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos de Ti/TiO_2 foi avaliada através de estudos registrando-se varreduras lineares de potencial a 10 mV s^{-1}, no intervalo de potenciais de –0,5V a 1V, sob irradiação intermitente de luz UV. Os fotovoltamogramas apresentados na Figura 12 foram obtidos para o filme de Ti/TiO_2 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e NaCl 0,1 mol L^{-1}, na presença de irradiação UV (b e c) e na ausência de luz UV (a). Na Figura 12, observa-se que na ausência de luz a fotocorrente é negligenciável. No entanto obteve-se uma fotocorrente apreciável quando o eletrodo de Ti/TiO_2 é exposto a radiação UV em ambos os eletrólitos.

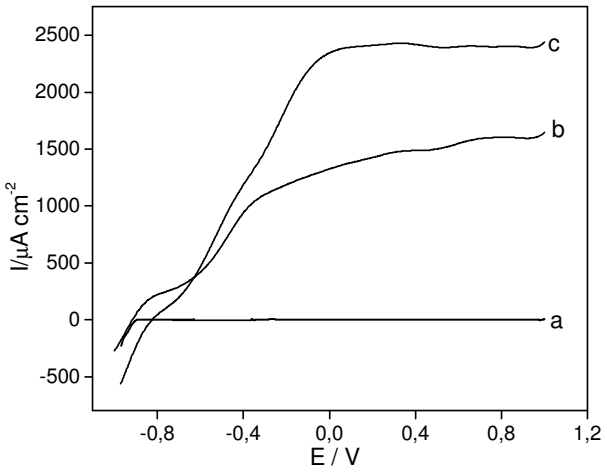

Figura 12. Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodos de Ti/TiO_2 sem irradiação (Curva a), sob irradiação UV em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (Curva b) e em NaCl 0,1 mol L^{-1} (Curva c); ν = 0,01 V s^{-1}.

O aumento na intensidade da fotocorrente em potenciais mais positivos que -600 V como mostrado na Figura 12, pode ser atribuído a contribuição de elétrons na banda de condução e rápida oxidação da água pelas lacunas fotogeradas na superfície do eletrodo com subseqüente geração do radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) e radicais cloro para o eletrólito NaCl ($^{\bullet}Cl$), (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003).

Deste modo, investigou-se a seguir a degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva sobre eletrodos de Ti/TiO_2.

4. 4. Otimização dos parâmetros da fotoeletrocatálise para degradação do corante idantreno verde oliva sobre Ti/TiO_2

4. 4. 1. Influência do pH

Com o intuito de investigar as melhores condições experimentais para a oxidação do corante idantreno verde oliva por fotoeletrocatálise, foi avaliada a influência do pH da solução do corante. A influência do pH foi estudada para soluções de idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ajustado em 5 valores distintos de pH: 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0. A influência do pH

na fotoeletrocatálise do corante foi avaliada através do gráfico % de absorbância em comprimento de onda de 282 nm versus tempo de irradiação do corante, sob eletrodo de Ti/TiO_2 e potencial aplicado de + 1,0 V. Os resultados são apresentados na Figura 13.

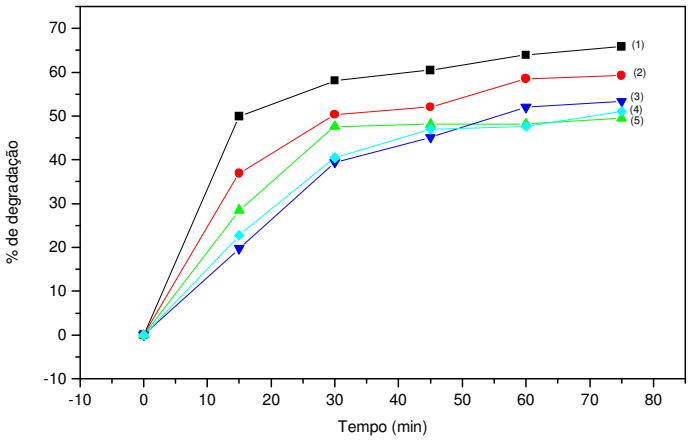

Figura 13. Influência do pH na fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva 5,0 x 10^{-5} mol L-1 em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: (1) pH = 2,0; (2) pH = 4; (5) pH = 6,0; (3) pH = 8,0; (4) pH = 10,0, λ=282 nm.

A análise dos resultados apresentados na Figura 13 indicam que a absorbância do corante sofre uma diminuição maior em valores ácidos de pH. Isto poderia ser explicado pela atração de cargas entre a superfície positiva do TiO_2 (que possui potencial de carga zero ou ponto isoelétrico ao redor de pH 6,8) (SOUTSAS et al., 2010) e o corante. No entanto, o corante não encontra-se na forma ionizada, forma mais provável embora não haja dados sobre seus valores de pka. Em meio ácido a função -N-H está na forma protonada e como conseqüência não haverá interação com o eletrodo de TiO_2.

Outro ponto importante que deve ser ressaltado é que o pH da solução pode influenciar também no potencial de banda plana, "*flat-band*" influenciando a eficiência fotocatalítica da degradação do idantreno.

O potencial de banda plana é definido como o valor de potencial para estabelecer um estado que não ocorra entortamento das bandas (CARNEIRO,

2007). O entortamento das bandas do semicondutor ocorre porque quando o semicondutor está em solução surgi uma diferença de energia entre a superfície e o centro do semicondutor fazendo com que um campo elétrico interno seja gerado fazendo com que as bandas sejam dobradas (para cima com relação ao nível do centro do semicondutor) quando a carga do semicondutor é positiva com relação à solução (CARNEIRO, 2007).

O potencial de '*flat band*" de um semicondutor é função linear do pH, como mostra a equação 11, (Radecka et al., 2008):

$$E_{fb} = E_{fbo} - [RT\ln 10/F] \times pH \qquad (11)$$

na qual R é a constante universal dos gases, F é a constante de Faraday, T é a temperatura e o parâmetro E_{fbo} é o potencial de *flat band* para pH = 0.

A literatura reporta que o aumento do potencial de banda plana faz com a eficiência fotocatalítica seja menor, pois o potencial de banda plana aumenta 59 mV por unidade de pH na direção catódica, diminuindo o poder oxidante das lacunas fotogeradas (PHILIPPIDIS et al., 2009). Portanto a maior eficiência na degradação fotocatalítica do corante idantreno verde oliva como mostra a Figura 13 em pH 2 pode ser explicada pelo efeito do potencial de banda plana do semicondutor utilizado.

O espectros obtidos para o corante em todos os valores de pH investigados apresentaram redução das bandas também na região visível do espectro. A seguir, calculou-se os valores das constantes de velocidade de descoloração do idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} para o estudo de pH do corante realizado por oxidação fotoeletrocatalítica em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em Ti/TiO_2, monitorando-se para isto a redução da absorbância em bandas de 652 nm. Os valores de ln A/Ao versus t, na qual A é a absorbância em um determinado tempo t e Ao a absorbância do corante original apresentou relações lineares, indicando comportamento de processo seguindo pseudo primeira ordem. Os resultados obtidos para as respectivas constantes de velocidade são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoeletrocatalítico de pH do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio de NaCl 0,1 mol L^{-1}, potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm.

pH	K (min^{-1})
2	0,0057
4	0,0049
6	0,0037
8	0,0017
10	0,0016

Como pode ser observado na Tabela 1 também na região visível do espectro observa-se maior valor de constante de velocidade de descoloração da solução, indicando que o cromóforo é mais facilmente degradado em pH 2,0. Assim a degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva foi maior em pH = 2,0, sendo portanto esse valor de pH escolhido nos estudos subseqüentes.

4. 4. 2. Influência da concentração inicial de indantreno verde oliva

A influência da concentração do idantreno verde oliva na degradação fotoeletrocatalítica do corante foi investigada para as concentrações de idantreno: $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, $1x10^{-5}$ mol L^{-1}, em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, sobre eletrodo de Ti/TiO_2, potencial aplicado de + 1,0 V. Alíquotas do corante submetido a fotoeletrocatálise foram tomadas em intervalos de tempo definidos e analisadas no comprimento de onda (λ) de 282 nm por espectrofotometria UV-VÍS, os resultados são apresentados na Figura 14.

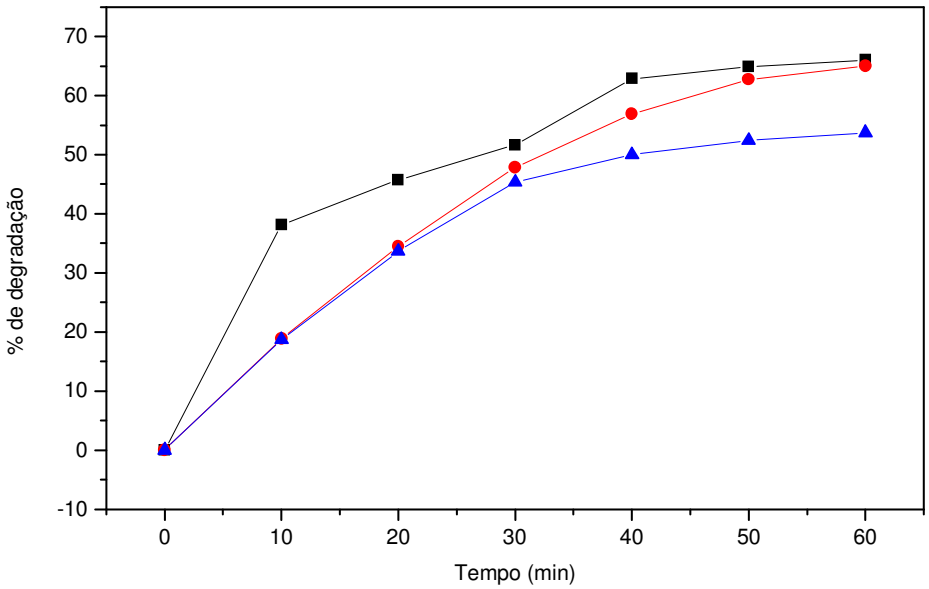

Figura 14. Influência da concentração do corante na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva, em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; pH = 2,0; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ■ $1x10^{-5}$ mol L^{-1}; ♦ $5x10^{-5}$ mol L^{-1}; ▲ $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, λ = 282 nm.

A Figura 14 mostra que em concentrações mais baixas do idantreno a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica do corante é maior. Nas condições experimentais estudas a concentração que apresentou melhores resultados para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva foi de $1x10^{-5}$ mol L^{-1}. A perda de eficiência na oxidação fotoeletrocatalítica com o aumento da concentração do corante pode ser explicada segundo a literatura devido a pouca quantidade de fótons que chega para ativar o TiO_2 devido a falta de permeabilidade da luz na solução colorida diminuindo a produção de radicais hidroxila provenientes da oxidação da água pelas lacunas fotogeradas (KARAOGLU; UGURLU, 2010).

Embora a maior eficiência na oxidação fotoeletrocatalítica do corante foi obtida para $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante devido ao limite de detecção do equipamento utilizado para análise de remoção de carbono orgânico total, optou-se por trabalhar em concentração de 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} para os estudos subseqüentes do

corante idantreno verde oliva. Estes resultados evidenciam que a técnica de fotoeletrocatálise é uma boa opção apenas para soluções diluídas.

Considerando que o monitoramento das bandas de absorção na região do visível também são afetadas durante oxidação fotoeletrocatalítica em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, sobre Ti/TiO_2, os valores de absorbância em comprimento de onda (λ) de 652 nm, foram calculados e colocados em gráfico na forma de $\ln A_t/A_o$ vs t. Os resultados obtidos apresentaram relações lineares e as respectivas constantes de velocidade de descoloração do idantreno verde oliva nas concentrações estudadas do corante são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoeletrocatalítico de concentração do corante Idantreno verde oliva em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm.

Concentração do corante mol L^{-1}	K (min^{-1})
$1x10^{-5}$	0,021
$5x10^{-5}$	0,0055
$1x10^{-4}$	0,0026

A Tabela 2 confirma que a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica do corante é maior em soluções diluídas. Este não é um problema crucial no tratamento de efluentes se considerarmos que este tipo de corante por ser pouco solúvel em meio aquoso quando na forma oxidada, tende a ser menos concentrado que os outros corantes usuais. Além disto, é importante considerar que o método poderia ser coordenado com algum outro método que removesse a coloração ou parcialmente o poluente, e assim poderia ser um bom método para finalização do tratamento.

4. 4. 3. Influência da natureza do eletrólito suporte

Embora as reações fotoeletrocatalíticas redox sobre superfícies semicondutoras apresentem particularidades, de um modo geral, se processam segundo as etapas básicas:

1) Primeiramente ocorre a excitação eletrônica do semicondutor pela luz de energia maior que o "*band gap",* sendo que os elétrons (BV) são fotoexcitados para a banda de condução (BC), gerando os elétrons na banda de condução (e^-_{BC}) e lacunas na banda de valência (h^+_{BV}) como demonstrado na equação 12.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\ (e^-_{BC} + h^+_{BV}) \qquad (12)$$

2) A água dos grupos OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor na presença da lacuna fotogerada dão origem aos radicais hidroxilas altamente oxidantes (equações 13 e 14).

Anodo

$$h^+_{BV} + TiO_2\text{-}H_2O_{ADSORVIDA} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \qquad (13)$$

$$h^+_{BV} + TiO_2\text{-}OH^-_{ADSORVIDA} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \qquad (14)$$

3) No fotoanôdo de Ti/TiO_2 os elétrons gerados são direcionados para o contra eletrodo onde se processa a redução da água (equação 15).

Catodo

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (15)$$

4) A matéria orgânica pode ser degradada diretamente na superfície do semicondutor pela lacuna fotogerada, ou através do radical hidroxila, podendo ocorrer a mineralização completa das espécies orgânicas (equações 16 e 17).

$$h^+_{BV} + \text{Matéria orgânica} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (16)$$

$${}^{\bullet}OH + \text{Matéria orgânica} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (17)$$

5) E finalmente a dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semicondutor.

Este procedimento seria esperado em processo fotoeletrocatalítico convencional contendo sulfato como eletrólito de suporte. No entanto, para os experimentos de fotoeletrocatálise conduzidos em meio de íons cloreto é possível supor que íons Cl^- adsorvidos na superfície do eletrodo de Ti/TiO_2 pode levar à geração fotoeletrocatalítica de radicais cloro que poderiam ser recombinados à cloro ativo segundo a equação 18.

$$TiO_2 - h^+_{vb} + Cl^-_{ads} \rightarrow TiO_2 - Cl^{\bullet}_{ads} \rightarrow 2Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2\ (sol) \qquad (18)$$

Paralelamente, a reação de radicais hidroxila na presença de Cl^- poderiam levar à formação de radicais $Cl^{\bullet}$ ou $Cl_2^{\bullet -}$ segundo a equação 19:

$$HO\bullet + Cl^- \Leftrightarrow HOCl\bullet \overset{H^+(-H_2O)}{\Leftrightarrow} Cl\bullet \overset{Cl\bullet}{\Leftrightarrow} Cl_2\bullet^- \qquad (19)$$

Considerando que radicais cloro (E°=2,55V) são agentes oxidantes mais eficientes que cloro ativo (E°=1,36V) a degradação fotoeletrocatalítica do corante seria facilitada em meio de cloreto levando à total descoloração da solução do corante. A ausência de eletrólito pode impedir a formação do gradiente de potencial na interface eletrodo/solução, diminuindo o fluxo de lacunas para a superfície.

Deste modo, investigou-se a seguir a influência do tipo de eletrólito suporte na degradação fotoeletrocatalítica de $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante IVO. Para isto testou-se a oxidação eletrocatalítica de soluções do corante em NaCl 0,1 mol L^{-1}, Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e $NaNO_3$ 0,1 mol L^{-1} como eletrólitos de suporte pH 2,0 sobre eletrodo de Ti/TiO_2, potencial aplicado de + 1,0 V e irradiação UV.

A influência da natureza do eletrólito suporte na degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno foi avaliada por análises espectrofotométricas UV-VÍS monitorando-se as bandas de absorbância em comprimento de onda de 282 nm. Alíquotas do corante submetido a fotoeletrocatálise foram removidas em intervalos de tempo definidos e os resultados são apresentados na Figura 15.

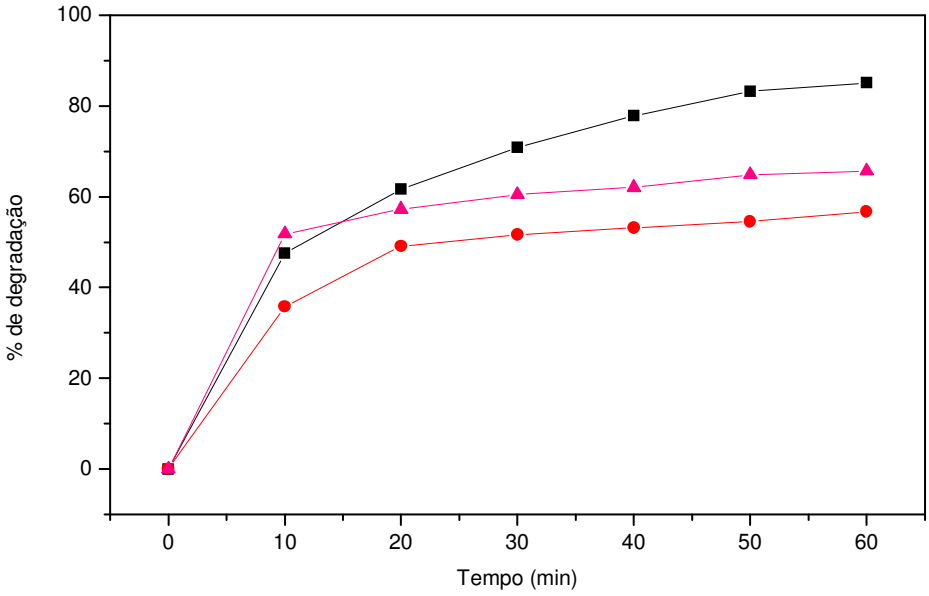

Figura 15. Influência da natureza do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1}; pH = 2,0; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ■ NaCl 0,1 mol L-1; ▲ Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; • $NaNO_3$ 0,1 mol L^{-1}, λ = 282 nm.

A Figura 15 mostra que a oxidação fotoeletrocatalítica do idantreno foi mais eficiente com NaCl como eletrólito suporte, pois promove 85% de degradação após 60 min de tratamento. Isso pode ser explicado devido a absorção dos íons cloreto na superfície do TiO_2 e formação de radical oxidante cloro ($Cl^{\cdot}$), conforme mostrado previamente.

Em contrapartida com o sulfato de sódio como eletrólito suporte a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica foi menor, levando a 60% de descoloração. Isso pode ser explicado se considerarmos que em meio de sulfato existe a possibilidade de reações paralelas levando ao consumo de radicais hidroxila da solução, equação 20, pela reação com o ânion sulfato (HABIBI; TELEBIAN; CHOI, 2006).

$$SO_4^{2-} + OH^{\bullet} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + OH^- \quad (20)$$

Com nitrato de sódio como eletrólito suporte a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica promove apenas 50% de degradação. É conhecido da literatura (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003) que a absorção da luz por nitrato pode ocorrer e deve haver competição entre a degradação do idantreno e a redução do nitrato a radical nitrito em solução, equação 21, levando a diminuição da eficiência fotônica.

$$NO_3^- + H_2O + hv \rightarrow NO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} + OH^- \quad (21)$$

Portanto nas condições experimentais estudas o eletrólito de suporte que apresentou melhor eficiência para a degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva foi o NaCl e por essa razão esse eletrólito foi usado nos estudos posteriores para degradação de idantreno.

No entanto, considerando que pode haver subprodutos na presença de cloro ativo e que a fotoeletrocatálise para remoção do corante em meio de cloreto pode levar à formação de organoclorados, estes resultados devem ser tratados com parcimônia. Entretanto, resultados prévios (OLIVEIRA; NERY; LONGO, 2010), tem demonstrado que a cloração fotoeletrocatalítica tem levado à formação de subprodutos negligenciáveis, por ser mais efetivo que a cloração convencional. Ainda considerando que em muitos tratamentos de água potável há o processo de desinfecção baseado na cloração química convencional, e a difícil degradação do corante idantreno verde oliva optou-se a seguir para estudar a degradação do corante em meio de cloreto.

O estudo da influência do eletrólito de suporte sobre a descoloração da solução foi monitorado acompanhando-se a remoção das bandas em λ = 652 nm durante a oxidação fotoeletrocatalítica de $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de 0,1 mol L^{-1} de nitrato, cloreto ou sulfato em pH = 2,0, sob potencial aplicado de 1,0 V usando eletrodo de Ti/TiO_2 irradiado por luz UV. Observou-se que em todos os eletrólitos as bandas na região do visível diminuem em função do tempo de fotoeletrocatálise.

Para determinação da cinética e da constante de velocidade de descoloração do corante os dados foram analisados segundo o gráfico de $\ln[A_t/A_0]$ vs tempo de tratamento. Para o corante a relação $\ln[A_t/A_0]$ vs tempo foi linear, respectivamente para os eletrólitos NaCl, Na_2SO_4 ou $NaNO_3$. A interpretação destes resultados indicam que a degradação segue cinética de pseudo primeira ordem em tempos curtos.

As constantes de velocidades de degradação durante fotoeletrocatálise foram calculadas para o corante nos três eletrólitos de suporte, e são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Efeito do eletrólito de suporte sobre as constantes de descoloração K (min^{-1}) na fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 2,0, sob potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm.

Eletrólito suporte	K (min^{-1})
NaCl	0,019
Na_2SO_4	0,0045
$NaNO_3$	0,0035

Como pode ser observado na Tabela 3 a degradação em meio de cloreto é significantemente mais rápida do que o tratamento realizado em sulfato ou nitrato. Estes resultados estão em concordância com a maior fotocorrente observada em meio de cloreto do que sulfato, como apresentado na Figura 12. Estes resultados sugerem que o radical cloro está agindo preferencialmente na degradação do corante em meio de cloreto como observado previamente para corantes reativos (CARNEIRO et al., 2004). Estudos tem demonstrado que a competição entre a adsorção de íons OH^- e Cl^- na superfície do semicondutor, é preponderante para espécies Cl^- em meio ácido (pH entre 1,0 e 4,5). Logo, o processo fotoeletrocatalítico favorece a formação de radicais $Cl^{\bullet}$ e $Cl_2^{\bullet}$ (CARNEIRO et al., 2004; HEPEL; LUO, 2001), que também são poderosos oxidantes para corantes do tipo VAT.

4. 4. 4. Influência da concentração do eletrólito suporte

A influência da concentração do eletrólito suporte na degradação fotoeletrocatalítica do corante $5x10^{-5}$ mol L^{-1} foi investigada empregando-se NaCl: 0,01 mol L^{-1}, 0,05 mol L^{-1}, 0,1 mol L^{-1} e 0,2 mol L^{-1} sobre eletrodo de Ti/TiO_2, sob potencial de + 1,0 V, ajustando o pH a 2,0. Estes estudos foram conduzidos analisando-se alíquotas do corante removidos em tempos definidos da fotoeletrocatálise por espectrofotometria na região do UV-VIS e monitorando-se a absorbância no comprimento de onda (λ) de 282 nm. Os resultados são apresentados na Figura 16.

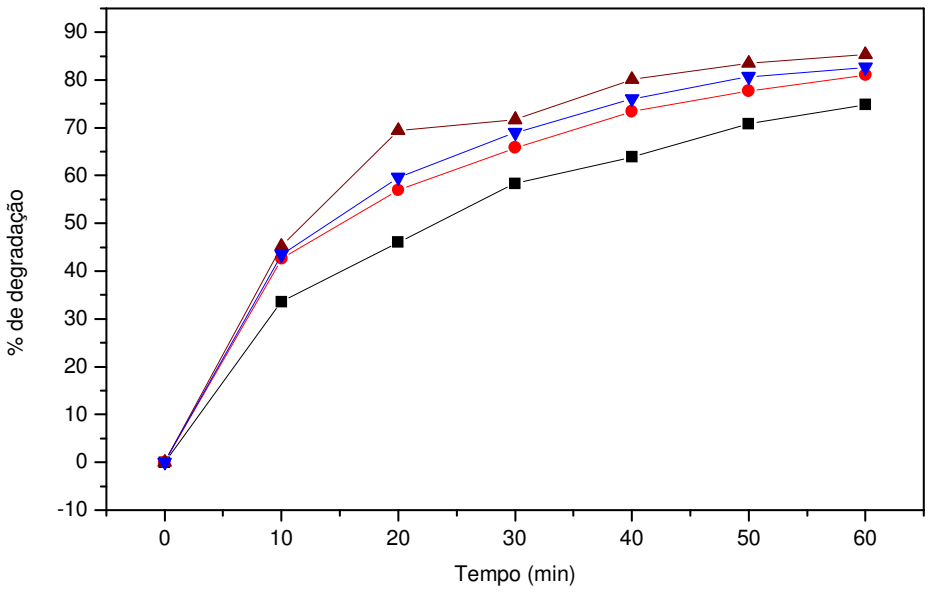

Figura 16. Influência da concentração do eletrólito suporte na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} ; pH = 2,0; E = 1,0 V; sobre eletrodo de Ti/TiO_2; concentrações de NaCl de: ▲ 0,1 mol L^{-1}; ▼ 0,2 mol L^{-1}; ● 0,05 mol L^{-1}; ■ 0,01 mol L^{-1}, λ = 282 nm.

Os resultados apresentados na Figura 16 mostram que com o aumento da concentração de NaCl há um concomitante aumento na eficiência de degradação do corante. Isso pode ser explicado devido à alteração na espessura da dupla camada elétrica, para concentrações muito altas de eletrólito suporte, pois com concentrações muito altas de eletrólito a camada difusa desaparece aumentando

o transporte de cargas neste caso as lacunas para a superfície do TiO_2 e como resultado ocorre aumento da velocidade de degradação do corante, (BRETT; BRETT, 2001; BURGUEIRA, 2009).

Portanto nas condições experimentais estudadas como mostra a Figura 17 a concentração NaCl que apresentou melhores resultados para a degradação fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva foi de 0,1 mol L^{-1}. Como consequência essa concentração de eletrólito suporte foi definida como a melhor condição a ser adotada nos estudos posteriores.

Do mesmo modo, a influência do eletrólito na descoloração da solução foi também investigada monitorando-se a diminuição da absorbância no comprimento de onda (λ) = 652 nm. A concomitante diminuição das bandas em função do tempo segue uma cinética de pseudo primeira ordem, como observado previamente e as respectivas constantes de velocidade de descoloração do corante nos diferentes valores de concentração de NaCl empregado como eletrólito suporte são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo da concentração do eletrólito suporte (NaCl) empregado na fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 2,0, potencial aplicado de 1,0 V, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm.

Concentração de NaCl mol L^{-1}	K (min^{-1})
0,01	0,011
0,05	0,014
0,1	0,016
0,2	0,013

Como pode ser observado na Tabela 4 o maior valor de constante de velocidade foi obtido para a concentração 0,1 mol L^{-1} do eletrólito suporte mostrando que nessa concentração a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica do corante é maior.

4. 4. 5. Influência do potencial aplicado

A influência do potencial aplicado na degradação fotoeletrocatalítica do idantreno, foi investigada para experimentos realizados em solução $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0. Amostras do corante foram submetidas à fotoeletrocatálise sob valores de potenciais escolhidos entre –0,2 a 1,5 V. A influência do potencial aplicado foi avaliada monitorando-se o desaparecimento da banda de absorção em comprimento de onda (λ) de 282 nm através da técnica de espectrofotometria UV-VIS. Os resultados são reportados na Figura 17.

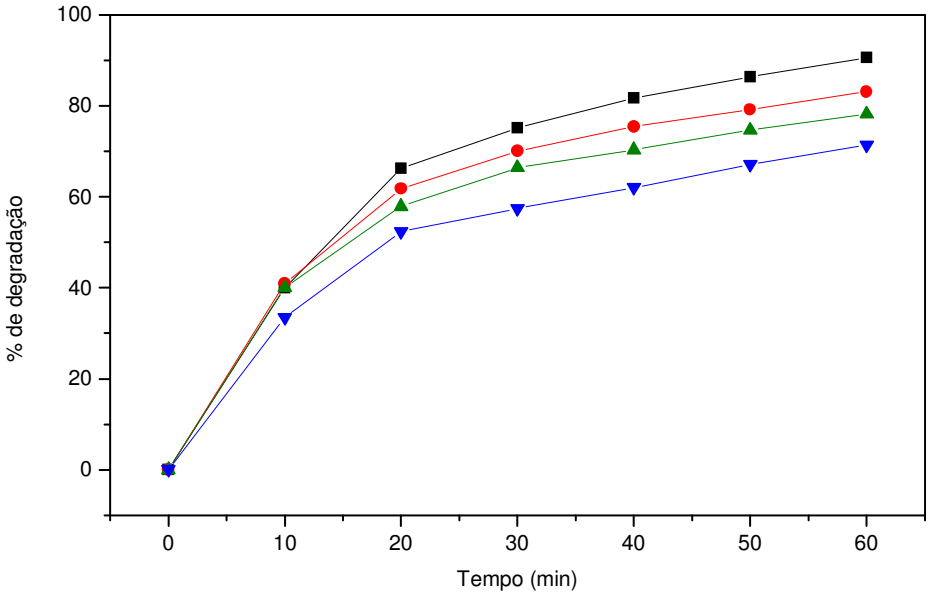

Figura 17. Influência do potencial aplicado na fotoeletrocatálise do idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio NaCl 0,1 mol L^{-1}; pH = 2,0; sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ■ 1,5 V; •1,0 V; ▲ 0,5 V; ▼-0,2 V; λ = 282 nm, λ = 282 nm.

Em todos os valores de potencial utilizado verifica-se uma diminuição das bandas de absorção do corante com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise, pois todos os potenciais escolhidos estão acima do potencial de banda plana do fotoanodo Ti/TiO_2 que nas condições experimentais do sistema encontra-se ao redor de -0.54 V vs Ag/AgCl. No entanto, estes valores são mais expressivos em

potenciais mais positivos onde observa-se maior eficiência na separação de cargas durante o processo de oxidação fotoeletrocatalítica.

O aumento da eficiência na degradação fotoeletrocatalítica do corante com aumento do potencial aplicado como mostra a Figura 17 pode ser explicado novamente devido ao entortamento das bandas do semicondutor, no qual somente potenciais maiores que o potencial da banda plana do semicondutor, permitirá a separação dos elétrons e das lacunas fotogeradas (DING et al., 2010). Adicionalmente, o potencial aplicado atuará como uma força externa para remover elétrons excitados e direcioná-los em um circuito externo para o eletrodo auxiliar consequentemente inibindo a recombinação do par elétron/lacuna. (PALMISANO et al., 2009).

Analisando-se o efeito do potencial aplicado no tratamento fotoeletrocatalítico do corante idantreno verde oliva, observa-se que a máxima degradação nas condições experimentais estudadas foi de 1,5 V, e portando esse valor de potencial foi usado para os estudos posteriores do corante.

Do mesmo modo, a influência do potencial na velocidade de descoloração do corante por fotoeletrocatálise foi investigado monitorando-se a supressão das bandas de absorção em comprimentos de onda (λ) de 652 nm. Das relações lineares de $\ln[At/A_o]$ vs t obtidas para cada valor de potencial aplicado, calculou-se as constantes de velocidade de descoloração do corante. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo do potencial aplicado no eletrodo de Ti/TiO_2 para a fotoeletrocatálise do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio de NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, eletrodo de Ti/TiO_2, λ = 652 nm.

Potencial (V)	K (min^{-1})
1,5	0,023
1,0	0,016
0,5	0,012
-0,2	0,0057

Como pode ser observado na Tabela 5, o máximo valor de constante de velocidade foi obtido quando o potencial de 1,5 V foi aplicado no fotoanôdo.

Dentro deste contexto, a seguir investigou-se a real contribuição do potencial aplicado ao sistema comparando-se a eficiência na degradação do corante idantreno verde oliva por fotólise, fotocatálise e fotoeltrocatálise.

4. 5. Comparação da eficiência dos processos de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise na degradação do corante idantreno verde oliva

A eficiência do processo fotoeletrocatalítico (fotocalisador + irradiação UV + potencial aplicado) foi comparada às técnicas de fotocatálise (fotocalisador + irradiação UV) e fotólise (irradiação UV). Para isto, a degradação de 5,0 10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno foi avaliada em NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0 sob potencial de +1.5V e irradiação UV.

Os resultados obtidos para degradação do corante via redução da banda em 282 nm são mostrados na Figura 18 para os três processos fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise.

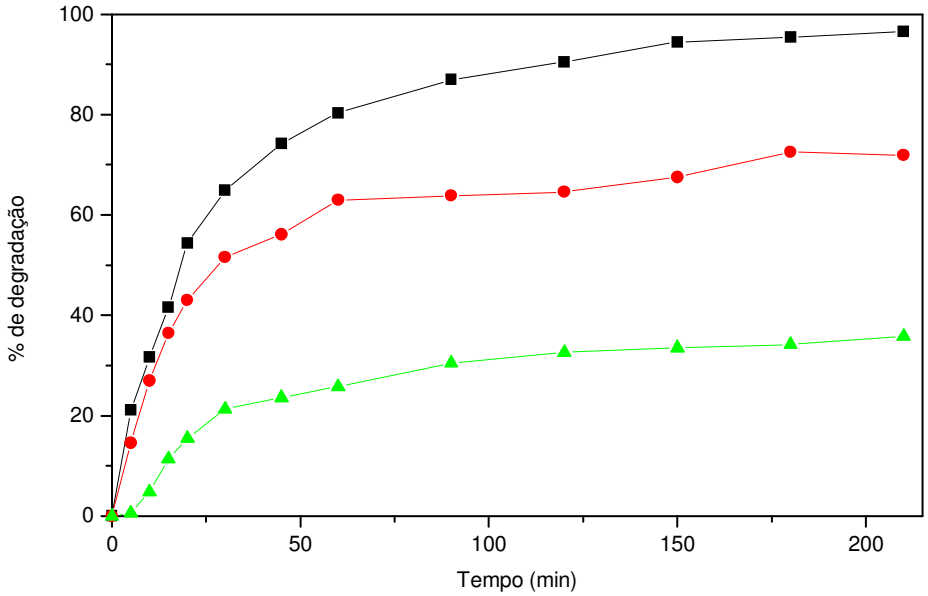

Figura 18. Degradação do idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio NaCl 0,1 mol L^{-1}; pH = 2,0 em função do tempo de tratamento sobre eletrodo de Ti/TiO_2: ▲ Fotólise; ● Fotocatálise do corante ; ■ Fotoeletrocatálise do corante; potencial aplicado de 1,5 V.

A comparação entre as curvas indicam que a eficiência do processo fotoeletrocatalítico usando eletrodos de Ti/TiO_2 + irradiação UV e potencial aplicado de 1,5 V é maior que os processos de fotólise (na qual se tem apenas luz UV) e fotocatálise (na qual se tem o eletrodo de Ti/TiO_2 e irradiação UV). Os valores de máxima degradação são 20%, 65% e 97%, respectivamente para fotólise, fotocatálise fotoeletrocatálise após 4 horas de tratamento.

A degradação do corante pelo processo de fotocatálise apresenta resultados melhores que o processo fotolítico, porém ainda muito inferiores aos encontrados para a fotoeletrocatálise, indicando que a combinação de luz UV com semicondutor TiO_2 e polarização do eletrodo com potencial positivo, aumenta efetivamente o processo, diminuindo a recombinação do par elétron/lacuna usualmente presente nos processos fotocatalíticos.

Embora a análise espectrofotométrica permitisse avaliar a eficiência dos processos de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise no processo de degradação

do corante idantreno verde oliva, a degradação do mesmo foi ainda monitorada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos.

4.6. Otimização dos parâmetros cromatográficos

As melhores condições experimentais para a separação e identificação dos componentes presentes na formulação comercial do corante idantreno verde oliva foi otimizada investigando diferentes combinações da fase móvel, temperatura do forno e vazão. As melhores condições para identificação do corante indantreno verde oliva por CLAE-DAD foram: temperatura do forno de 40 ^{o}C, vazão de 1,0 mL min^{-1}, fase estacionária utilizada foi C-18 e fase móvel 100% de acetonitrila. A Figura 19 apresenta um típico cromatograma obtido para 1x10^{-3} mol L^{-1} do corante.

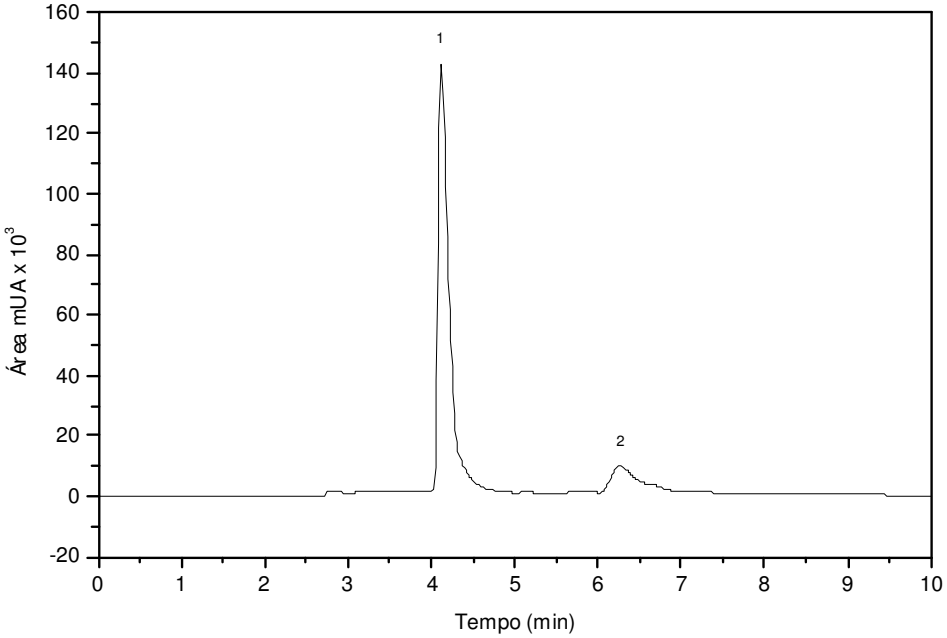

Figura 19. Curva cromatográfica de CLAE/DAD para soluções 1x10^{-3} mol L^{-1} do corante idantreno verde oliva registrado nas seguintes condições: fase móvel = acetonitrila 100%, T = 40 ^{o}C, vazão = 1,0 mL min^{-1}, detecção em λ = 282 nm.

O cromatograma obtido apresenta dois picos distintos com tempos de retenção de 4,2 e 6,2 minutos. O pico com tempo de retenção de 4,2 minutos, obtido em comprimento de onda (λ) de 282 nm foi atribuído ao corante idantreno verde oliva na sua forma reduzida (forma leuco) e o pico 2 foi atribuído ao corante na sua forma oxidada. Entretando a comprovação da identidade do pico 1 foi obtida por comparação entre o espectro obtido para a fração contendo o pico 1 por cromatografia CLAE-DAD em comprimento de onda de (λ) de 282 nm com o espectro da solução do corante obtido por espectrofotometria UV-VÍS, Figura 20.

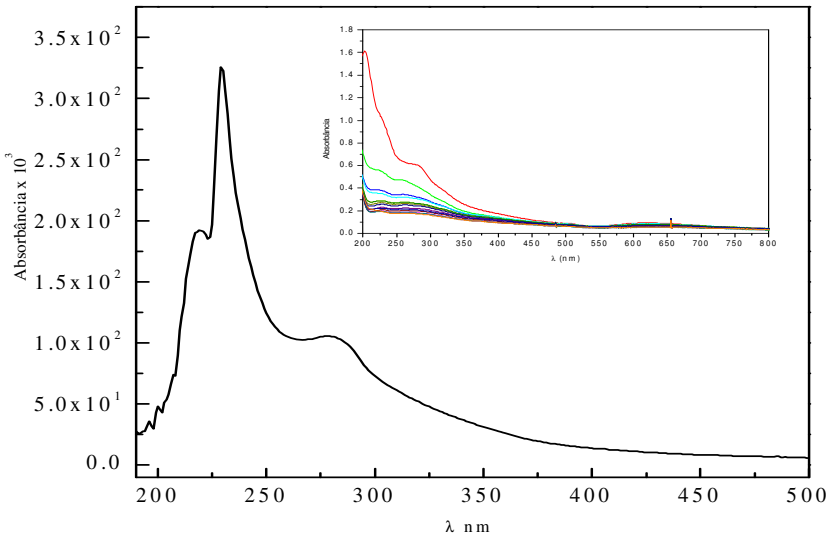

Figura 20. Espectro de absorção do corante idantreno verde oliva obtido para a fração contendo o pico 1 do cromatograma da Figura 19 por CLAE-DAD nas seguintes condições: 1x 10^{-3} mol L^{-1} de corante, fase móvel de acetonitrila 100%, T da coluna de C_{18} de 40 °C, vazão de 1,0 mL min^{-1}, λ = 282 nm.

A Figura 20 mostra que o espectro obtido pela técnica CLAE-DAD para a fração contendo o pico 1 do cromatograma apresenta duas bandas de absorção em comprimentos de onda de 229 e 282 nm. Entretanto a banda de 282 nm aparece tanto no espectro obtido por CLAE-DAD como nos espectros obtidos através do espectrofotômetro, representados no canto superior direito da Figura 20.

Adicionalmente o espectro obtido para o pico 1 por cromatografia apresenta perfil muito semelhante ao dos espectros obtidos por espectrofotometria UV-VÍS da solução do corante idantreno, devido a semelhança entre os espectros portanto foi possível comprovar que o pico 1 do cromatograma da Figura 19 realmente é do corante idantreno verde oliva na sua forma reduzida.

Já para identificação do pico 2 do cromatograma da Figura 19 foi obtido o seu espectro por CLAE-DAD e mostrado na Figura 23.

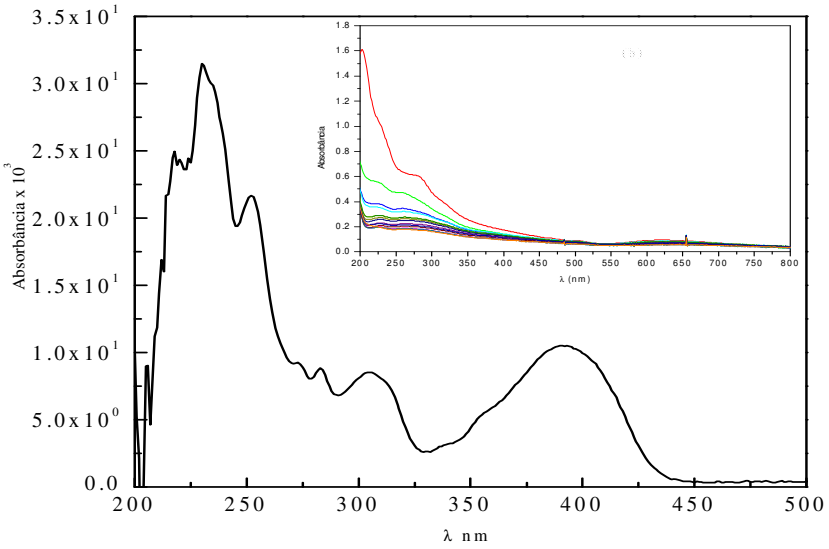

Figura 21. Espectro de absorção do corante idantreno verde oliva obtido para a fração contendo o pico 2 do cromatograma da Figura 19 por CLAE-DAD nas seguintes condições: 1x 10^{-3} mol L^{-1} de corante, fase móvel de acetonitrila 100% ,T da coluna de C_{18} de 40 ^{o}C, vazão de 1,0 mL min^{-1}, λ = 282 nm.

A Figura 21 mostra que o espectro obtidos por CLAE-DAD apresenta cinco bandas de absorção em comprimentos de onda de 230, 252, 282, 305 e 391 nm, porém essas bandas apresentam perfil muito diferente das bandas de absorção presentes nos espectros obtidos por espectrofotometria UV-VÍS para a solução 5x10^{-5} mol L^{-1} do corante idantreno, representados no canto superior direito da Figura 21. Entretanto o espectro obtido por CLAE-DAD mostra uma banda na região de aproximadamente 400 nm (visível) que prova que o pico 2 do

cromatograma da Figura 19 é do corante idantreno verde oliva na sua forma oxidada.

4. 7. Análise cromatográfica do produto da degradação do corante idantreno verde oliva por fotocatálise e fotoeletrocatálise.

Utilizando-se as melhores condições cromatográficas a eficiência da degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica do corante idantreno verde oliva foi avaliada monitorando-se a diminuição da área do pico do corante na forma reduzida (pico 1), Figura 19.

Através das medidas das áreas obtidas para o pico do corante em comprimentos de onda (λ) de 282 nm a degradação do corante foi avaliada (Figura 22).

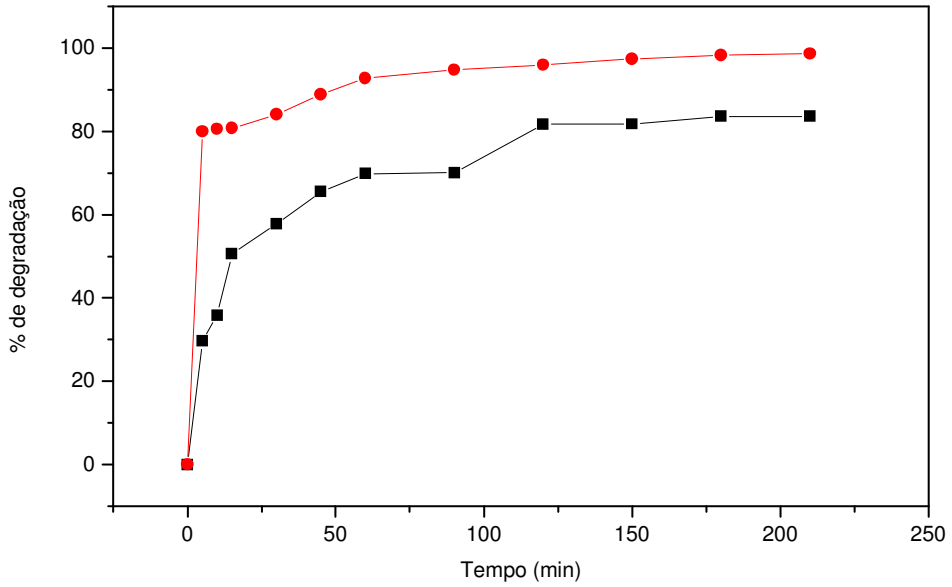

Figura 22. Análise da degradação do corante idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} por CLAE-DAD: fase móvel, 100% de ACN, vazão de 1,0 mL min^{-1}, λ = 282 nm para: ■ oxidações fotocatalíticas do corante $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0 sob eletrodo de Ti/TiO_2; ● oxidação fotoeletrocatalítica do corante, potencial aplicado de 1,5 V.

A Figura 22 mostra que em ambos os processos estudados a área do pico do corante sofreu diminuição sucessiva com o aumento do tempo de irradiação, porém o processo fotoeletrocatalítico apresentou melhores resultados para a degradação do corante. A Figura 22 mostra que após 210 minutos de fotoeletrocatálise obteve-se 98,7 de remoção do corante. Esse resultado indica que o processo fotoeletrocatalítico foi bastante eficiente para degradar o idantreno verde oliva podendo ser uma excelente alternativa para o tratamento desse tipo de corante.

4. 8. Remoção de Carbono orgânico Total

A técnica de remoção de carbono orgânico total é muito importante para monitorar matéria orgânica e é também empregada para avaliar a eficiência de métodos de degradação de compostos orgânicos tóxicos, bem como o de tratamento de efluentes industriais.

Assim sendo para eficiência da fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise na degradação do corante idantreno verde oliva foram avaliadas pela medida de decaimento da concentração de carbono orgânico total (COT).

As análises foram realizadas após a retirada de alíquotas durante em tempos definidos de fotólise, fotocatálise e a fotoeletrocatálise do corante. Os resultados da análise de COT são mostrados na Figura 23.

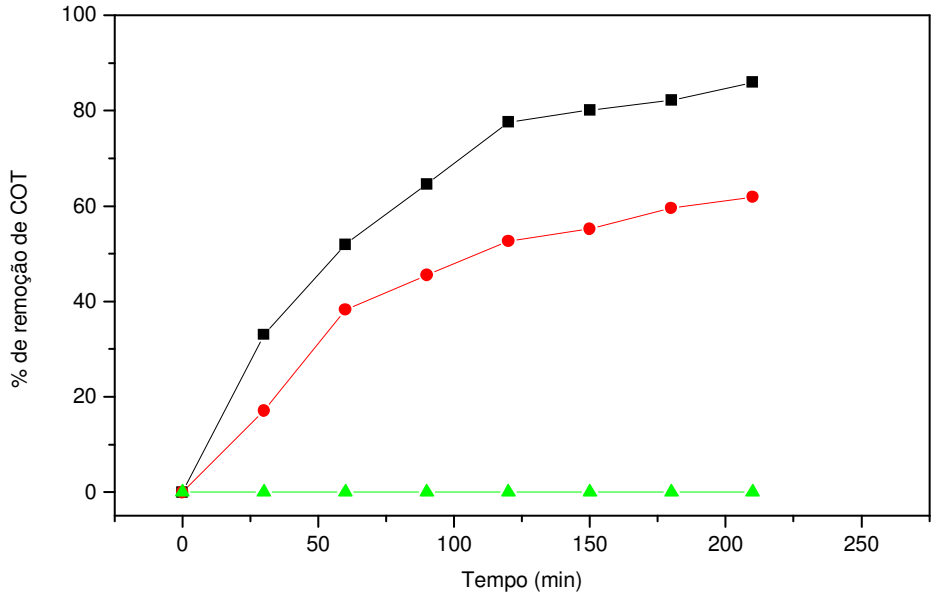

Figura 23. Gráfico de remoção de Carbono Orgânico Total em função do tempo de irradiação do Idantreno verde oliva $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0; eletrodo de Ti/TiO_2: ▲ Fotólise ● Fotocatálise do corante ■ Fotoeletrocatálise do corante, potencial aplicado de 1,5 V.

A Figura 23 mostra que o corante não sofreu mineralição por fotólise e esse resultado mostra portanto que a molécula não é susptível a degradação pela luz UV. A fotocatálise apresentou eficiência maior que a fotólise na degradação do corante, pois com 210 minutos de irradiação fotocatalítica 60 % do corante foi mineralizado, porém esse resultado quando comparado com o processo fotoeletrocatalítico, com aplicação de potencial de 1,5 V a degradação do idantreno se mostrou mais eficiente pois com 210 minutos de irradiação da solução corante por esse processo obteve-se 86 % de mineralização.

4.9. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ÁCIDO VERMELHO 8

4. 9. 1. PROCESSO FOTOLíTICO

O processo de fotólise é conhecido desde o início do século passado e têm sido bastante usado em tratamentos de desinfecção de água, devido ao custo o

processo tem ganhado popularidade, tornando-se competitivo economicamente, se comparado à cloração.

A desinfecção com UV é mais efetivamente usada para água de baixa turbidez e cor devido à necessidade da penetração da luz no meio reacional, sendo portanto a qualidade da água a ser tratada um importante fator na utilização deste processo (TIBURTIUS; PERALTA, 2004).

Ao contrário dos outros desinfetantes, que tem ação química, a radiação ultravioleta atua fisicamente, atingindo principalmente os ácidos nucléicos dos microorganismos, promovendo reações fotoquímicas, que inativam os vírus e bactérias (CHEN et al., 2007). Para isto, o uso de radiação UV é frequentemente utilizada na literatura nos processos de desinfecção e representa a exposição, na faixa germicida.

Nesta parte do trabalho testou-se o sistema de irradiação com lâmpadas germicidas de baixo custo no estudo da degradação de corantes sintéticos usados na indústria têxtil. Corantes usualmente são sintetizados para serem resistentes ao desbotamento pela luz, inclusive irradiação UV, critério este que prediz a qualidade de um determinado corante. Em adição, pode ser importante para conhecer a degradação do corante em ambientes aquáticos ou para desenvolver métodos de tratamento mais baratos para tratamento de efluentes contendo baixa concentração destes poluentes.

Uma reação fotoquímica é iniciada pela absorção de radiação eletromagnética. Neste caso, uma das condições para que a reação fotoquímica promova degradação no corante é que a mesma deve absorver a radiação emitida por uma fonte. Neste trabalho esta fonte foi uma fonte de luz germicida, com radiação ultravioleta, capaz de modificar ligações químicas e promover a degradação da molécula.

Dentro deste contexto, investigou-se nesta etapa do trabalho o efeito da irradiação de solução contendo corante vermelho ácido com duas lâmpada de 4 W com uma irradiância de 0,037 mWm^{-2} para comprimento de onda (λ) de 273 nm. As lâmpadas germicidas foram posicionadas utilizando o reator fotoquímico distinto mostrado na Figuras 5 da parte experimental desta tese, o tempo de

exposição à irradiação UV foi de 0 à 60 min e a degradação do corante foi acompanhada pelas técnicas de espectrofotometria UV-VÍS, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-DAD) e remoção de carbono orgânico total.

A Figura 24 mostra as modificações no espectro de absorção de irradiação UV do corante ácido vermelho 8, $1x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio aquoso, sob irradiação UV durante 1 hora.

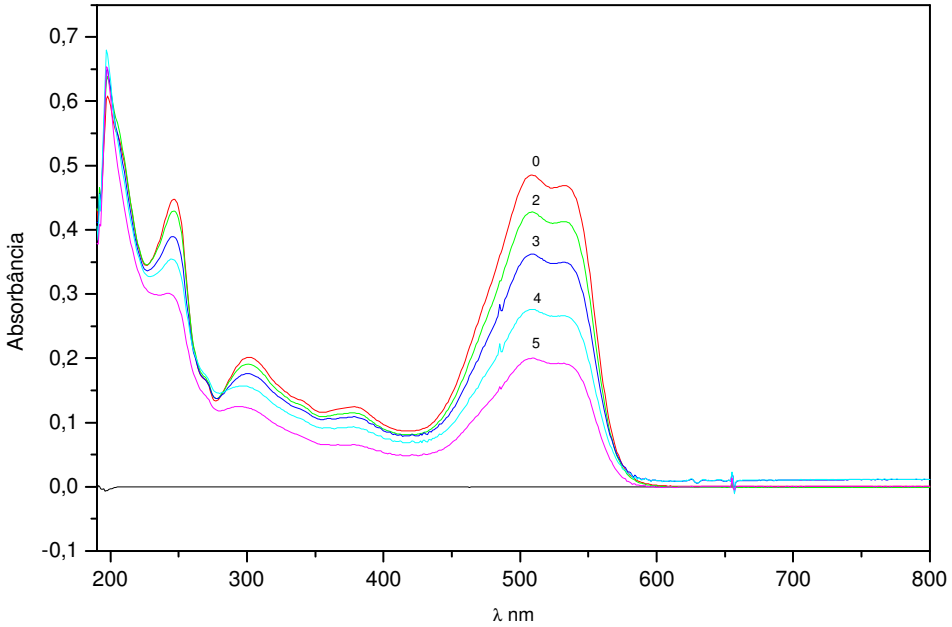

Figura 24. Degradação fotolítica de solução $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em meio aquoso, sob irradiação UV com lâmpada germicida de 4 W em tempos de irraduação de: (0) 0 nim, (2) 10 min, (3) 25 min, (4) 40 min, (5) 60 min.

Os resultados obtidos indicam que o corante original apresenta bandas características de máxima absorção atribuídas ao grupo azo em comprimento de onda 535 nm, 507 nm, 380 nm e 303 nm. As bandas em 248 nm e 217 nm são atribuídas aos outros aromáticos presentes na molécula. Os respectivos espectros obtidos após fotólise do corante mostram que os picos correspondentes ao grupo azo diminuem de intensidade de modo concomitante ao tempo de exposição à luz, indicando que o grupo cromóforo do corante pode estar sofrendo modificações

importantes na molécula levando à descoloração da solução. Os dados obtidos de máxima absorbância no comprimento de onda de 507 nm foram colocados em gráfico, e apresentados na Figura 25.

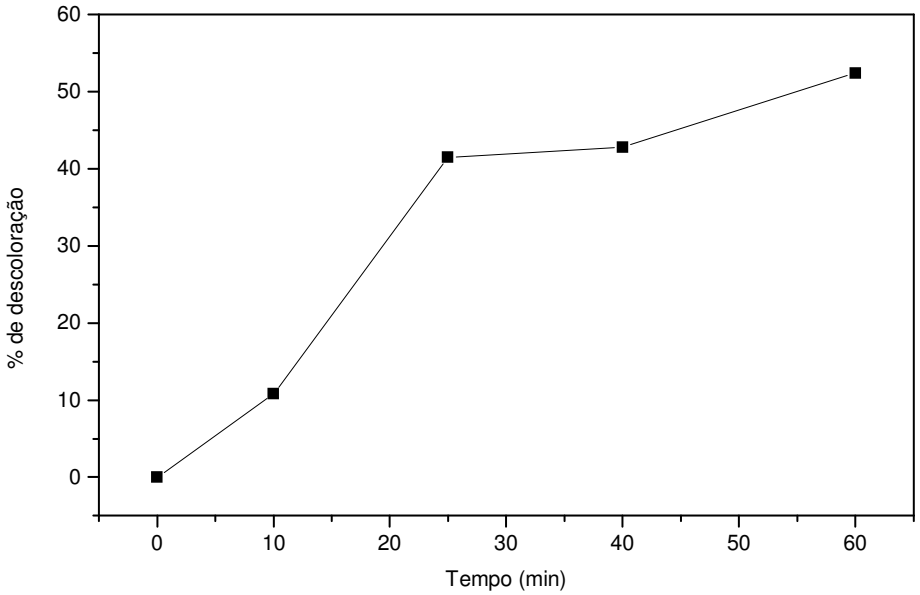

Figura 25. Efeito da fotólise na banda de absorção na região visível (λ = 507 nm) de $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} irradiado com duas lâmpadas de 4 W.

De acordo com as Figuras 24 e 25, observa-se que a luz germicida com irradiação na região do UV é capaz de promover ao redor de 50 % de descoloração do corante vermelho 8 após 60 minutos de tratamento.

Deste modo, considerando que a irradiação UV promove a descoloração do corante, outros parâmetros foram investigados com o intuito de obter maiores informações sobre o processo.

4. 9. 2. Influência do pH

Com o intuito de investigar as melhores condições experimentais para a fotólise do corante ácido vermelho 8, foi avaliada a influência do pH da solução do corante. A influência do pH foi estudada em 5 valores distintos de pH: 2,0, 4,0, 6,0,

8,0 e 10,0. A influência do pH na fotólise do corante foi avaliada através do gráfico % de descoloração versus tempo de irradiação do ácido vermelho 8, $1x10^{-5}$ mol L^{-1}, λ = 507 nm. Os resultados são apresentados na Figura 26.

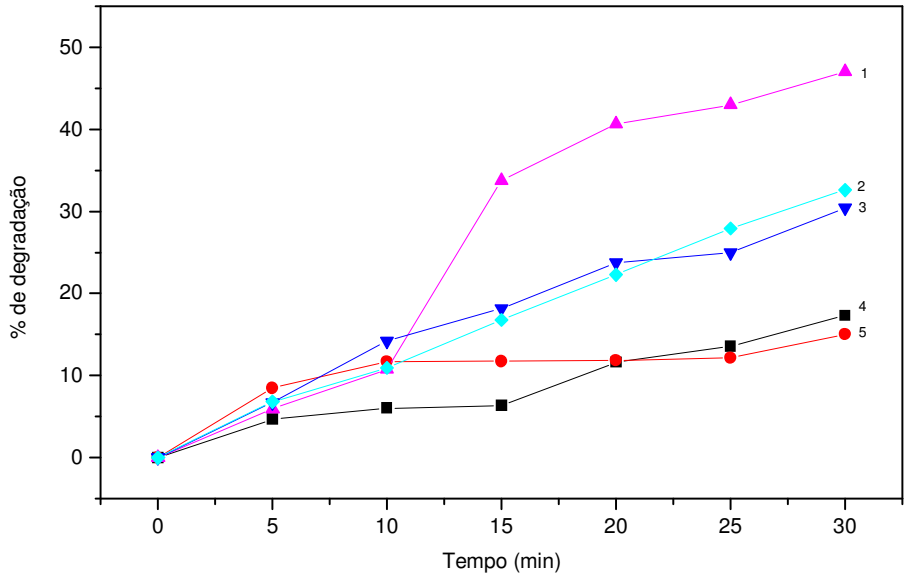

Figura 26. Influência do pH na degradação do corante ácido vermelho 8, 1,0 x 10^{-5} mol L-1; em meio de pH: (4) pH = 2,0; (5) pH = 4; (1) pH = 6,0; (3) pH = 8,0; (2) pH = 10,0, λ = 507 nm.

Segundo a literatura o pH pode afetar de maneira significativa a fotólise de compostos orgânicos podendo afetar tanto a cinética como a estrutura dos produtos fotogerados (BLUS,1999).

A análise da figura 26 indica que a absorbância das bandas na região do visível do corante sofre uma significativa diminuição em solução neutra de pH 6.0.

Estes valores são menores em valores de pH ácido de (2,0 e 4,0). Os valores das constantes de velocidade da descoloração do ácido vermelho $8,1x10^{-5}$ mol L^{-1} nos diferentes valores de pH foram obtidos das relações lineares do gráfico ln A/A_o vs t. As constantes de velocidade foram obtidas em comprimento de onda (λ) de 507 nm para cada solução em pH controlado. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoquímico de pH do corante ácido vermelho 8, $1x10^{-5}$ mol L^{-1}, λ = 507 nm.

pH	K (min^{-1})
2	0,0059
4	0,012
6	0,024
8	0,012
10	0,013

Como pode ser observado na Tabela 6 a descoloração do corante é mais rápida em pH 6,0 sugerindo que o corante poderia ser degradado via efeito da luz UV em meio neutro ou ligeiramente ácido. Estes resultados indicam que o corante ácido vermelho 8 não apresenta a estabilidade frente a irradiação UV como esperado para um corante sintético de alta qualidade.

4. 9. 3. Influência da concentração do corante original no processo de fotólise

A influência da concentração do ácido vermelho 8 na degradação fotoquímica do corante foi investigada para as concentrações de ácido vermelho: $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, $1x10^{-5}$ mol L^{-1}, ajustando-se a solução para pH = 6,0. Alíquotas do corante submetido à fotólise foram tomadas em intervalos de tempo definidos e analisadas em comprimento de onda (λ) de 507 nm por espectrofotometria UV-VIS. Os resultados são apresentados na Figura 27.

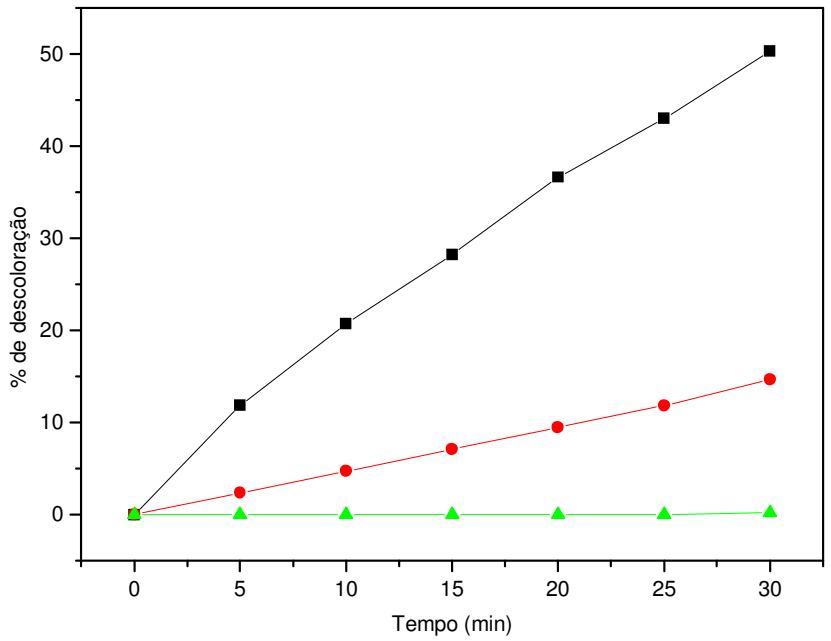

Figura 27. Influência da concentração do corante na fotólise do ácido vermelho 8, pH = 6,0: ■ $1x10^{-5}$ mol L^{-1}; ● $5x10^{-5}$ mol L^{-1}; ▲ $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, λ = 507 nm.

Os resultados apresentados na Figura 27 mostram para o conjunto de experimentos que a descoloração do ácido vermelho 8 diminuiu com o aumento da concentração inicial do corante. Os resultados obtidos foram usados para construção de gráficos de lnA_t/A_o vs t e os valores das constantes de velocidade de descoloração do ácido vermelho 8 correspondente a cada concentração do corante (λ) = 507 nm são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Constantes de descoloração K (min^{-1}), obtidas do estudo fotoquímico de concentração do corante ácido vermelho 8 em pH = 6,0, λ = 507 nm.

Concentração do corante mol L^{-1}	K (min^{-1})
$1x10^{-5}$	0,023
$5x10^{-5}$	0,0023
$1x10^{-4}$	0,000059

Como pode ser observado na Tabela 7 os valores das constantes de velocidade diminuem com o aumento da concentração do corante e máxima velocidade de degradação é obtido para concentração de $1x10^{-5}$ mol L^{-1}. Isso pode ser explicado se considerarmos que soluções com maiores concentrações do corante diminuem a transparência da solução e pode se tornar impermeável à radiação diminuindo a disponibilidade de fótons emitidos pela fonte na solução (MURUGANANDHAM; SOBANA; SWAMINATHAN, 2006). Deste modo, espera-se que haja degradação significativa do corante em meio aquoso apenas quando em solução altamente diluída.

4. 9. 4. Efeito da potência da lâmpada na degradação do corante ácido vermelho 8

A degradação fotolítica do corante ácido vermelho 8 foi acompanhada por análise espectrofotométrica das alíquotas fotodegradadas monitorando-se a banda de absorção do corante em comprimento de onda (λ) de 507 nm em experimentos conduzidos sob irradiação UV de lâmpadas de 4W e 80 W. Amostras da solução do corante tratada foram coletadas em intervalos de tempo definidos de fotólise entre 0 e 120 minutos. Os resultados são mostrados na Figura 28.

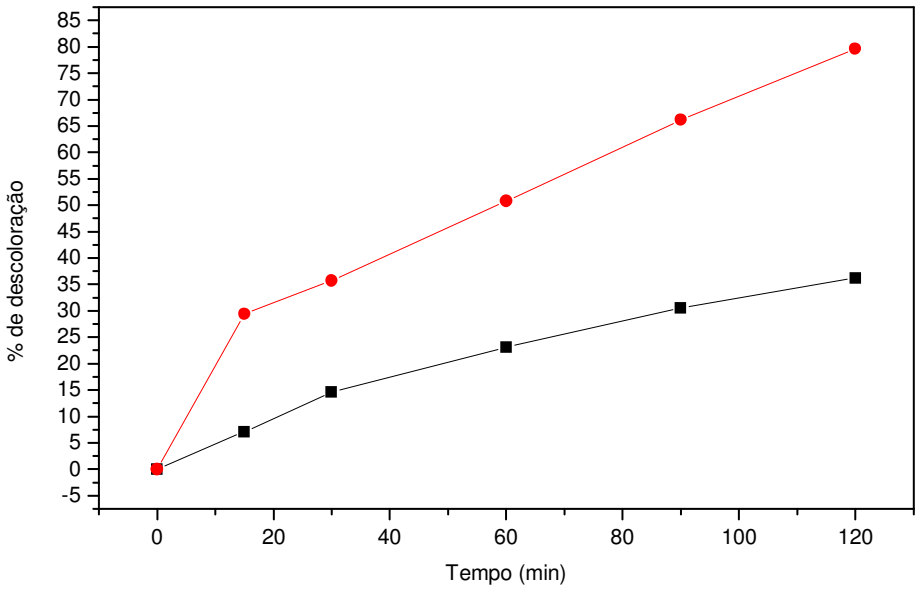

Figura 28. Descoloração da solução contendo $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em pH = 6,0: ■ lâmpada germicida de 4W ; ● lâmpada de 80 W, λ = 507 nm.

A Figura 28 mostra que a descoloração do corante aumenta de 36% para 80% após submetida a 120min de irradiação com lâmpada de 4W e 80 W, respectivamente. Estes resultados evidenciam que há maior eficiência do processo de descoloração do corante na lâmpada de 80 W.

Se por um lado com a lâmpada de 4 W obteve-se eficiência menor na descoloração do corante como mostrou a Figura 28, por outro os estudos com essa lâmpada foram bastante úteis, inclusive podendo empregar essas lâmpadas ou outras de potências baixas aumentando o tempo de irradiação para a degradação desse corante.

Estudos cinéticos para avaliar a eficiência das lâmpadas de 4 e 80 W na descoloração fotoquímica do corante foram comparadas a seguir.

As constantes de velocidade de descoloração fotoquímica do corante ácido vermelho 8 foram determinadas para as duas lâmpadas empregadas como fonte de irradiação de 4 e 80 W, através da relação ln $[A_t/A_o]$ vs tempo de fotólise

tomando-se para tal o decréscimo da absorbância em comprimentos de onda de máxima absorção do corante, (λ) de 507 nm.

Nas condições experimentais estudadas, observou-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para as duas lâmpadas empregadas nos estudos fotoquímicos do corante. A partir desses dados estimou-se os valores das constantes de velocidade de descoloração fotoquímica do corante que é de 0,0037, 0,0122 min^{-1} para as lâmpadas de 4 e 80 W respectivamente.

Além da constante cinética, foi possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para as lâmpadas de 4 e 80 W empregadas na degradação fotoquímica do corante ácido vermelho 8, parâmetro que expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua à metade do seu valor inicial (SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). Considerando o processo como de pseudo-primeira ordem, tem-se que:

$$T_{1/2} = \ln 2 / k \qquad (22)$$

Para o processo fotoquímico assistido por radiação UV proveniente de lâmpadas de 4 e 80 W utilizando os valores das constantes de velocidade determinadas acima, os tempos de meia vida calculados foram de 187 e 57 minutos respectivamente para as lâmpadas.

A descoloração do corante utilizando lâmpada de 80 W foi três vezes mais rápida como pode ser observado pelo valor tempo de meia vida, essa eficiência maior da lâmpada de 80 W já era esperada em razão da maior quantidade de fótons incidentes na solução do corante ácido vermelho 8.

4. 9. 5. Avaliação da degradação fotoquímica do corante ácido vermelho 8 por cromatografia liquida de alta eficiência

Na etapa a seguir investigou-se a possibilidade de se usar a técnica cromatográfica de CLAE para monitoramento do corante, e possíveis produtos de

degradação gerados durante o processo fotolítico. Inicialmente investigou-se a otimização dos parâmetros cromatográficos para o detector de arranjo de diodos visando separar e identificar o corante ácido Vermelho 8.

As melhores condições experimentais obtidas para identificação do corante foram obtidas para injeção de 20µl de uma solução aquosa 1,4 x 10^{-4} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8 diretamente em uma coluna cromatográfica LC Shim-pack CLC-ODS (25 cm x 6,0 mm de diâmetro interno) marca SHIMADZU. Foi utilizada como fase móvel uma mistura binária de acetonitrila : acetato de amônio $_{(aq)}$ 1,0 x 10^{-4} mol L^{-1} (46:54) v/v e vazão da fase móvel de 1,0 mL min^{-1}.

O cromatograma obtido usando detector de arranjo de diodos, operando em 507 nm é mostrado na Figura 29.

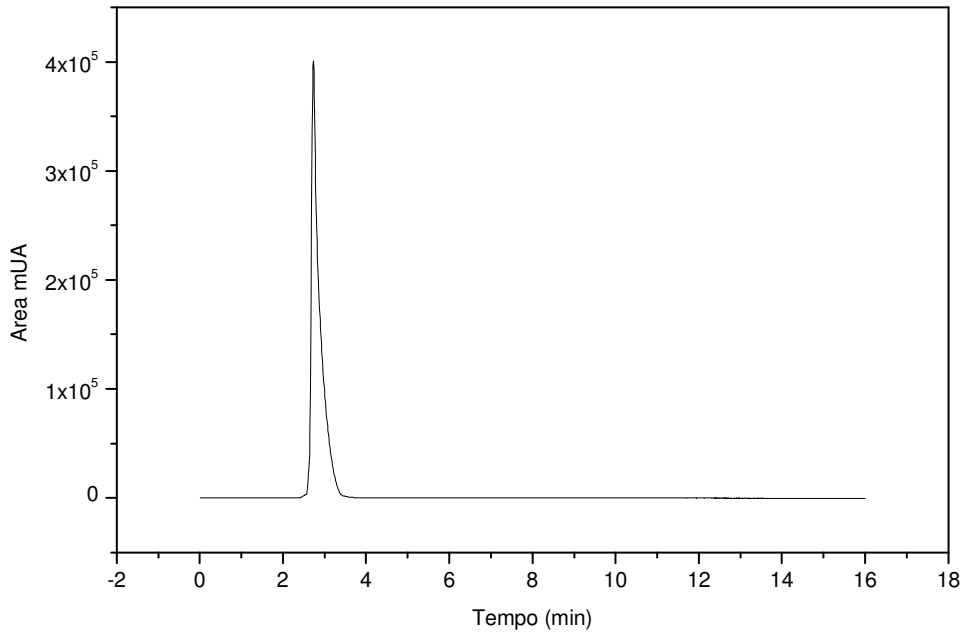

Figura 29. Cromatograma CLAE-DAD registrado para 20 µl de uma solução aquosa de 1,4 x 10^{-4} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8. λ= 507 nm, fase móvel acetonitrila: acetato de amônio 1 x 10^{-4} mol L^{-1} (46:54) v/v , vazão de 1,0 mL min^{-1}.

Analisando-se a Figura 29 observa-se a ocorrência de um único pico em tempo de retenção de 2,74 min, cujo espectro de UV-VIS apresenta um máximo

em 507 nm confirmando que o corante pode ser identificado neste tempo de retenção.

O produto gerado durante o processo de fotólise do corante ácido vermelho 8 foi investigado monitorando a redução da área do pico do corante durante o tratamento com as duas lâmpadas de irradiação de 4 e 80 W, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 30 para o produto gerado após 120 min de tratamento.

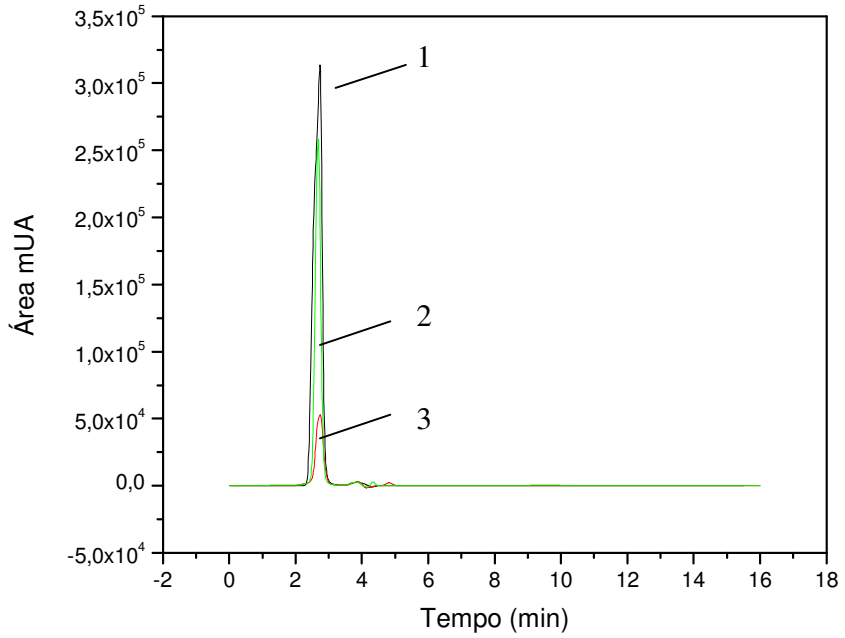

Figura 30. Cromatogramas registrados no detector UV-VÍS operando em = 507 nm, fase móvel acetonitrila: acetato de amônio $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, vazão de 1,0 mL min^{-1}: 0 minuto de irradiação (1); 120 minutos de irradiação com lâmpada de 4 W (2); 120 minutos de irradiação com lâmpada de 80 W (3).

A Figura 30 mostra que o pico do corante sofreu diminuição de sua intensidade após 120 minutos de fotólise quando irradiado tanto pela lâmpada de 4 W como pela de 80 W. No entanto, enquanto a redução envolve 35% no tratamento com a lâmpada de 4 W esta porcentagem chega a 80% na lâmpada de 80W. Isto confirma os resultados espectrofotométricos, indicando que uma

lâmpada com alta potência oferece uma quantidade de fótons maior e assim uma maior quantidade de moléculas do corante são fotolisadas.

A porcentagem de oxidação do corante pela luz foi calculada através da medida das áreas dos picos obtidas nos cromatogramas das amostras injetadas após tratamento por fotólise coletadas entre 0 e 120 minutos e os resultados são mostrados na Figura 31, para ambas as lâmpadas.

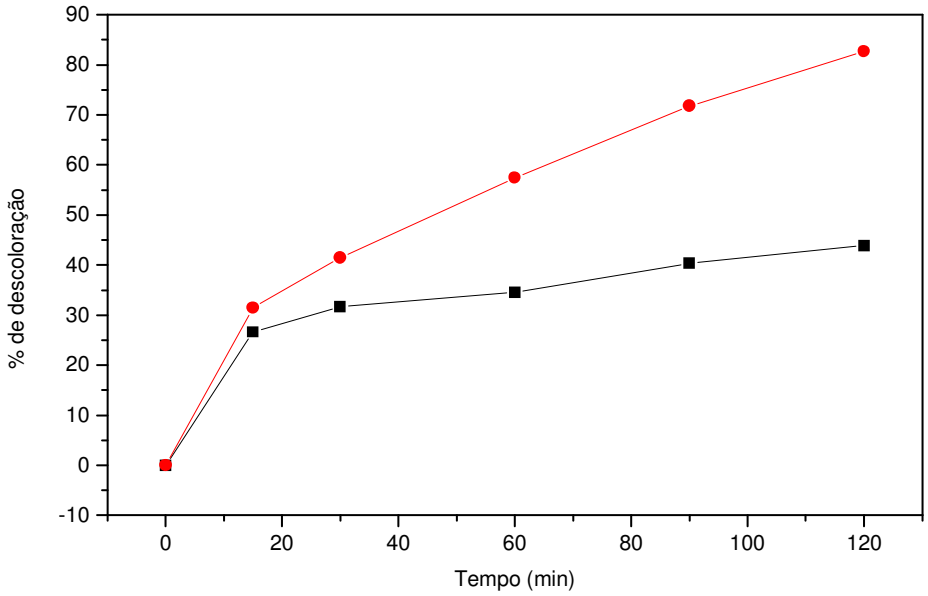

Figura 31. Análise da descoloração do corante ácido vermelho 8 $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 6,0 por CLAE-DAD: fase móvel, ACN/acetado de amônio $1x10^{-4}$ molL-1 (46:54) v/v, vazão de 1,0 mL min^{-1}, λ = 507 nm para: ■ lâmpada de 4 w; ● lâmpada de 80 W.

Pelos resultados apresentados na Figura 31 podemos observar um máximo de 84% de degradação do corante após 120 minutos de irradiação com a lâmpada de 80 W.

O cromatograma da Figura 30 mostra pequenos picos cromatográficos localizados entre os tempos de retenção de 3,5 e 5 minutos indicando que outros produtos poderiam estar sendo formados concomitantemente a degradação

fotoquímica do corante, portanto essa região do cromatograma foi ampliada e mostrada na Figura 32.

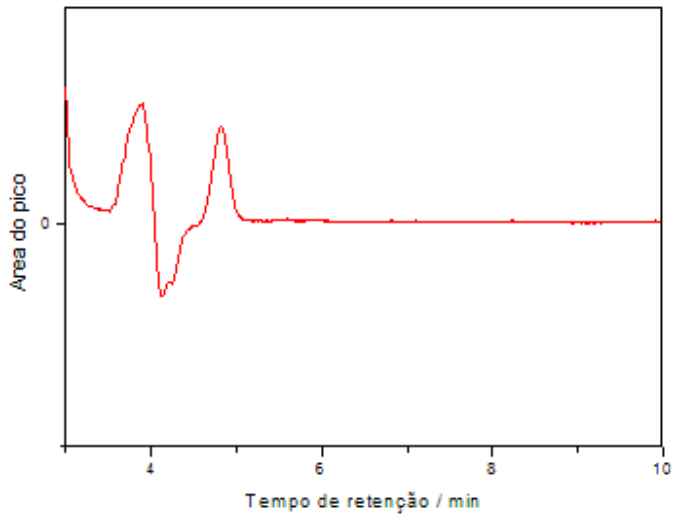

Figura 32. Ampliação do cromatograma registrado no detector UV-VÍS para amostra do corante ácido vermelho 8, $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 6,0, operando em = 507 nm, fase móvel acetonitrila: acetato de amônio $1x10^{-4}$ mol L^{-1}, vazão de 1,0 mL min^{-1} para 120 minutos de irradiação com lâmpada de 4 W.

A Figura 32 mostra dois picos próximos do tempo de retenção de 3,5 e 5 minutos indicando que realmente outros produtos são formados após o tratamento fotoquímico do corante ácido vermelho 8. Para a elucidação dos produtos formados na fotólise do corante seria necessário a análise desses produtos através de outras técnicas analíticas.

4. 9. 6. Análise da remoção do carbono orgânico total do corante ácido vermelho 8

A eficiência da oxidação fotoquímica do ácido vermelho 8 foi avaliada também pela medida de remoção de carbono orgânico total (COT). As análises foram realizadas pela análise de amostras removidas durante a fotólise do corante utilizando as lâmpadas de 4 e 80 W como fontes de irradiação. Os resultados da análise de COT são mostrados na Figura 33.

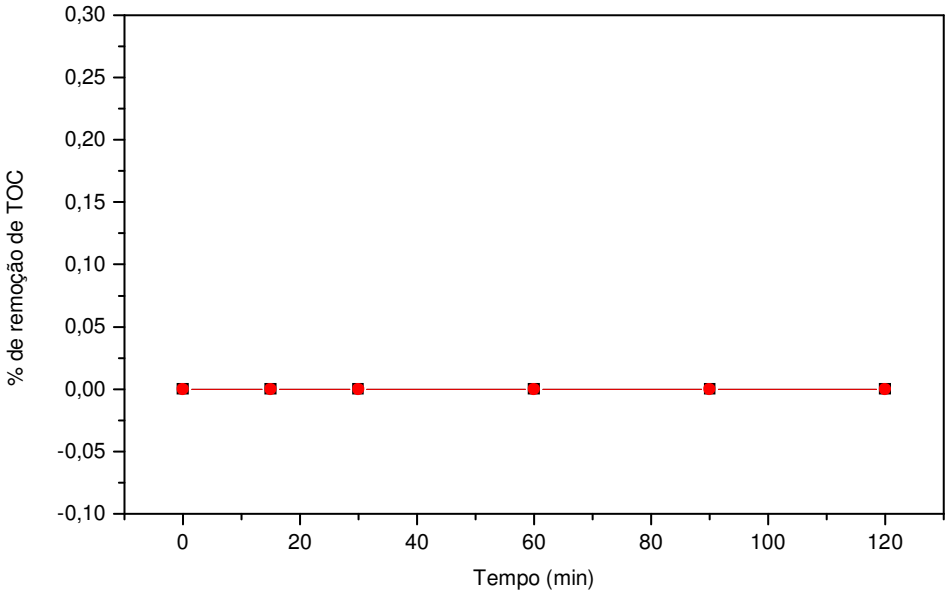

Figura 33. Gráfico de remoção de Carbono Orgânico Total em função do tempo de irradiação do corante ácido vermelho 8 $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, pH = 6,0: ●lâmpada de 4 W; ▲ Lâmpada de 80 W.

Como pode ser observado na Figura 33 não foi obtida remoção de COT para o corante irradiado com as lâmpadas de 4 ou 80 W. Estes resultados indicam que embora a lâmpada de 80 W e 4W promoveram significativa redução do corante na forma original detectada pelos estudos espectrofotométricos e cromatográficos, o mesmo não aconteceu com a diminuição de COT da molécula.

Estes resultados evidenciam que provavelmente a fotólise atinge o grupo azo do corante, no entanto não promove nenhuma mineralização da matéria orgânica, promovendo apenas clivagens parciais da molécula.

A seguir foi então investigada a possibilidade de melhorar estes resultados usando o sistema fotocatalítico baseado na deposição de TiO_2 sobre lâminas de vidro, construídos como um meio econômico de imobilização do catalisador.

4. 9. 7. PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Para melhorar e eficiência da degradação do corante ácido vermelho 8 investigou-se a oxidação do corante por meio do processo fotocatálitico usando TiO_2 imobilizado em lâminas de vidro como substrato ativados por irradiação UV proveniente do sistema de lâmpada germicida.

Deste modo, a oxidação fotocatalítica de solução 5,0 x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} foi investigada sob irradiação de luz ultra-violeta proveniente de duas lâmpadas germicidas de 4 W, utilizando o reator fotoquímico descrito na Figura 5 mostrado na parte experimental dessa tese. A figura 34 mostra os espectros UV-VÍS obtidos na região de comprimento de onda de 190 a 800 nm para degradação do corante vermelho 8 sobre TiO_2 depositado sobre lâmina de vidro usando a seguinte condição: n^o de deposições de TiO_2 = 1, velocidade de recobrimento 70 mm/min e Temperatura de calcinação de 350 ^oC.

O espectro do corante apresenta diminuição nas seis bandas de absorção em comprimentos de onda de: (a) 537, (b) 507, (c) 308, (d) 303, (e) 248 e (f) 217 nm, indicando mudança nas bandas correspondentes as transições específicas do grupo azo (MAZZO, 2004), e nas bandas em 248 e 217 nm na região do ultra-violeta atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos aromáticos presentes na molécula (MAZZO, 2004) e total remoção da cor após 30 min de fotocatálise.

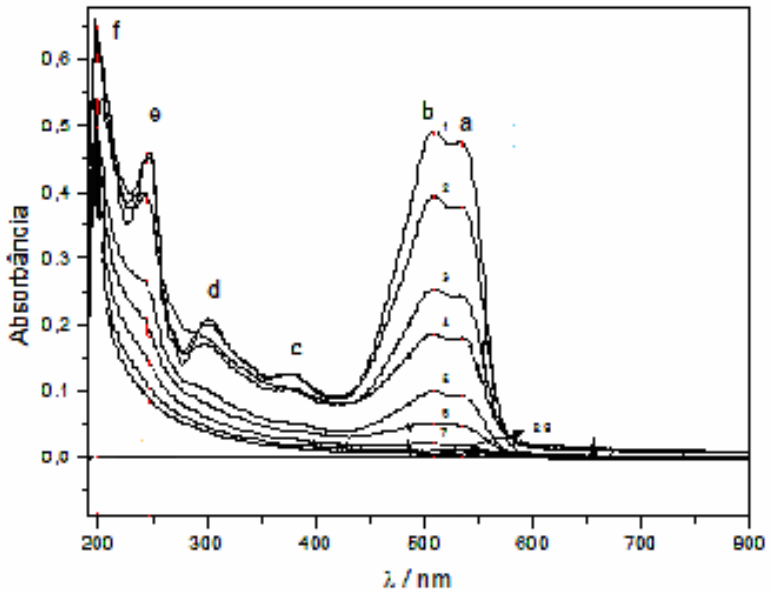

Figura 34. Efeito da fotocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-VÍS de $5x10^{-5}$ mol L-1 do corante ácido vermelho 8 em Na_2SO_4 0,1 mol L-1, utilizando-se o substrato (1 recobrimento, v = 70 mm/min, T = 350 °C), irradiação UV, Tempos de fotocatálise de: (1) 0 min, (2) 4 min, (3) 8 min, (4) 12 min, (5) 16 min, (6) 20 min, (7) 24 min, (8) 28 min, (9) 32 min.

Os espectros mostrados na Figura 34 mostram que o corante quando submetido á fotocatálise com irradiação UV proveniente de lâmpadas germicidas de 4 W teve as bandas de absorção do cromóforo sucessivamente diminuídas com o aumento do tempo de fotocatálise até a total supressão. Do mesmo modo, as bandas na região do ultra-violeta diminuem sucessivamente com o aumento do tempo de fotocatálise indicando que o corante deve estar sofrendo oxidação fotocatalítica.

A porcentagem de descoloração do corante ácido vermelho 8 no comprimento de onda (λ) de 507 nm após 30 minutos de fotocatálise foi calculada através da equação: % de descoloração = (Ainicial – Afinal / Ainicial) x 100 e colocada em gráfico e mostrado na Figura 35. Os resultados são comparados com

os resultados da fotólise obtida sem o catalisador, conforme discutido anteriormente (Curva A).

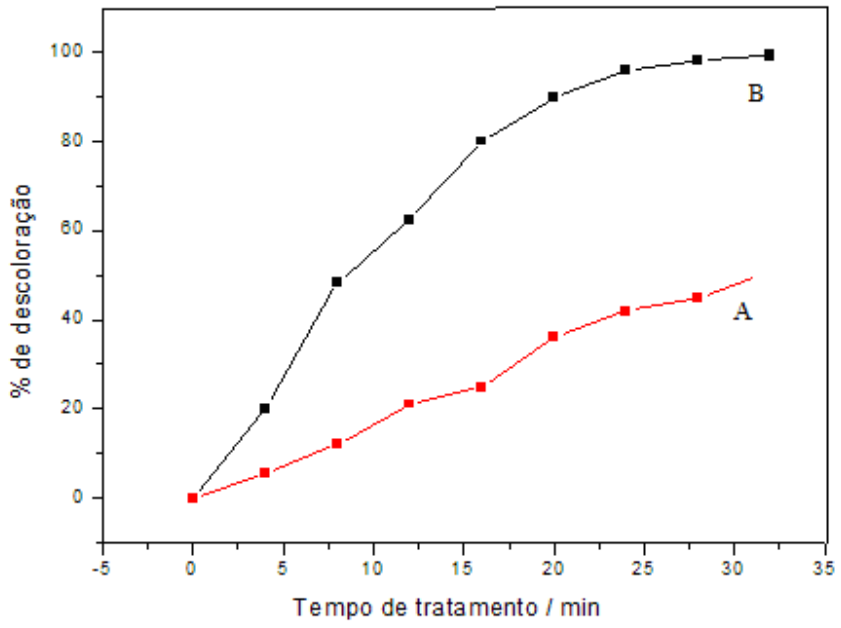

Figura 35. Gráfico de porcentagem de descoloração versus tempo de fotocatálise para soluções $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, λ de 507 nm: (B) Fotocatálise ; (A) Fotólise.

A Figura 35 mostra que houve diminuição de 100 % de remoção da cor do corante pela técnica de fotocatálise, mostrando-se muito mais eficiente que o método fotolítico que usa apenas a irradiação UV.

A seguir monitorou-se a degradação do corante ácido vermelho 8 seguindo a variação de absorbância no comprimento de onda de 248 nm, e os resultados são apresentados na Figura 36.

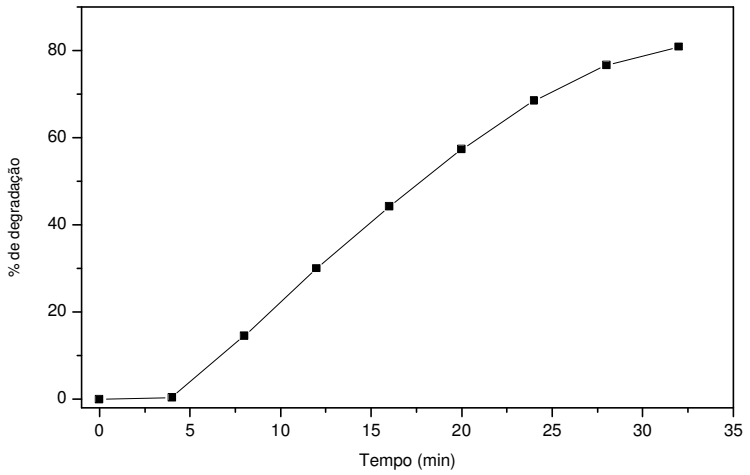

Figura 36. Gráfico de % de degradação versus tempo de fotocatálise de $5x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 4,0, λ = 248 nm.

A Figura 36 mostra que as amostras coletadas durante o tratamento fotocatalítico apresentam diminuição consecutiva dos valores de absorbância na região do ultra-violeta e atinge 81 % de degradação dos aromáticos presentes no corante.

Estes estudos indicam que a molécula do corante não possuí fotoestabilidade frente à luz UV mas o processo é acelerado na presença do catalisador. Considerando que a técnica de fotocatálise demonstrou potencial para degradar o corante de forma mais eficiente, investigou-se a seguir alguns parâmetros que afetam o depósito do catalisador na lâmina de vidro.

4. 9. 8. Efeito do recobrimento do substrato pelas lâminas de TiO_2 no processo de fotocatálise

Nesta etapa do trabalho foram testados diferentes lâminas de vidro preparadas com recobrimento de TiO_2, obtidos pelo método sol-gel. Tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) ou dióxido de titânio foram utilizados para preparação da suspensão coloidal de TiO_2 como material de partida, confome discutido no item 3. 2. da parte experimental desta tese. Nesta preparação

considerou-se número de depósitos variados entre 1, 5 e 10 repetições seguidos de secagem e calcinação. Também investigou-se diferentes velocidades de recobrimento por "*dip coating*" destas placas, testando velocidades entre 50, 70 e 100 mm/min. Finalmente estas placas foram recobertas e calcinadas com diferentes temperaturas de calcinação: 50, 100, 200, 300 e 350 ^{o}C. No total foram preparados 31 lâminas de vidro usadas como substrato com TiO_2 imobilizado na superfície. Para isso foram usados diferentes procedimentos discutidos na parte experimental, e os respectivos catalisadores obtidos são assinalados na Tabela 8.

Tabela 8. Condições experimentais empregadas na obtenção dos filmes de TiO_2 e características dos mesmos.

Substrato	Precursor	Numero de deposições de TiO_2	Velocidade de recobrimento mm/min	Temperatura de calcinação °C
1	Isoprop de Ti	10	100	200
2	Isoprop de Ti	10	50	50
3	Dióxido de Ti	5	70	50
4	Dióxido de Ti	5	50	300
5	Dióxido de Ti	5	100	300
6	Isoprop de Ti	5	70	300
7	Isoprop de Ti	5	50	100
8	Isoprop de Ti	5	100	100
9	Isoprop de Ti	5	50	200
10	Isoprop de Ti	5	100	350
11	Isoprop de Ti	5	70	200
12	Isoprop de Ti	5	100	50
13	Isoprop de Ti	5	50	350
14	Isoprop de Ti	5	100	200
15	Isoprop de Ti	5	50	50
16	Isoprop de Ti	5	70	350
17	Isoprop de Ti	5	70	100
18	Isoprop de Ti	1	70	350
19	Isoprop de Ti	1	100	350
20	Isoprop de Ti	1	50	350
21	Isoprop de Ti	1	70	50
22	Isoprop de Ti	1	50	50
23	Isoprop de Ti	1	100	50
24	dióxido de Ti	1	50	350
25	dióxido de Ti	1	100	300
26	dióxido de Ti	1	70	300
27	Isoprop de Ti	1	50	300
28	Isoprop de Ti	1	100	100
29	Isoprop de Ti	1	70	100
30	Isoprop de Ti	1	50	200
31	Isoprop de Ti	1	70	200

Desta forma as propriedades fotocatalíticas das placas de vidro recobertas com TiO_2 mostradas na Tabela 8, foram avaliadas através de ensaios de fotocatálise de solução $1x10^{-5}$ mol L^{-1} de corante vermelho 8 na célula fotocatalítica irradiada com lâmpada germicida de 4W.

Os respectivos espectros de absorção, na região de 200 a 800 nm foram registrados para cada experimento e observou-se sucessiva diminuição das bandas de absorção características na região do ultra-violeta e visível.

A cinética de degradação do corante vermelho 8 foi determinada através da relação ln $[A_t/A_0]$ *vs* tempo. Nestas condições experimentais, observou-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do corante. A partir deste resultado estimou-se o valor da constante de velocidade de oxidação fotocatalítica do corante para cada lâmina recoberta com TiO_2, usando diferentes condições de imobilização do catalisador (Tabela 8).

Os resultados das constantes de velocidade de degradaçao obtidas para os 31 substratos recobertos com TiO_2 estudados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Constantes de velocidade da reação fotocatalítica do corante ácido vermelho 8 utilizando substratos de vidro recobertos com TiO_2, obtidas nas seguintes condições experimentais: solução $1x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, irradiada com lâmpada germicida de 4 W, λ de 507 nm.

Substratos	Constantes de velocidade K (min^{-1})
1	0,085
2	0,063
3	0,056
4	0,071
5	0,074
6	0,092
7	0,084
8	0,099
9	0,098
10	0,113
11	0,106
12	0,085
13	0,063
14	0,103
15	0,092
16	0,068
17	0,087
18	0,094
19	0,092
20	0,099
21	0,106
22	0,109
23	0,114
24	0,121
25	0,084
26	0,092
27	0,109
28	0,104
29	0,109
30	0,096
31	0,096

Pelos valores das constantes de velocidade da reação de descoloração do corante obtidas para os 31 substratos de vidro recobertos com TiO_2 de acordo com a Tabela 9, o substrato que promoveu a descoloração mais rápida do corante ácido vermelho 8 foi o de número 24, que é constituído por 1 camada de recobrimento de TiO_2 e que apresentou constante de velocidade de 0,121 min^{-1}.

No entanto, não se observa expressiva variação na constante de velocidade para as outras metodologias, indicando que a presença do catalisador aumenta a velocidade do processo, porém os parâmetros investigados não influenciam de forma significativa os resultados da fotodegradação.

Embora maior eficiência quântica fosse esperada para filmes mais espessos os resultados obtidos indicaram que a constante de velocidade de descoloração do corante ácido vermelho 8 sugeriram que filmes mais finos podem absorver a radiação de forma mais efetiva. No entanto, apenas estudos capazes de quantificar o recobrimento de TiO_2 poderia ajudar a esclarecer este ponto.

4. 9. 9. Estudos da espessura dos filmes de TiO_2

A atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em substratos com números de recobrimento variáveis de 1, 5 e 10 camadas de recobrimento foi avaliada através do emprego desses substratos na descoloração do corante ácido vermelho 8 (λ = 507 nm) e a porcentagem de descoloração do corante após 36 minutos de fotocatálise foram calculadas e colocadas em gráfico, mostrado na Figura 37.

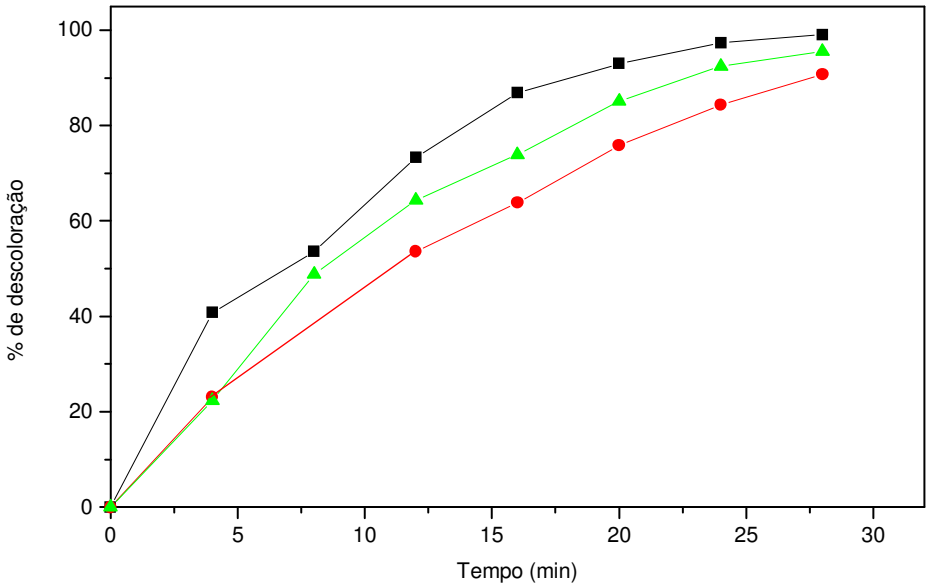

Figura 37. Gráfico de % de descoloração versus tempo de tratamento de 1x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}: (■) substrato 22; (▲) substrato 15; (•) substrato 2.

A Figura 37 mostra que o substrato que apresentou maior eficiência fotocatalítica na descoloração do corante ácido vermelho 8 foi o substrato de número 22, constituído de 1 camada de recobrimento de TiO_2, velocidade de imersão de *dip-coating* 50 mm/min e temperatura de calcinação 50 ^oC, apresentando 99 % de remoção da cor após 28 minutos de fotocatálise. Estes resultados sugerem que provavelmente a espessura do filme tem efeito menor em substrato isolantes como o vidro, onde filmes mais finos recebem maior ativação por irradiação UV.

4. 9. 10. Estudos da temperatura de calcinação dos filmes de TiO_2

Para dar continuidade aos estudos de caracterização dos filmes de TiO_2 foi estudada a influência da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica dos filmes através da descoloração do corante ácido vermelho 8 em comprimento de onda (λ) de 507 nm após 28 minutos de fotocatálise.

A temperatura de tratamento térmico é reportada na literatura como um parâmetro muito importante na obtenção dos filmes de TiO_2 pois ela influencia as características físicas e a atividade fotocatalítica dos filmes.

A temperatura de calcinação influencia a espessura dos filmes de TiO_2, temperaturas altas de calcinação podem diminuir a espessura da camada de dióxido de titânio por perdas de moléculas de água por evaporação (Guillard et al., 2002). Além disso, o controle da temperatura de calcinação é muito importante para obtenção da fase cristalina anatase do TiO_2 que é a mais fotoativa e mais eficiente para atividades fotocatalíticas (Mourão et al., 2009).

Na Figura 38 é possível observar o efeito da temperatura de calcinação na descoloração do corante ácido vermelho 8.

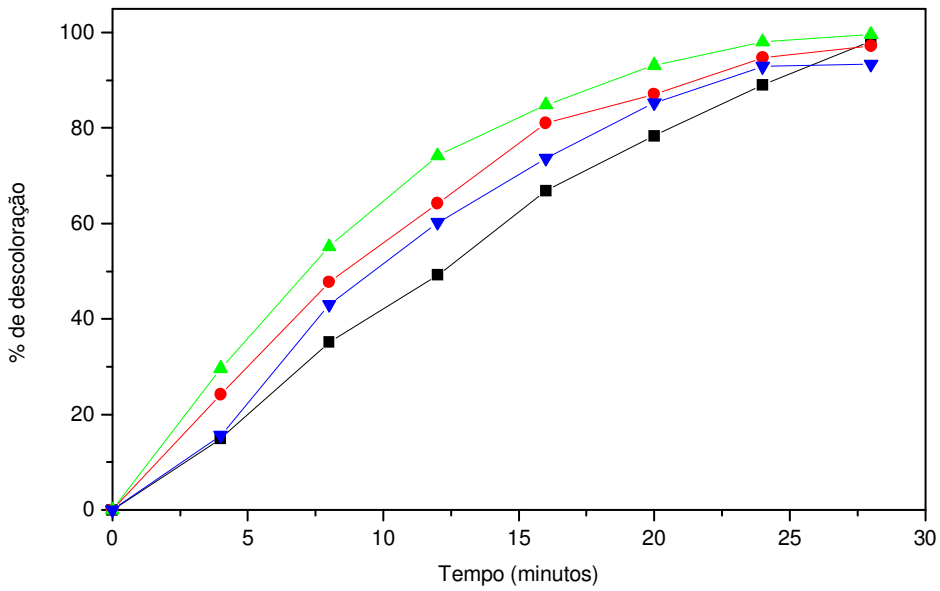

Figura 38. Gráfico de % de descoloração versus tempo da fotocatálise de 1x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}: (▲) substrato 10; (•) substrato 14; (▼) substrato 8; (■) substrato 12.

Analisando o gráfico acima podemos perceber que a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 é influenciada pela temperatura de calcinação. A Figura mostra que o substrato 10 com maior temperatura de calcinação de 350 ^oC apresentou

maior eficiência na descoloração do ácido vermelho 8. Após 28 minutos de irradiação observa-se 100 % de descoloração. Em contrapartida a atividade fotocatalítica dos filmes diminuíram para as temperaturas de calcinação de 50, 100 e 200 ^{o}C, substratos 12, 8 e 14 que apresentaram descoloração de 93, 97 e 98 %, respectivamente.

É conhecido da literatura que TiO_2 pode ser encontrado em três formas alotrópicas: anatase (tetragonal), brokita (ortorrômbica) e rutila (tetragonal). (Gratzel, C. M., 2001). Do mesmo modo é conhecido para o processo fotocatalítico que a forma anatase tem maior atividade que as outras formas. (GUILLARD, et al., 2002). Assim, a atividade fotocatalítica dos filmes testados pode estar correlacionado a fase cristalina do TiO_2, que é definida na etapa de calcinação dos filmes (GUILLARD, et al., 2002). Estudos de Raio-X de filmes TiO_2 suportados em vidro mostram que com o aumento da temperatura de calcinação há um aumento da fase anatase do TiO_2 atingindo um platô em 350 ^{0}C. Em temperaturas acima de 500 ^{0}C se observa preponderância da fase cristalina rutila do TiO_2 e temperaturas menores que 300 ^{0}C a forma brokita. Deste modo filmes calcinados em temperaturas de 350 ^{0}C há maior preponderância de fase anatase e consequentemente se observa maior eficiência do catalisador na degradação do corante (GUILLARD, et al., 2002).

4. 9. 11. Estudos da velocidade do *dip-coating* para recobrimento dos filmes de TiO_2

Outro parâmetro estudado na obtenção dos filmes de TiO_2 foi a velocidade de recobrimento por *dip-coating*. A atividade fotocatalítica dos filmes obtidos, variando-se a velocidade de recobrimento foi avaliada através da degradação fotocatalítica em comprimento de onda (λ) de 507 nm do corante ácido vermelho, Figura 39.

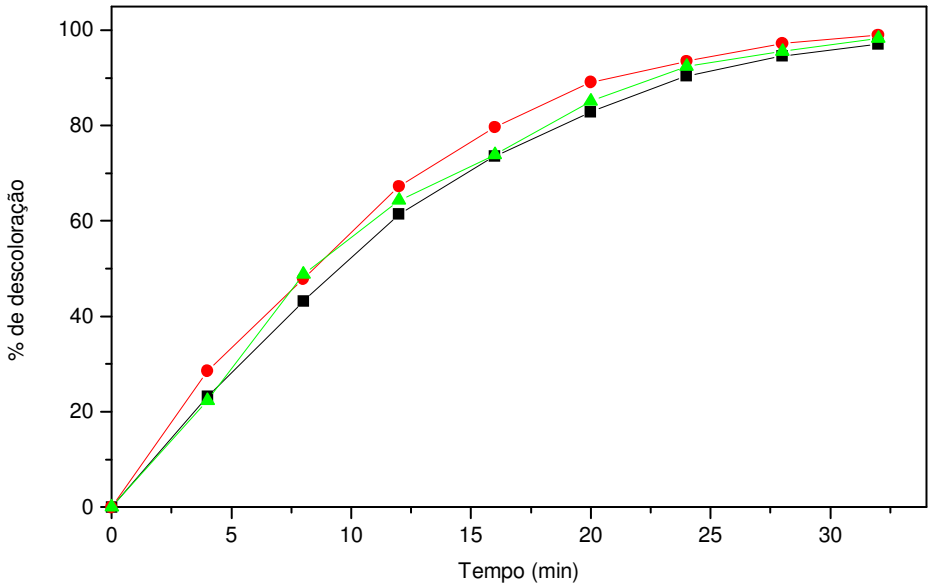

Figura 39. Gráfico de % de descoloração versus tempo da fotocatálise de 1x 10^{-5} mol L^{-1} do corante ácido vermelho 8, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}; (■) substrato 7 (v= 50 mm/min; (•) substrato 8 (v= 100 mm/min); (▲) substrato 17 (v= 70 mm/min).

O gráfico acima mostra que a velocidade de deposição dos filmes influência a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2, porém a % de descoloração do corante apresentou valores bastante próximos, indicando que os filmes estudados não apresentaram diferença significativa na atividade fotocatalítica. Uma possível explicação para isso é o fato dos filmes estudados, com mesmo número de recobrimento de TiO_2 (cinco camadas de recobrimento) possuírem camadas de filme menores que a profundidade de penetração da luz e sendo assim a espessura ativada se torna similar para todos os filmes (ADDAMO et al., 2008).

4. 9.12. Degradação fotocatalítica do corante ácido vermelho 8

Utilizando-se as melhores condições experimentais foram conduzidos experimentos de fotocatálise para degradação do corante vermelho 8 utilizando-se filmes com 1 depósito de TiO_2 sob velocidade de 50 mm min^{-1}, temperatura de

calcinação de 350 ^{0}C (substrato 24) e em meio de sulfato de sódio como eletrólito de suporte. Os respectivos espectros de UV-VÍS obtidos são mostrados na Figura 40.

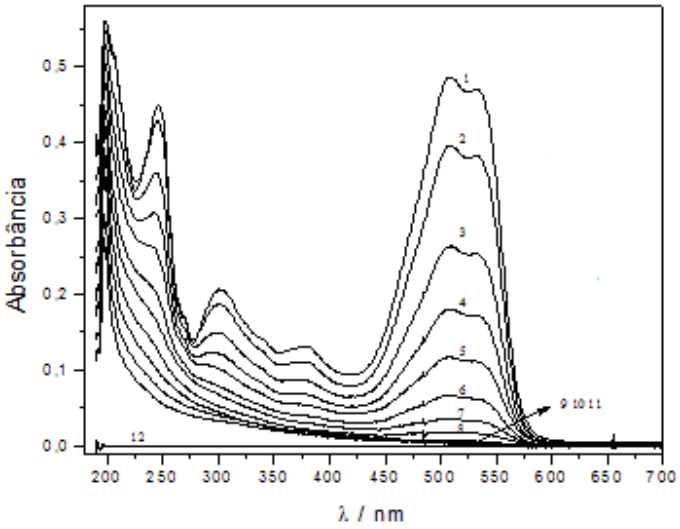

Figura 40. Efeito da fotocatálise sobre os espectros de absorção do corante ácido vermelho 8 em concentração 1x10^{-5} mol L^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, irradiação com lâmpada de 4 W, tempos de fotocatálise de: (1) 0 min, (2) 4 min, (3) 8 min, (4) 12 min, (5) 16 min, (6) 20 min, (7) 24 min, (8) 28 min, (9) 32 min, (10) 36 min, (11) 40 min.

Os espectros de UV-VIS mostram que as quatro bandas principais diminuem sucessivamente até completo desaparecimento após 40 min de tratamento. A degradação fotocatálica exibe uma cinética de 1ª ordem segundo a relação linear obtida para o gráfico ln (A/A_o) versus t (comprimento de onda de 507 nm), cuja equação da reta é: ln (A/A_o) = -0,28 - 0,27 t (t= min) com coeficiente de correlação linear R = 0,9945. O valor máximo da constante de velocidade de 0,12 min^{-1} indica que o método é rápido e eficiente para descoloração do corante.

A mineralização do corante vermelho 8 nas soluções otimizadas de fotocatálise foi investigada pela análise de Carbono Orgânico Total (COT) na avaliação do teor de carbono orgânico total presente nas soluções estudadas.

Desta forma, amostras das soluções de $5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1} do corante em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, submetidas a 120 minutos de oxidação fotocatalítica foram avaliadas por análises de COT em um analisador de carbono. Os resultados são apresentados na Figura 41.

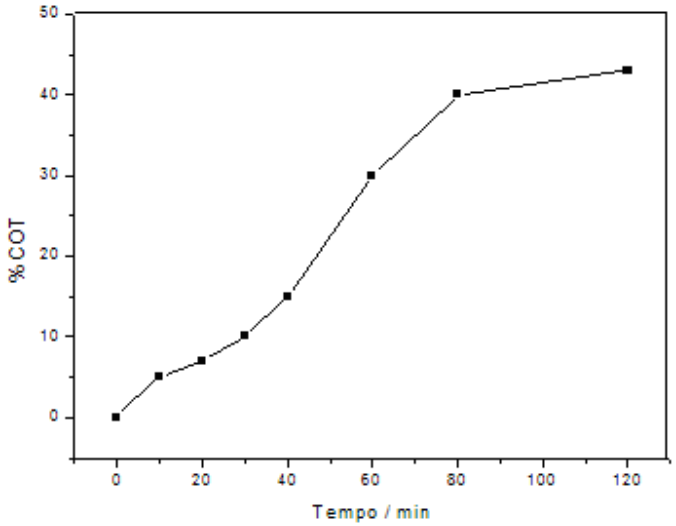

Figura 41. Gráfico de remoção de carbono orgânico total em função do tempo de irradiação do corante ácido vermelho 8 $5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, substrato 24.

Na Figura 41 observou-se que a remoção de COT atinge no máximo 43 % de degradação. Embora estes resultados indiquem mineralização parcial do corante, estes são maiores que no processo fotolítico.

Assim é possível concluir que a técnica de fotólise provavelmente promove a mudança da distribuição eletrônica do grupo azo, ou mudança da estrutura molecular, no entanto, não se observa ruptura da molécula ou mineralização da mesma, uma vez que não há mineralização do composto.

A total supressão das bandas nos estudos espectrofotométricos e remoção de carbono orgânico indica que o processo é mais efetivo na fotocatálise. Provavelmente envolve ruptura da ligação azo atuando como cromóforo e de alguns centros aromáticos presentes na estrutura do corante. No entanto, embora estes estudos indiquem uma boa eficiência na oxidação do corante, a mineralização parcial indica que outros produtos poderiam estar sendo formados,

que poderiam ser tão ou mais danosos que o composto original. Neste caso, métodos mais eficientes deveriam ser investigados para atingir total mineralização deste corante.

5. CONCLUSÕES

A técnica de oxidação fotoeletrocatalítica mostrou ser uma alternativa viável para tratamento de corantes do tipo VAT, principalmente o corante idantreno verde oliva investigado na primeira etapa do trabalho. Eletrodos de Ti/TiO_2 preparados pelo método sol-gel foram usados na construção do reator fotoeletroquímico, bem como um eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl usado como eletrodo de referência. O tratamento fotoeletrocatalítico foi otimizado e as melhores condições experimentais para degradação do corante ocorre após quatro horas de tratamento, concentração do corante de $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em NaCl 0,1 mol L^{-1}, pH=2,0 e potencial aplicado de 1,5 V. Nestas condições é possível obter 100 % de descoloração de soluções contendo corante idantreno e a porcentagem de mineralização foi de 86 %. Estes resultados evidenciam a potencialidade da técnica frente o método fotolítico e fotocatalítico que nas mesmas condições experimentais promove apenas 20 e 65 % de degradação do corante, respectivamente.

Tanto o corante idantreno verde oliva quanto seus produtos de oxidação foram monitorados por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de arranjo de diodos (CLAE-DAD) usando coluna C18, acetonitrila 100 % como fase móvel, temperatura da coluna de 40 ^{o}C e vazão de 1,0 mL min^{-1}. O corante foi identificado com tempo de retenção de 4,2 minutos, cuja identidade é comparada ao espectro UV-VÍS obtido através de CLAE-DAD e correspondente ao corante na forma original. Os resultados confirmam os resultados obtidos usando a técnica espectrofotométrica que indicou valores ao redor 84% e 99 % de degradação do corante após três horas e meia de tratamento por fotocatálise e fotoeletrocatálise, respectivamente.

A fotólise do corante ácido vermelho 8 foi monitorada por estudos UV-VÍS (λ = 507 nm) da solução $1x\ 10^{-5}$ mol L^{-1} durante 60 minutos de tratamento com lâmpadas germicidas de 4 W. Os resultados indicaram que o corante atinge 50 % de descoloração durante este processo. Os estudos da potência da lâmpada empregadas na fotólise do corante ácido vermelho 8 mostraram que a potência

influência de maneira significativa na eficiência da degradação fotolítica do corante ácido vermelho 8, obtendo-se um aumento de 36 para 80 % na descoloração do corante após 120 minutos de tratamento sob lâmpada de 4W e 80 W, sendo que ambas apresentam radiação com emissão na região de UV A, menor que 380 nm.

As constantes de velocidade da descoloração do corante ácido vermelho 8 calculadas após 120 minutos de tratamento da solução irradiada com as lâmpadas de 4 e 80 W foram de 0,0037 e 0,0122 min^{-1}, respectivamente. Nos estudos fotolíticos, observa-se que para ambas as lâmpadas testadas de 80W e 4W, embora verifique-se significativa descoloração do corante, os estudos espectrofotométricos, cromatográficos e remoção de COT mostram que não há mineralização do corante.

No entanto, melhores resultados foram obtidos para descoloração do corante por fotocatálise, utilizando filmes finos de TiO_2 depositados sobre vidro. Vários parâmetros foram investigados para recobrimento de vidro como substrato monitorando a degradação do corante vermelho 8. O melhores resultados para degradação fotocatalítica do corante foi: 1 depósito de TiO_2 sob velocidade de recobrimento por *dip-coating* de 50 mm/min e temperatura de calcinação do filme de 350 ^oC. Nestas condições experimentais observa-se máxima eficiência na degradação do corante ácido vermelho 8 em: concentração do corante de $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 6. Após 40 min de tratamento é possível alcançar 100 % de degradação do corante e aproximadamente 43 % de remoção de carbono orgânico total após 120 minutos de tratamento.

Os componentes do corante ácido vermelho 8 foram separados pela técnica CLAE-DAD, empregando as condições otimizadas previamente estabelecidas na literatura: volume de injeção de 20µl, fase móvel : (acetato de amônio 1,0 x 10^{-4} mol L^{-1}/ acetonitrila (46:54) v/v, temperatura da coluna de 40 ^oC e a vazão de 1,0 mL min^{-1}. O pico do corante foi identificado com tempo de retenção de 2,74 minutos. As análises cromatográficas das amostras do corante ácido vermelho 8 $5x10^{-5}$ mol L^{-1} em pH =6,0 após 120 minutos de tratamento por fotocatálise irradiada com lâmpadas de 4 e 80W mostraram 35 e 80 % de degradação do corante. Embora a eficiência na degradação do corante foi maior

com o emprego da lâmpada de 80 W os estudos cromatográficos mostraram que com ambas as lâmpadas empregadas houve formação de subprodutos proveniente da degradação fotoquímica do corante em tempos de retenção entre 3,5 e 5,0 minutos.

Portanto conclui-se que a técnica de fotólise e fotocatálise pode ser uma excelente alternativa para descolorir corantes do tipo ácido vermelho 8. Para corantes com estrutura mais complexa como o corante VAT, idantreno verde oliva, a técnica de fotoeletrocatálise se mostrou mais promissora.

REFERÊNCIAS

ADDANO, M.; AUGUGLIARO, V.; Di PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. Photocatalytic thin films of TiO2 formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3802-3807, 2008.

ALSHAMSI, F. A.; ALBADWAWI, A. S.; ALNUAIMI, M. M.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. **Dyes and Pigments**, v. 20, p. 1-5, 2006.

AN, T.; LI, G.; ZHU, X.; FU, J.; SHENG, G.; KUN, Z. Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor. **Applied Catalysis A**, v. 279, p. 247-256, 2005.

ARAMENDÍA, M. A.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; MORENO, J. M.; URBANO, F. J. Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO_2. **Catalysis Today**, v. 101, p. 187-193, 2005.

BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. **Journal of Biotechnology**. v. 89, p. 141-145, 2001.

BLESA, A. M. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocatálisis Heterogénea**. Buenos Aires: Cooperacion Iberoamericana, 2001. 316 p.

BLUS, K. Synthesis and properties of disazo acid dyes. **Dyes and Pigments**, v. 43, p. 183-188, 1999.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica:** principios, metodos e aplicações. Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.

BRUGNERA, M. F. **Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodo de nanotubos de Ti/TiO_2 auto-organizados**. 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

BRUGNERA, M. F.; RAJESHWAR, K.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO2 nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, p. 569-575, 2010.

BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL. F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO_2. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.

CANG-CANG, C.; NAN-SHENG, D.; FENG, W.; KUN, W.; LI, L. Photoelectrocatalytic degradation of nitrobenzene and distribution of reaction products. **School of Chemistry and Environemental Engineering**, v. 32, n. 4, p. 19-22, 2006.

CAO, Y.; CHEN, J.; HUANG, L.; WANG, Y.; HOU, Y.; LU, Y. Photocatalytic degradation of chlorfenapyr in aqueous suspension of TiO_2. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 233, p. 61-66, 2005.

CARNEIRO, A. P. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.

CERNIGOJ, J.; ˇSTANGAR, U. L.; TREBˇSE, P.; SARAKHA, M. Determination of catalytic properties of TiO2 coatings using aqueous solution of coumarin: Standardization efforts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 201, p. 142–150, 2009.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; De SANTANA, H. Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n 9, p. 2423-2428, 2009.

CHEN, C-C.; LU, C-S.; CHUNG, Y-C. Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO_2 suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 181, p. 120-125, 2006.

CHEN, P-J.; KULLMAN, S. W.; HINTON, D. E.; LINDEN, K. G. Comparisons of polychromatic and monochromatic UV-based treatments of bisphenol-A in water via toxicity assessments. **Chemosphere**, v. 68, p. 1041-1049, 2007.

CONCHON, J. A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Revista Base Têxtil**, v. 21, n 123, p 22-39, 1999.

COSTA, L. L.; PRADO, A. G. S. TiO_2 nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 201, p. 45–49, 2009.

Da SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 155, p. 133-143, 2003.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DAMODAR, R. A.; JAGANNATHAN, K.; SWAMINATHAN, T. Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation. **Solar Energy**, v. 81, p 1-7, 2007.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 157, p. 111-116, 2003.

DANESHVAR, N.; RASOULIFARD, M. H.; KHATAEE, A. R.; HOSSEINZADEH, F. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 95-101, 2007.

DING, Y.; YANG, C.; ZHU, L.; ZHANG, J. Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO2 film for degradation of benzotriazole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 96-103, 2010.

DING, Z.; HUB, X.; YUEB, L. P.; LUA, G. Q.; GREENFIELD, P. F. J. Synthesis of anatase TiO2 supported on porous solids by chemical vapor deposition. **Catalysis Today**, v. 68, p. 173–182, 2001.

EPP, D. N. A World of color: investigating the chemistry of Vat Dyes. **Journal of Chemical Education**, v. 72, p. 726-727, 1995.
GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GRATZEL, M. Photoelectrochimical cells. **Nature**, v. 414, p. 575-576, 2001.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUILLARD, C.; BEAUGIRAUD, B.; DUTRIEZ, C.; HERRMANN, J. M.; JAFFREZIC, H.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; LACROIX, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO_2-films prepared by sol-gel methods. **Applied Catalysis B**, v. 39, p. 331-342, 2002.

HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOI, J. Characterization and photocatalytic activity of nanostructured indium tin oxide thin-film electrode for azo-dye degradation. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1461-1469, 2006.

HAIYAN, W.; ZHANPENG, J.; CANG, Y.; PENGYI, Z.; MINHUA, R. Study of photoelectrocatalytic oxidation of acid benzoic acid. **Kexue Chubanshe**, v. 25, n. 1, p. 25-29, 2004.

HAK-SOO, K.; EUNAH, L.; JU-HYEON, L.; CHUL-HEE, H.; JIN-WOOK, H.; YONG-GUN, S. Discharge photoelectrocatalytic system for the degradation of aromatics. **International Journal of Photoenergy**, v. 5, n. 1, p. 3-6, 2003.

HEPEL, M.; LUO, J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO3 electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 729-740, 2001.

HO, W.; YU, J. C.; LEE, S. Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO2 thin films coated on aluminum substrate. **Applied Catalysis B**, v. 73, p. 135-143, 2007.

JORGE, S. M. A.; SENE, J. J.; FLORENTINO, A. O. Photoelectrocatalytic treatment of *p*-nitrophenol using Ti/TiO_2 thin-film electrode. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 174, p. 71-75, 2005.

KARAO˘GLU, M. H.; U˘GURLU, M. Studies on UV/NaOCl/TiO2/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 864-871, 2010.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 451-457, 2009.

LENG, W. H.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. Q. Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO_2/Ti electrode thermally formed at 600°C. **Journal of Molecular Catalysis** A, v. 206, p. 239-252, 2003.

LIU, Y.; GAN, X.; ZHOU, B.; XIONG, B.; LI, J.; DONG, C.; BAI, J.; CAI, W. Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO_2 nanopore arrays electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 678-683, 2009.

MAZZO, T. M. **Comportamento eletroquímico e análise do corante ácido vermelho 8 e aminas aromáticas selecionadas por cromatografia líquida de alta eficiência**. 2004. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI. A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. **Desalination**, v. 185, p. 449-456, 2005.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO_2-suspension. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 81, p. 439-457, 2004.

MURUGANANDHAM, M.; SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 1371-1376, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
OLIVEIRA, H. G.; NERY, D. C.; LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO2 electrodes. **Applied Catalysis B**, v. 93, p. 205-211, 2010.

PALMISANO, G.; LODDO, V.; EL NAZER, H. H.; YURDAKAL, S.; AUGUGLIARO, V.; CIRIMINNAB, R.; PAGLIARO, M. Graphite-supported TiO2 for 4-nitrophenol degradation in a photoelectrocatalytic reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 339-346, 2009.

PHILIPPIDIS, N.; SOTIROPOULOS, S.; EFSTATHIOUB, A.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO2/Ti electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 204, p. 129-136, 2009.

QUAN, X.; RUAN, X.; ZHAO, H.; CHEN, S.; ZHAO, Y. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO_2 nanotube film electrode. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 409-414, 2007.

RADECKA, M.; REKAS, M.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZAKRZEWSKA, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO2 photoanodes in water photolysis. **Journal of Power Sources**, v. 181, p. 46-55, 2008.

ROESSLER, A.; CRETTENAND, D. Direct electrochemical reduction of vat dyes in a fixed bed of graphite granules. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 29-37, 2004.

ROESSLER, A.; JIN, X. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. **Dyes and Pigments**, v. 59, p. 223-235, 2003.

ROESSLER, A.; DOSSENBACHA, O.; MARTEB, W.; RYSA, P. Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes. **Dyes and Pigments**, v. 54, p. 141-146, 2002.

SELCUK, H.; SENE, J. J.; ZANONI, M. V. B.; SARIKAYA, H. Z.; ANDERSON, M. A. Behavior of Bromide in the photoelectrocatalytic process and bromine generation using nanoporous titanium dioxide thin-films electrodes. **Chemosphere**, v. 54, p. 969-974, 2004.

SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 155, p. 133-143, 2003.

SIMONIČ, M. Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents. **Desalination**, v. 245, p. 701-707, 2009.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTI, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, p. 345-350, 2010.

SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de Ferro (II) em Matriz de Alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova***,* v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TROVÓ, A. G. **Fotodegradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar:** avaliação química e toxicológica. 2008. 200 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

WANG, Y. M.; LIU, S. W.; XIU, Z.; JIAO, X. B.; CUI, X. P.; PAN, J. Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO2. **Materials Letters**, v. 60, p. 974-978, 2006.

XIAOLI, Y.; HUIXIANG, S.; LECHENG, L.; DAHUI, W. Kinetic study of photoelectrocatalytic degratation of phenol by using supported TiO_2 as catalyst. **Huaxue Gongye Chubanshe**, v. 55, n. 3, p. 426-433, 2004.

YAN-QING, C.; XIANG-JUAN, M.; YU-QIONG, L.; ZU-CHENG, W. Treatment of methidathion pesticide wastewater by photoelectrocatalysis methods. **Zhejiang Daxue Xuebao Bianjibu**, v. 40, n. 4, p. 647-651, 2006.

ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 157, p. 55-63, 2003.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G.; QU, J. Oxidative decomposition of dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H_2O_2. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 134, p. 183-189, 2006.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2. **Química Nova**, v. 21, n 3, p. 319-325, 1998.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2nd ed. New York: VCH, 1991. p. 496.