

Rafael Leite de Oliveira

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO
DISPERSO AZUL 291 POR CLORAÇÃO QUÍMICA E
FOTOELETROQUÍMICA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Araraquara
2008

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ladislau e Rosa e minhas irmãs Juliana e Carolina pelo exemplo, amor e carinho.

A minha namorada Josiane pelo incentivo em todas as minhas decisões e por estar ao meu lado já há alguns anos.

Aos meus amigos pela convivência, apoio e atenção nos momentos felizes e tristes.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sr. Ladislau Leite de Oliveira e Sra. Rosa Maria Malamam Leite de Oliveira, sou grato pelo amor, educação e compreensão, e por serem sempre meus amigos. Cheguei até aqui porque sempre vocês estiveram ao meu lado.

As minhas irmãs Juliana e Carolina, obrigado pelos ensinamentos e pela presença em minha vida.

A minha namorada Josi, obrigado por todo amor, apoio e compreensão nestes anos que está ao meu lado.

A prof^ª. Dr^ª. Maria Valnice Boldrin Zanoni, obrigado pela oportunidade, na qual permitiu meu crescimento profissional dentro de um grupo de pesquisa.

A Patrícia Carneiro, obrigado pela grande ajuda e ensinamentos quando eu estava começando meu mestrado em um novo grupo de pesquisa.

A todos os colegas de grupo, principalmente: Fabiana, Magno, Thais, Thiago, Paulo e Antonio pela ajuda em algum momento do meu mestrado.

Aos amigos: Mariposa, Bola, Dunga, Tandy, Sniffo, Lex, Igão, E.T., Teka e Costelinha da república A Rocha e aos demais amigos obrigado pela força, dedicação e amizade.

A CNPq pela bolsa concedida.

A todos aqueles que me apoiaram e continuam me dando força, acreditando em mim, minha total gratidão.

“Creio sem hesitações que há mais naturezas invisíveis que visíveis no universo. Mas quem nos descreverá a família de todas elas, assim como os graus e as relações e as características e as funções de cada uma? O que fazem? Que lugares habitam? A mente humana sempre desejou o conhecimento dessas coisas, mas nunca o alcançou. Enquanto isso é saudável, não nego, contemplar - seja em espírito, seja num quadro, a imagem de um mundo maior e melhor, para que o intelecto, acostumado às minúcias da vida atual, não se encolha demasiado e não mergulhe por inteiro nas cogitações triviais. Mas, ao mesmo tempo, devemos estar atentos à realidade e preservar o senso de proporção, para que possamos distinguir as coisas certas das incertas, o dia da noite.”

Claude Lorrain, Navio na Tempestade (c. 1638).

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a degradação do corante disperso azul 291, empregado na tintura de fibras sintéticas usando a técnica de fotoeletrocatalise. O tratamento fotoeletrocatalítico foi efetuado sobre anodos de filmes finos de Ti/TiO₂ operando sob potencial de +1,0V e irradiação UV em reator fotoeletroquímico de um compartimento. A performance do tratamento foi comparada para o corante em NaCl e Na₂SO₄ 0,2M nos valores de pH 4, 6 e 8. Os produtos gerados foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência e detector de arranjo de diodos e espectrometria de massas. A cinética de descoloração foi seguida por espectrofotometria (UV-Vis). Após 60 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico observa-se 100 % de remoção de cor em NaCl enquanto 120 min são requeridos para completa descoloração em Na₂SO₄. O processo foi comparado com o tratamento usando cloro ativo que promove remoção parcial da cor (52%). Comparando-se o desempenho para o tratamento fotoeletrocatalítico e cloração química convencional observou-se índices de remoção do carbono orgânico total (COT) em torno de 30 % após cloração química e 100% de remoção de COT após oxidação fotoeletrocatalítica. A maior eficiência observada no processo fotoeletroquímico em meio de cloreto sugere que nestas condições há formação de radical cloro devido á oxidação fotoeletroquímica do cloreto adsorvido na superfície de Ti/TiO₂ pelas lacunas fotogeradas, que são agentes oxidantes muito mais poderosos que uma simples cloração convencional baseada em cloro ativo. Testes da mutagenicidade do corante e dos produtos gerados após os diferentes tratamentos foram avaliados pelo teste de AMES usando *salmonella/microsoma*. Observa-se total remoção da atividade mutagênica do corante original após tratamento fotoeletroquímico em NaCl e Na₂SO₄. No entanto amostra do corante azul 291 submetida à cloração química apresentou um aumento na atividade mutagênica com geração de um produto muito mais tóxico que o corante original. Os produtos gerados por cloração química do corante azul 291 foram analisados por espectrometria de massas, e os resultados indicam a formação de subprodutos clorados após cloração química (NaOCl). Entretanto, observa-se que após tratamento fotoeletrocatalítico em meio de sulfato há menor quantidade de subprodutos do que na cloração fotoeletroquímica. O método foi testado em efluente têxtil fortificado com corante disperso blue 291 monitorando-se a redução da demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), e observou-se uma redução de DQO de 25% e de DBO de 36% quando tratado pelo método fotoeletrocatalítico, indicando que novos estudos deverão ser conduzidos para melhorar o rendimento em efluentes têxteis reais.

ABSTRACT

The present work investigate the degradation process of disperse blue 291 widely employed for dyeing synthetic fibers, by using photoelectrocatalytic oxidation on thin films anodes of Ti/TiO₂. The oxidation process was performed in 0.2 mol L⁻¹ of NaCl and Na₂SO₄ at pH values of 4, 6 and 8 under applied potential of 1.0 V irradiated with UV light. The kinetics of degradation was evaluated by color removal and degradation rate using high performance liquid chromatography, spectrophotometry (UV-Vis) and total organic carbon (TOC) measurements. After photoelectrocatalytic oxidation were reached 100% of color removal in both NaCl (60 min of treatment) and Na₂SO₄ (120 min of treatment) and also 100% of total organic carbon. The results were compared with the conventional chlorination that promoted only 52% of color removal and 30% of total organic carbon reduction. The higher efficiency observed for photoelectrochemical chlorination is explained by the formation of chlorine radical during oxidation of adsorbed chloride on the surface of Ti/TiO₂ by photogenerated charge (h⁺), which are more powerful oxidizing agent than active chlorine operating under usual chlorination system. Disperse blue291 dye presents high mutagenesis activity confirmed by Ames test using *salmonella* /microsome assay for dye solutions of 5 mg L⁻¹ in NaCl and Na₂SO₄ 0.2 mol L⁻¹. There is total removal of mutagenic activity for both samples treated by photoelectrocatalytic oxidation in both electrolytes. Nevertheless, the disperse blue 291ye treated by active chlorine generated chemically showed an increase in mutagenic activity with the generation of a product much more toxic than the original dye. The products generated by photoelectrocatalytic oxidation of the disperse 291 blue dye were analyzed by mass spectrometry, and the results indicate the formation of different products under chloride and sulfate medium. But, under treatment with active chlorine there is formation of chlorinated by-products, which were not detected for photoelectrocatalytic oxidation in chloride medium, suggesting that photoelectrocatalytic oxidation in chloride is more effective than treatment with active chlorine. The method was tested in an effluent sample containing the dye. There was 25% of chemical oxygen demand (COD) and 36% of biochemical oxygen demand (BOD), which suggest that the others components present in the dye effluent is much more difficult to be removed, and deserve further investigations.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estrutura Química do corante disperso azul 291. 23
- Figura 2: Esquema de geração do par elétron-lacuna que ocorre na superfície do semicondutor (TiO_2). 27
- Figura 3: Esquema do reator fotoeletroquímico de vidro: (1) lâmpada UV de Xe-Hg de 125W, imersa em tudo de quartzo; (2) fotoânodo de Ti/ TiO_2 (eletrodo de trabalho); (3) capilar de Luggin e eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado - ECS); (4) eletrodo auxiliar de rede de Pt; (5) borbulhador de ar comprimido. 34
- Figura 4: Perfil cromatográfico de uma solução 5 mg.L^{-1} do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos. Fase móvel Acetonitrila/Água 85:15, temperatura da coluna 40°C e vazão $1,0 \text{ ml/min}$ 42
- Figura 5: Curva analítica obtida a partir da solução do corante disperso azul 291. Fase móvel Acetonitrila/Água 85:15, temperatura da coluna 40°C e vazão $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ 42
- Figura 6: Espectro de absorvância na região do UV-VIS obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico singular do corante disperso azul 291 (613 nm) que elue em 8,34 minutos; Fase móvel ACN/ H_2O 85:15, $T = 40^\circ\text{C}$, Vazão = 1 mL min^{-1} 44
- Figura 7: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a pH igual a 4, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/ TiO_2 . Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em: 8,34 minutos. 45
- Figura 8: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a pH igual a 6, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/ TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em: 8,34 minutos. 46
- Figura 9: Espectros de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a pH igual a 8, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/ TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em: 8,34 minutos. 46
- Figura 10: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em diferentes valores de pH por tempo de fotoeletrocatalise realizada em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/ TiO_2 47
- Figura 11: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato a pH igual a 4,

E=+1,0V, fotoânodo Ti/TiO₂, Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos. 49

Figura 12: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de 0,2 mol L⁻¹ de íons sulfato a pH igual a 6, E=+1,0V, fotoânodo Ti/TiO₂, Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos. 49

Figura 13: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de 0,2 mol L⁻¹ de íons sulfato a pH igual a 8, E=+1,0V, fotoânodo Ti/TiO₂, Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos. 50

Figura 14: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH por tempo de fotoeletrocatalise realizada em meio de 0,2 mol L⁻¹ de íons sulfato, E=+1,0V fotoânodo Ti/TiO₂..... 50

Figura 15: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise realizada na ausência de eletrólito de suporte, E=+1,0V, fotoânodo Ti/TiO₂, Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos. 52

Figura 16: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L⁻¹ na presença e na ausência de eletrólito de suporte, E=+1,0V fotoânodo Ti/TiO₂. 52

Figura 17: Gráfico do decaimento inicial da absorbância máxima do corante azul 291 durante o experimento de fotoeletrocatalise realizado em: NaCl 0,2 mol L⁻¹ nos pH 4 (■), 6 (●) e 8 (▲); Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ nos pH 4 (□), 6 (○) e (△); e na ausência de eletrólito de suporte (★). 53

Figura 18: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio NaCl 0,2 mol L⁻¹ pH 4 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , E=1,0V fotoânodo Ti/TiO₂. 58

Figura 19: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio NaCl 0,2 mol L⁻¹ pH 6 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , E=1,0V fotoânodo Ti/TiO₂. 58

Figura 20: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio NaCl 0,2 mol L⁻¹ pH 8 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , E=1,0V fotoânodo Ti/TiO₂. 59

Figura 21: Gráfico de área (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise de 5 mg L⁻¹ do corante disperso azul 291 em NaCl 0,2 mol L⁻¹ em valores de (■) pH 4; (●) pH 6 e (▲) pH 8, sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO₂. 60

- Figura 22: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 61
- Figura 23: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 61
- Figura 24: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 62
- Figura 25: Gráfico de área (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise de 5 mg L^{-1} do corante disperso azul 291 em Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de (■) pH 4; (●) pH 6 e (▲) pH 8, sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO_2 62
- Figura 26: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 na ausência de eletrólito de suporte obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 63
- Figura 27: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise de 5 mg L^{-1} do corante disperso azul 291 em NaCl (■) e Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (●), na ausência de um eletrólito de suporte (▲) e cloração química com hipoclorito de sódio (▼), sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO_2 64
- Figura 28: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a cloração química realizada com a adição de hipoclorito de sódio. Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante. 66
- Figura 29: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em 120 minutos de cloração realizada com a adição de 8,5 ml de hipoclorito de sódio 2%. 66
- Figura 30: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 obtido a 613nm nos respectivos tempos de cloração química utilizando-se hipoclorito de sódio 2%. 67
- Figura 31: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo de cloração química do corante disperso azul 291 com hipoclorito de sódio (2% cloro ativo). 67
- Figura 32: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio contendo NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 (■); 120 minutos de cloração realizada com a adição de 8,5 ml de hipoclorito de sódio 2% (▲). 68
- Figura 33: Perfil cromatográfico da amostra comercial do corante Disperse blue 291 na concentração de 5 mg L^{-1} (1); após 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio contendo

- NaCl 0,2 mol L⁻¹ pH 6 (2); após 120 minutos de cloração utilizando adição de hipoclorito de sódio 2% (3). 69
- Figura 34: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas retiradas durante a degradação do corante azul 291 12 mg L⁻¹ via fotoeletrocatalise em NaCl 0,2M, pH=6 e E=1,0V e Ti/TiO₂. 70
- Figura 35: Porcentagem de remoção de cor do corante disperso azul 291: 12 mg L⁻¹ (▲) e 5 mg L⁻¹ (●) por tempo de fotoeletrocatalise em meio de NaCl 0,2M, pH=6 e E=1,0V. 71
- Figura 36: Perfil cromatográfico da amostra do corante disperso azul 291 12 mg L⁻¹ durante fotoeletrocatalise em NaCl 0,2mol.L⁻¹, pH 6 e E=1,0V, obtido a 613nm. 72
- Figura 37: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise do corante azul 291 12 mg L⁻¹ (▲) e 5 mg L⁻¹ (●), em NaCl 0,2 mol L⁻¹ e pH 6. 72
- Figura 38: Avaliação da remoção de carbono orgânico total da solução do corante disperso azul 291 durante: 3 horas de fotoeletrocatalise em Ti/TiO₂ em solução NaCl 0,2M pH 6, E = +1,0V (-■-); e 3 horas de cloração convencional realizada com a adição de hipoclorito de sódio 2% nas condições já mencionadas (-▲-). 73
- Figura 39: Curva dose-resposta obtida com as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella* na presença e na ausência de ativação metabólica, S9, para o corante blue 291 nas condições (A) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante blue 291 em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl (tabela 3) e (B) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante blue 291 em 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ (tabela 4). 77
- Figura 40: Curva dose-resposta obtida com as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella* na presença e na ausência de ativação metabólica, S9, para o corante blue 291 nas condições (A) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO₂. (tabela 5) e (B) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO₂. (tabela 6). 80
- Figura 41: Curva dose-resposta obtida com as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella* na presença e na ausência de ativação metabólica, S9, na condição de 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 após cloração química com hipoclorito de sódio a 2% de cloro ativo (tabela 7). 82
- Figura 42: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L⁻¹ pH = 6,0. 85

- Figura 43: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L^{-1} pH = 6,0 após 120 minutos de cloração química convencional utilizando hipoclorito de sódio a 2%. 87
- Figura 44: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L^{-1} em meio contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl pH = 6,0 após 120 minutos de fotoeletrocatalise..... 89
- Figura 45: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L^{-1} em meio contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 pH = 6,0 após 120 minutos de fotoeletrocatalise..... 91
- Figura 46: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas retiradas durante a degradação do efluente via fotoeletrocatalise em Na_2SO_4 0,2M, pH=6 e $E=+1,0\text{V}$, obtidos por detecção de arranjo de diodos para os picos dos componentes isolados do corante disperso azul 291. 93
- Figura 47: Porcentagem de remoção de cor do efluente contendo o corante disperso azul 291 no efluente de pH 8,07 por tempo de fotoeletrocatalise em meio de Na_2SO_4 0,2M, pH=6 e $E=+1,0\text{V}$ 93
- Figura 48: Perfil cromatográfico da amostra do corante disperso azul 291 no efluente durante fotoeletrocatalise em Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6 e $E=1,0\text{V}$, obtido a 613nm. ... 94
- Figura 49: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise do efluente contendo o corante disperso azul 291, sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO₂. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados obtidos da curva analítica para a determinação cromatográfica do corante disperso azul 291 pela técnica de CLAE-DAD, na faixa entre 1ppm a 11ppm, e limites de detecção e quantificação obtidos pela metodologia proposta.	43
Tabela 2: Constantes de descoloração para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante disperso azul 291 em eletrodo de Ti/TiO ₂ , em diferentes eletrólitos de suporte, nos pH estudados, Concentração do corante Blue 291 = 5mg L ⁻¹ , λ = 613nm.	54
Tabela 3: Ensaio de mutagênicidade com <i>Salmonella</i> /Microsoma: Corante condição A – 100 ml da solução de 5 mg L ⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L ⁻¹ de NaCl	75
Tabela 4: Ensaio de mutagênicidade com <i>Salmonella</i> /Microsoma: Corante condição B – 100 ml da solução de 5 mg L ⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	76
Tabela 5: Ensaio de mutagênicidade com <i>Salmonella</i> /Microsoma: Corante condição C – 100 ml da solução de 5 mg L ⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L ⁻¹ de NaCl após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO ₂	79
Tabela 6: Ensaio de mutagênicidade com <i>Salmonella</i> /Microsoma: Corante condição D – 100 ml da solução de 5 mg L ⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO ₂	79
Tabela 7: Ensaio de mutagênicidade com <i>Salmonella</i> /Microsoma: Corante condição E – 100 ml da solução de 5 mg L ⁻¹ do corante azul 291 após cloração química com hipoclorito de sódio a 2% de cloro ativo.	82
Tabela 8: Picos do corante azul 291 identificados por espectrometria de massas antes de qualquer tratamento.	86
Tabela 9: Picos do corante blue 291 identificados por espectrometria de massas após 120 minutos de cloração química convencional.....	88
Tabela 10: Picos do corante azul 291 identificados por espectrometria de massas após 120 minutos de fotoeletrocatalise em NaCl 0,2 mol L ⁻¹	90
Tabela 11 Picos do corante azul 291 identificados por espectrometria de massas após 120 minutos de fotoeletrocatalise em Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	92
Tabela 12: Cálculo da redução da demanda química (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio durante tratamento de 360 minutos (fotoeletrocatalise e cloração convencional) de um efluente têxtil contendo o corante azul 291.	95

SUMÁRIO

I. - Introdução	15
I. 1 – Corantes Dispersos	17
I. 1.1 – Corante disperso Azul 291	22
I. 2 – Fotoeletrocatalise aplicada no tratamento de corantes	24
I. 3 – Fotoeletrocatalise aplicada na oxidação de cloreto	28
II. - Objetivos	32
III. – Parte Experimental.....	33
III. 1 – Preparação do eletrodo de Ti/TiO ₂	33
III. 1.2 – Célula Fotoeletrocatalítica	34
III. 1.3 – Instrumentação Analítica	35
III. 1.4 – Procedimento e soluções	36
III. 2 – Cloração química do corante Azul 291	37
III. 3 – Testes de atividade mutagênica	37
III. 4 – Espectrometria de massas	40
IV. – Resultados e Discussão.....	41
IV. 1 - Análise do corante 291 por CLAE-DAD.....	41
IV. 2 - Análise espectrofotométrica do corante azul 291.....	43
IV. 3 - Efeito do Eletrólito de Suporte e pH.....	45
IV. 3.1 - Oxidação fotoeletrocatalítica do corante blue 291 em cloreto de sódio.....	45
IV. 3.2 - Oxidação fotoeletrocatalítica do corante blue 291 em sulfato de sódio.....	48
IV. 3.3 - Oxidação fotoeletrocatalítica do corante blue 291 na ausência de eletrólito de suporte.....	51
IV. 3.4 - Análise da influência do eletrólito de suporte.....	53
IV. 4 - Análise dos produtos gerados durante oxidação fotoeletrocatalítica do corante azul 291 por CLAE-DAD.....	57
IV. 5 - Degradação do corante azul 291 por cloração química convencional.....	65
IV. 5.1 - Comparação da oxidação do corante disperso azul 291 submetido à cloração química e cloração fotoeletrocatalítica.....	68
IV. 5.2 - Efeito da concentração do corante azul 291 na fotoeletrocatalise.....	70
IV. 5.3 - Avaliação da remoção de carbono orgânico total (COT) nos processos de cloração química e fotoeletrocatalítica.....	73

IV. 6 - Avaliação da potencialidade mutagênica do corante disperso azul 291 antes e após tratamento fotoeletroquímico e cloração química.	74
IV. 6.1 - Corante azul 291 sem tratamento.	75
IV. 6.2 - Degradação fotoeletrocatalítica do corante azul 291.....	78
IV. 6.3 - Cloração química do corante blue 291.	81
IV. 7 - Análise do produto de degradação fotoeletrocatalítica e cloração química do corante blue 291 por espectrometria de massas.	84
IV. 7.1 - Corante blue 291 sem tratamento.	84
IV. 7.2 - Cloração química convencional do corante blue 291.....	86
IV. 7.3 - Efeito do eletrólito na degradação fotoeletroquímica.....	88
IV. 7.3.1 - Degradação em meio de cloreto de sódio.....	88
IV. 7.3.2 - Degradação em sulfato se sódio.	90
IV. 8 - Aplicação em efluente têxtil.	92
V. - Conclusão	97
Referências	100

I. – Introdução

A indústria têxtil ocupa posição de destaque no setor da economia mundial, sendo responsável pela produção e utilização anual de aproximadamente 700.000 toneladas de corantes e pigmentos. Entretanto, do ponto de vista ambiental a remoção desses corantes dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas do setor têxtil. A perda destes corantes é um processo industrial rotineiro devido á má fixação dos corantes á fibra, que juntamente com outros aditivos compõem um rejeito caracterizado por alta carga orgânica de grande complexidade para ser tratado. Somado á geração de resíduos altamente coloridos, o setor têxtil ainda consome uma grande quantidade de água, como por exemplo, para o processamento de cada quilograma de algodão é consumido em média 200 litros de água [1], que na maioria das vezes não é reutilizada.

A coloração em efluentes provenientes de indústrias que utilizam corantes não é apenas meramente um problema estético como se acreditava há alguns anos atrás, mas pode contribuir significativamente para a alta toxicidade dos efluentes causando muitas conseqüências ambientais tais como interferir na penetração dos raios solares sobre a água, interferirem nos processos de fotossíntese, dissolução de oxigênio, modifica ecossistema, pode ainda atingir reservatórios e estações de tratamento de água que quando não tratado de maneira correta pode acarretar graves problemas à saúde da população [2]. Além disto, um problema adicional é a modificação destes poluentes em ambientes aquáticos naturais ou no organismo humano, cujo produto pode ser mais nocivo que o próprio corante por suas propriedades carcinogênicas e potencialidade mutagênica [3-5].

A literatura sobre corantes sintéticos é complexa, pois o mesmo tipo de corante pode possuir diferentes nomenclaturas. Isto ocorre porque os corantes podem ser

classificados de duas maneiras, de acordo com sua estrutura química ou, no caso de corantes têxteis, pelo modo que o mesmo é fixado a fibra têxtil [6-7].

Na primeira classificação os corantes são agrupados de acordo com o grupo funcional que atua como cromóforo, tais como: azo, antraquinona, sulfonado, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno, cumarino e outros [2, 6-7]. Por outro lado, a classificação pelo modo de fixação geralmente é a mais utilizada e refere-se à maneira na qual o corante é aplicado à fibra seguindo 4 tipos de interações químicas: Iônicas, Van der Waals, Ligações de Hidrogênio e Covalentes. Considerando os diferentes tipos de fibras (naturais e sintéticas) neste tipo de classificação encontram-se os corantes reativos, corantes diretos, corantes ácidos, corantes a cuba, corantes de enxofre, corantes dispersos, corantes pré-metalizados e corantes branqueadores [6-7]. Os corantes são denominados de maneira geral como sendo substâncias orgânicas com alto grau de coloração com uma multiplicidade de aplicações seja na indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de plásticos, fotográfica, automobilística, de papel e alimentícia [2].

Dentre os diversos aditivos empregados durante o processo de tintura, a utilização de surfactantes/tensoativos nos banhos de tintura é um problema reconhecido. O surfactante tem a função de conferir solubilidade parcial de alguns corantes insolúveis em água [6] e também na sua estabilização e fixação à fibra. De modo geral, estes surfactantes envolvem o corante formando um sistema micelar de natureza coloidal, orientadas de tal forma que os compostos não polares (CORANTES) se orientam para o interior da mesma, reduzindo a tensão superficial da água e criando superfícies iônicas altamente estáveis. Dessa forma, esses surfactantes reduzem a tensão superficial da água, permitindo que o corante entre em contato com a fibra, porque ao mesmo tempo constituem-se de partes polares e apolares [7].

Devido à extensa quantidade de corantes comerciais disponíveis e a escassos estudos de toxicidade, pouco se sabe a respeito dos efeitos mutagênicos e carcinogênicos destes compostos. Estudos recentes têm associado alguns corantes com o câncer de bexiga em humanos, alguns sarcomas, hepatocarcinomas, anomalias nucleares em experimentos com animais e aberrações cromossômicas em células de mamíferos [8].

Portanto, a busca por soluções começa na identificação destes corantes em nível de traço em corpos de água contaminados e águas de abastecimento além do desenvolvimento de tecnologias que permitam descoloração e degradação da sua carga orgânica.

I. 1 – Corantes Dispersos.

Corantes dispersos são uma família de compostos aromáticos não iônicos, pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A maioria deles são corantes azos e antraquinona e varias séries de C.I. Disperso Amarelo, Vermelho, Laranja, Roxo, Azul, Verde, Marrom e Preto são comercialmente disponíveis [9]. Dentre uma enorme quantidade de corantes empregados no processamento têxtil os corantes portadores do cromóforo azo têm tido destaque. O sucesso deste grupo de corantes é tal que eles formam a mais ampla classe de corantes disponíveis comercialmente e as estimativas indicam que esta classe representa 65% de toda a produção mundial de corantes [2, 10-11]. O termo corante azo é aplicado a todos os corantes orgânicos sintéticos contendo um ou mais grupos (-N=N-) ligados a um átomo de carbono com hibridização sp^2 . Dentre suas aplicações industriais estão a sua utilização nas indústrias têxtil, sendo que nestas as fibras de poliéster, juntamente com as acrílicas e as de poliamida, constituem

as fibras sintéticas mais importantes para esta indústria, pois atualmente entram na produção de tecidos finos, de maior valor econômico e maior valor agregado [12].

Os corantes dispersos são essencialmente constituídos de grupos cromóforos, grupos auxocrômicos e outros grupos substituintes tais como aminas secundárias e primárias. Em geral agentes dispersantes são adicionados ao corante produzindo partículas finamente divididas. Essa mistura resulta em uma dispersão estável no banho de tintura [2, 6-7]. Aproximadamente 50% dos corantes dispersos comerciais são constituídos por grupos funcionais monoazo, 25% são antraquinonas, 10% são diazo e outros grupos como benzimidazol, derivados de naftóis constituem o restante.

A grande preocupação com respeito a esta classe de corante é devido a seus efeitos poluentes e toxicológicos altamente nocivos, e à grande resistência à degradação [2, 10, 11]. Os riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias são baseados principalmente na avaliação de sua estrutura química, solubilidade, possíveis interações e rotas metabólicas [1-3].

O controle de efluentes industriais de modo geral, tem tradicionalmente se baseado, em normas que controlam parâmetros globais com respostas inespecíficas, tais como conteúdo de orgânico dissolvido (COD) ou demanda química de oxigênio (DQO), enquanto que informações sobre efeitos toxicológicos são desconhecidos. Diversos estudos têm sido propostos na literatura, onde se destaca a importância do controle da toxicidade/genotoxicidade de poluentes em amostras de águas, baseados no uso de micro-organismos, plantas, invertebrados e peixes. No entanto, o acoplamento de informações sobre os principais componentes tóxicos em efluentes, lodos e sedimentos com análise química dos compostos alvos seriam altamente relevantes para uma triagem das contribuições de cada composto na toxicidade final das amostras.

Os poucos estudos reportados na literatura para corantes dispersos apontam baixo perfil de toxicidade. A maioria dos problemas relacionados com este tipo de corante é relacionada com os aspectos de sensibilidade cutânea na forma de processos alérgicos e sensibilidade das vias respiratórias desenvolvendo asma e bronquite. No entanto, riscos crônicos envolvendo alta reatividade dos corantes com moléculas de interesse biológico e produtos gerados após etapas de biotransformação quando ingeridos pelo homem ou na presença de organismos vivos em geral são preocupantes.

Os corantes dispersos como outros em geral devem ser tratados como compostos exógenos que poderiam entrar no organismo por ingestão, inalação ou absorção através da pele. Quando ingeridos pelo homem, estarão sujeitos aos processos de metabolização usuais, catalisadas pelo sistema do citocromo P-450, que envolve uma família de heme proteínas presente em todos os tipos de células de mamíferos. Reações de oxidação, redução, hidrólise envolvendo clivagem, hidroxilação, formação de espécies radiculares e etc. tem o objetivo de levar a um composto de toxicidade reduzida que possa ser excretado pelo organismo. No entanto, essas reações podem promover alterações químicas que levam á outra função, por exemplo, formação de produtos mais tóxicos que o composto original levando a um aumento da ativação e conseqüente interação com enzimas receptoras, membranas e DNA. Se não houver reparação celular (reparação de DNA, síntese protéica e etc.) pode promover mudanças fisiológicas, danos aos tecidos e desenvolvimento do cancro [3-4, 13-19].

A ocorrência de corantes dispersos em águas superficiais como compostos mutagênicos genotóxicos, e algumas vezes carcinogênicos, é preocupante, pois se torna um contaminante complexo quando na forma diluída ou complexada com metais e moléculas biológicas do meio, promovendo efeitos adversos tanto a saúde humana quanto para a biota nativa. Dados recentemente levantados sobre a

mutagenicidade/genotoxicidade de águas superficiais [20] usando diferentes tipos de testes específicos indicam que os efeitos deletérios da presença de azo corantes nos corpos d'água vão muito além da poluição visual (mudanças na intensidade e na tonalidade da coloração das águas). Alguns corantes e seus derivados apresentam potencialidade para promover dano ao material genético. Estudos utilizando microorganismos e células de mamíferos têm demonstrado que vários azo-corantes apresentam atividades mutagênicas e genotóxicas [21-23] e desenvolvimento de câncer de bexiga em trabalhadores expostos a estes compostos [24]. Em adição, a literatura especializada mostra que devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não cessaram completamente a produção de alguns corantes à base de aminas aromáticas carcinogênicas, usualmente por serem de baixo custo e boa fixação sendo encontrados em efluentes lançados por indústrias de tingimento. Embora, raros, a mutagenicidade de alguns corantes tem sido objeto de estudos prévios em águas superficiais [13-14, 25-27].

É importante destacar que vários corantes dispersos baseados no grupo azo como cromóforos requerem ativação metabólica para exibir mutagenicidade, a saber, redução e clivagem da ligação azo em aminas aromáticas, daí a importância de investigar processos oxidativos e redutivos de P-450 acoplados aos testes de mutagenicidade. Na literatura [13-14, 25, 27], ainda há muita controversa sobre a origem da mutagenicidade destes corantes. Isto pode ocorrer devido à catálise redutiva da ligação azo ou processos de redução do grupo nitro por azoredutases e nitroredutases da microflora intestinal ou enzimas do fígado [13-14, 25, 27] ou pela formação de *N*-hidroxiderivados. Ainda podem ser acetilados por enzimas como *O*-acetiltransferase gerando íon nitrenium, capaz de reagir com o DNA e formar adutos [27]. Como a principal via de exposição a esse grupo de corantes é a ingestão, é importante considerar a capacidade que alguns

deles têm em resistir ao tratamento tanto de efluentes industriais quanto nas Estações de Tratamento de Água (ETAs). Estudos prévios [13-14, 25-27] têm detectado atividade mutagênica até mesmo em água tratada servida para a população. Essa contaminação pode ser correlacionada à presença de corantes e seus produtos derivados gerados após tratamento por cloração de água em estações de tratamento de água [28-31].

Estes trabalhos confirmam que embora poucos há risco da exposição a estes compostos bem como dos produtos formados por etapa de cloração em processos de tratamento e o assunto merece uma atenção especial aos resíduos de corantes e seus derivados em efluentes industriais.

Ohe et al. [20] apresentam uma revisão na literatura na tentativa de compilar os diversos estudos na literatura correlacionando natureza química e mutagenicidade/genotoxicidade de águas superficiais. Entre esses trabalhos destaca-se além da identificação de metais pesados, PAHs, aminas heterocíclicas e pragicidas, a ocorrência de alguns corantes do tipo disperso e seus derivados após redução e cloração [16, 20, 32-37].

A genotoxicidade de vários corantes do tipo disperso, especialmente aminoazobenzenos (AAB) tem sido estudadas [38, 39-42]. Muitos corantes pertencentes a este grupo apresentaram respostas mutagênicas em ensaios utilizando-se sistemas de *Salmonella* e células de mamíferos, e, é claro que a sua potencialidade mutagênica depende da natureza e da posição dos substituintes no que diz respeito a ambos os anéis aromáticos e do átomo de nitrogênio aminico [43]. Por exemplo, 3-metoxi-4-aminoazobenzeno (3-OMe-AAB) é um potente hepatocarcinogênico em ratos e um forte mutagênico em bactérias, enquanto que o 2-metoxi-4-aminoazobenzeno (2-OMe-AAB) é aparentemente um não carcinogênico e um extremamente fraco mutagênico em bactérias [44]. Deste modo, visto que as menores mudanças na molécula podem

modificar drasticamente a atividade mutagênica e o potencial carcinogênico, é importante que estes corantes sejam adequadamente testados antes de serem colocados em uso.

Deste modo, selecionamos para este trabalho investigar novos métodos de tratamento do corante disperso azul 291 como modelo de corantes da classe dos dispersos, usados na tintura de fibras sintéticas e portadoras de grupo azo como cromóforo.

I. 1.1 – Corante disperso Azul 291.

Entre os vários tipos de corantes existentes, os do tipo disperso constituem uma classe de corantes que tem merecido atenção. São compostos orgânicos sintéticos pouco solúveis em água, com características hidrofóbicas e aplicados em fibras sintéticas de acetato e triacetato celulose, fibras de poliéster, nylon, acrílico e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão utilizando-se de substâncias chamadas agentes surfactantes. Somado a adição de outros agentes necessários ao processo de tintura o descarte destes efluentes constitui um grave problema a ser solucionado, porque a perda desta classe de corantes em águas do banho após tintura envolve ao redor de 50% de toda a quantidade empregada devido a sua baixa solubilidade [12].

O corante Azul 291 (Figura 1) é um corante azo disperso comercial, com estrutura química baseada em um dinitrobromoaminobenzeno usado na indústria têxtil para tintura de poliéster. O composto apresenta propriedades hidrofóbicas, com grande facilidade de ser adsorvido sobre sedimentos do ambiente aquático. Entretanto, como na maioria das vezes é aplicada na presença de surfactante, a suspensão resultante é estável

e pode ser arrastado após lançamento em efluentes e atingir estações de tratamento de água [20].

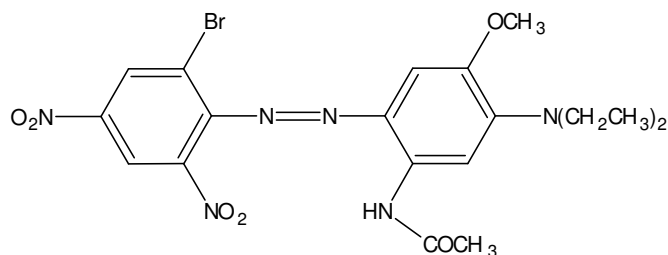


Figura 1: Estrutura Química do corante disperso azul 291.

Estudos prévios da literatura [38] têm demonstrado que o corante disperso Azul 291 caracteriza-se por apresentar alta resposta de atividade mutagênica, comprovada pelo teste de Ames (*salmonella*/microsoma) utilizando diferentes linhagens, tanto na ausência quanto na presença de ativação enzimática. O teste de *salmonella*/microsoma envolveu vários anos de pesquisas, nas quais se tentava identificar o mapa dos genes responsáveis pela biossíntese da histidina. No decorrer destas pesquisas, foi produzido um grande número de mutantes de *Salmonella typhimurium*. As mutações ocorriam no óperon da histidina e se originavam espontaneamente, por radiação, ou induzidas por produtos químicos. Com isso as bactérias não conseguiam crescer na ausência de histidina. Mais tarde observou-se que algumas dessas linhagens podiam ser usadas para identificar e caracterizar mutágenos devido a suas capacidades de reverter à mutação e crescer quando em contato com um mutágeno [45]. Alguns produtos químicos, como aminas aromáticas ou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, necessitam ser metabolizados para exercerem seus efeitos mutagênicos [45]. Como as bactérias não têm o sistema de oxidação, citocromo P-450, usado pelos vertebrados em destoxificação metabólica de compostos exógenos, é importante a presença destes complexos para mimetizar esse sistema nos ensaios [46]. Tal procedimento é feito mediante adição de

um homogeneizado de células de fígado de rato pré-tratado com o indutor enzimático Araclor-1254 (S9). Assim os pró-mutágenos, ou seja, substâncias que exercem sua atividade mutagênica após metabolização, podem ser detectadas pela adição de S9 e aos mutágenos de ação direta, ou seja, aqueles que não precisam ser metabolizados para exercerem seu efeito mutagênico são identificados na ausência de S9. No entanto, embora seja um corante potencialmente perigoso aos organismos vivos não há na literatura nenhum estudo visando detectar ou remover este corante do ambiente aquático.

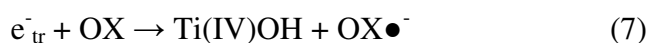
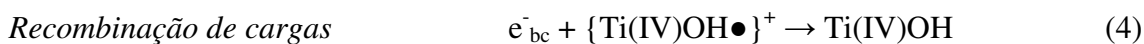
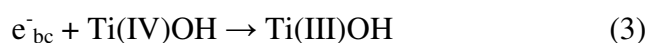
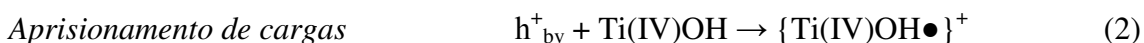
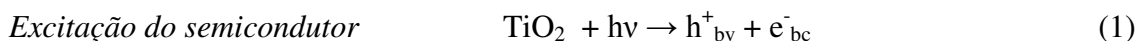
Devemos levar em consideração que o fato de encontrar melhores formas de tratamento e reciclagem de efluentes é um tema de interesse imediato devido ao aumento dos custos e da escassez de água em muitos países. Assim, devido á sua comprovada toxicidade e importância comercial na indústria têxtil é altamente relevante investigar novos métodos de análise para monitoramento do corante disperso azul 291, assim como, métodos de degradação mais eficientes para remover o corante de águas residuais da indústria têxtil e para isto pretende-se investigar a potencialidade da técnica fotoeletrocatalítica.

I. 2 – Fotoeletrocatalise aplicada no tratamento de corantes.

Nos últimos anos, varias tecnologias têm sido desenvolvidas para o tratamento de poluentes ambientais. A oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos e redução de íons inorgânicos como método de purificação de água vem sendo investigada nos últimos anos e tem apresentado [47-50] resultados bastante satisfatórios. Dentre os vários semicondutores, o uso de TiO_2 como fotocatalisador tem oferecido diversas vantagens: estabilidade fotoquímica, relativa insolubilidade, absorção de radiação UV

em comprimentos de onda < 380 nm; potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações; resistência à corrosão em ampla faixa de pH e baixo custo.

Embora as reações fotocatalíticas redox sobre superfícies semicondutoras apresentem particularidades, de um modo geral se processa segundo as etapas básicas [51] de excitação com luz de energia maior que o “band gap”(E_g) do semicondutor, geração de pares de elétron/lacuna (e⁻/h⁺); aprisionamento de elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas; reações redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas e dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semicondutor. De acordo com a literatura [52], o mecanismo de processos de oxidação mediados por TiO₂ 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[•]) deve ser considerado, como mostra as equações abaixo:



Onde, h⁺_{bv} e e⁻_{bc} referem-se á lacuna e 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.

As lacunas possuem tempo de vida muito curto para ser capaz de reagir diretamente sem a concentração de o composto orgânico ser muito alta ou fortemente adsorvida. O potencial de oxidação do radical hidroxila, que é a espécie preferencialmente gerada, é aproximadamente + 2,80 V. [43], suficientemente positivo para oxidar a maioria dos compostos orgânicos.

Discussões recentes na literatura têm focalizado a questão da eficiência do processo a fim de tornar o uso da fotocatalise comercialmente atrativo [48]. Para tal, vários aspectos de sua aplicação precisam ser melhorados antes que tais processos possam ser considerados em escala industrial. Um ponto importante é o aumento da área de contato entre a superfície ativa do catalizador e a solução, que tem sido melhorada pelo emprego de filmes porosos de TiO_2 obtido pelo método sol-gel [53]. Um segundo ponto é o aumento do tempo de vida de elétrons e lacunas gerados pela excitação eletrônica através de luz ultravioleta, que tem sido abordado pela aplicação de um potencial elétrico constante. Dentro deste contexto a eficiência de processos fotocatalíticos tem melhorado pela combinação das vantagens da fotocatalise com a eletrocatalise [47-49, 54]. A velocidade típica das reações num semiconductor varia de fentosegundos para o aprisionamento de cargas a milissegundos para a transferência interfacial, sendo esta última a etapa limitante da velocidade. O uso de um fotocalizador como fotoânodo onde se pode aplicar um potencial positivo fixo sob iluminação de luz ultravioleta pode aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, retardando a recombinação de cargas nas partículas do semiconductor.

A técnica de fotoeletrocatalise consiste no uso de um fotocatalizador (eletrodo de trabalho). Neste caso a superfície de titânio (Ti) recoberta com dióxido de titânio (TiO_2) é ativada sob iluminação ultravioleta ($h\nu$), e separados pela aplicação de um potencial positivo (E_{app}) maior que o potencial de banda plana do semiconductor. A

eficiência do processo fotocatalítico é aumentada, pois sob gradiente de potencial, os elétrons são redirecionados para o eletrodo (cátodo), retardando a recombinação entre lacunas (h^+) geradas na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) gerados na banda de condução (BC) do semiconductor (Figura 2). Neste caso, aumenta-se a disponibilidade das lacunas reagirem com H_2O ou OH^- adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxilas, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico.

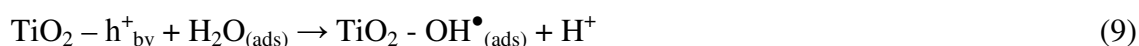
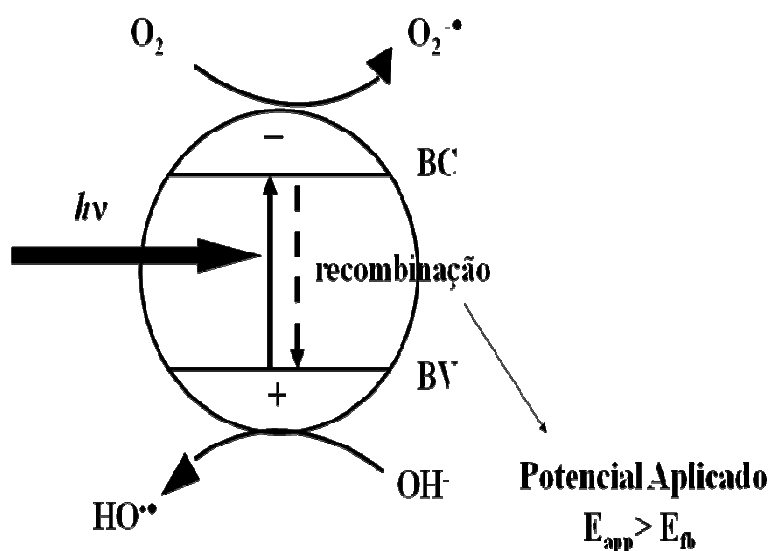


Figura 2: Esquema de geração do par elétron-lacuna que ocorre na superfície do semiconductor (TiO_2).

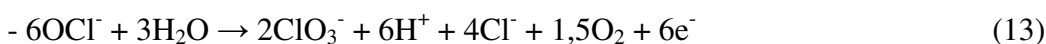
A potencialidade da técnica de fotoeletrocatalise na oxidação fotoeletrocatalítica de corante reativo da família azo vem sendo investigado pelo grupo de eletroanalítica com resultados bastante promissores [55-56]. Os melhores resultados foram obtidos para o uso de fotoeletrodos construídos de titânio metálico recobertos com nanocamadas

de TiO₂ (forma anatase) sob potencial controlado e luz ultravioleta. No entanto, nenhum trabalho foi desenvolvido para o corante disperso de interesse (Azul 291).

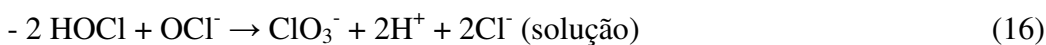
I. 3 – Fotoeletrocatalise aplicada na oxidação de cloreto.

A produção de cloro ativo é uma das aplicações tecnológicas mais importantes da eletroquímica. A geração eletrolítica de cloro é proveniente da direta oxidação de cloreto em meio aquoso (equação 1), sobre eletrodos de mercúrio, platina, carbono e óxidos dimensionalmente estáveis.

- Reações Anódicas:

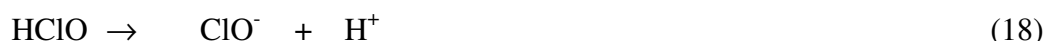


- Reações Catódicas:



Entretanto, a sua oxidação requer potenciais altamente negativos e a evolução de oxigênio (equação 12) tem sido a reação paralela desfavorável no processo [46]. No catodo há o desprendimento de hidrogênio (equação 14) e redução de hipoclorito (equação 15) como reação paralela. Ainda pode ser complicada pela formação de cloratos como demonstrado nas equações (13) e (16) respectivamente. Para tal, a seleção do material eletródico tem sido relevante na evolução tecnológica do processo.

Segundo a literatura [57-59], a concentração total do cloro em processos de tratamento de água é denominada cloro ativo e envolve a soma das três possíveis espécies em solução: cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-), de acordo com as equações:



A proporção relativa dessas formas de cloro ativo é dependente da temperatura e pH do meio. À temperatura ambiente e 1 mmol L^{-1} de cloreto, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ é a forma preponderante em meio ácido. A espécie HClO predomina no intervalo de $3,3 < \text{pH} < 7,5$ devido a uma reação de hidrólise. Em meio de $\text{pH} > 7,5$, a espécie OCl^- é a forma predominante. Deste modo, o controle do pH tem sido um fator crítico no uso de cloro no tratamento para desinfecção de água. Isso tem mais do que interesse acadêmico se considerarmos que a capacidade do ácido hipocloroso como agente desinfetante é aproximadamente 80 a 100 vezes maior que o íon hipoclorito [57-59].

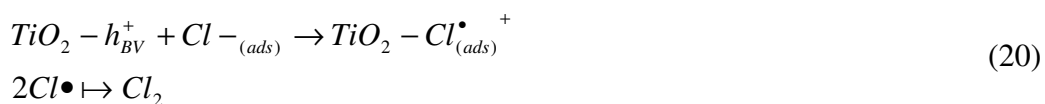
O uso do processo eletroquímico para geração de cloro como agente desinfetante em águas potáveis [20] tem merecido destaque uma vez que íon cloreto ocorre naturalmente nas águas a serem processadas, em concentração ao redor de $10 - 250 \text{ mg L}^{-1}$. O encorajamento nas investigações envolvendo aplicações de métodos eletroquímicos para desinfecção de água tem se notado devido principalmente à possibilidade de se oferecer uma tecnologia mais limpa sem necessidade de aditivos químicos, ou perigo de manuseamento, estocagem e transporte de compostos perigosos como hipoclorito e gás cloro. Apesar do uso freqüente de cloro ativo para desinfecção de água e da importância do material eletródico na eficiência dos processos

eletroquímicos, e das vantagens da técnica fotoeletroquímica, nenhum estudo tem sido encontrado na literatura sobre a aplicação da técnica de oxidação do íon cloreto sobre eletrodos de finos filmes de TiO_2 com o intuito de favorecer a geração de cloro ativo. Alguns testes preliminares [60] demonstram que eletrólises de cloretos sobre eletrodos de filmes finos nanocristalinos de TiO_2 sob luz UV promove a produção de grande quantidade de cloro radical. Os resultados mostram uma extraordinária diminuição do potencial requerido para geração de cloro ativo em relação aos processos convencionais e maior eficiência na remoção de corantes do tipo reativo.

A grande maioria das estações de tratamento de água usa cloro ativo como desinfetante no tratamento de águas de descarte e água potável. Alguns autores indicam que 98% das ETAs usam cloro para a destruição de organismos patogênicos (bactérias, vírus, protozoários e etc.) e com isso fornecer proteção à saúde pública. O cloro também é usado como desinfetante químico poderoso desde 1897 e como agente oxidante em inúmeros processos, principalmente para clareamento. Tem apresentado diversas vantagens como: alta eficiência na inativação de microorganismos pode ser aplicada na forma de sólido, líquido ou gás e apresenta boa solubilidade em água e principalmente apresenta baixo custo. A grande desvantagem é que pode gerar subprodutos tóxicos como compostos halogenados, promover alta corrosão dos materiais metálicos, atacarem membranas de tratamento e ser nocivo ao ser humano e meio ambiente.

Estudos sobre aplicação do método fotoeletrocatalítico para geração de cloro ativo em eletrodos de filmes finos de dióxido de titânio tem demonstrado que o processo pode ocorrer de forma similar à oxidação da água/radical hidroxila e levar a geração de radical cloro (como mostra as equações 9 e 10). Considerando que as espécies radicalares formadas na superfície do eletrodo de TiO_2 poderia ser um agente oxidante muito mais efetivo que o cloro ativo, este poderia fornecer um processo

alternativo muito mais eficiente na degradação de orgânicos, minimizando os subprodutos gerados nesse tipo de cloração.



Considerando a comprovada mutagênicidade de corantes têxteis do tipo do Azul 291, a utilização de métodos de alta eficiência na degradação destes corantes por meio de tecnologias destrutivas seria de interesse vital para a saúde pública e preservação do meio ambiente.

Deste modo, também seria conveniente investigar a potencialidade da técnica de fotoeletrocatalise para produção de cloro radicalar em condições menos drásticas que as rotineiramente utilizadas, de cloração convencional para o tratamento deste tipo de poluente orgânico. A otimização do processo de desinfecção de água baseado na oxidação de cloretos “in situ” utilizando processos fotoeletroquímicos usando potencial eletródico menos negativo que o usualmente requerido seria bastante relevante do ponto de vista eletroquímico. No entanto, considerando que um dos grandes problemas associados ao uso de cloro como agente desinfetante é a possibilidade de formação de organoclorados nocivos ao ser humano e ao meio ambiente é também nosso interesse investigar a potencialidade da técnica de fotoeletrocatalise na degradação dos possíveis organoclorados formados durante o processo e comparar sua eficiência com processos de cloração química convencional.

II. – Objetivos

Devido ao aspecto relevante da contaminação de águas provenientes do descarte da indústria têxtil e da comprovada mutagênicidade do corante disperso azul 291, é objetivo deste trabalho testar a aplicação da técnica de fotoeletrocatalise para degradação do corante em meio aquoso. Para tal, será comparada a eficiência da técnica na degradação do corante (em meio de sulfato e em meio de cloreto) em comparação ao processo de degradação via cloração química convencional. Os produtos gerados e a cinética de descoloração serão analisados por espectrofotometria na região do UV-Visível, cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à detecção de arranjo de diodos, remoção de carbono orgânico total, espectrometria de massas e análise da potência mutagênica pelo teste de Ames.

III. – Parte experimental

III. 1 – Preparação do eletrodo de Ti/TiO₂.

Os eletrodos foram preparados via imersão de uma chapa metálica de titânio de 0,5 mm de espessura (Goodfellow Cambridge Ltda.) de 4 x 3 cm em uma suspensão de TiO₂ (dip-coating) obtida pela hidrólise de um alcóxido de titânio, conhecido na literatura especializada como processo sol-gel.

As soluções de TiO₂ foram preparadas usando como precursor tetraisopropóxido de titânio (Aldrich Co.), adicionado a uma solução de ácido nítrico em água deionizada (Milli-Q) mantendo a razão molar de Ti/H⁺/H₂O em 1/0,5/200. O precipitado obtido foi agitado continuamente até completa peptização e então dializado em água deionizada utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500 MW) até pH em torno de 3,5 e viscosidade dinâmica 5,6 cP. Tudo realizado à temperatura ambiente [61].

O depósito de TiO₂ foi realizado adotando-se o seguinte procedimento: Os eletrodos foram lavados com detergente, acetona em banho de ultra-som durante 5 horas e então lavado com água deionizada, secados em estufa e calcinados a 350 °C por três horas. O filme fino foi depositado imergindo o substrato na suspensão do semicondutor e retirando-o a uma velocidade constante, controlado mecanicamente por uma polia. Depois de seco a 100 °C em uma estufa o eletrodo foi calcinado a 350 °C por três horas, completando um ciclo. Quatro ciclos adicionais foram completados [61].

III. 1.2 – Célula Fotoeletrocatalítica.

Os experimentos de fotoeletrocatalise foram realizados em um reator desenvolvido no laboratório de Eletroquímica e Electroanalítica da Unesp-Araraquara, como esquematizado na Figura 3.

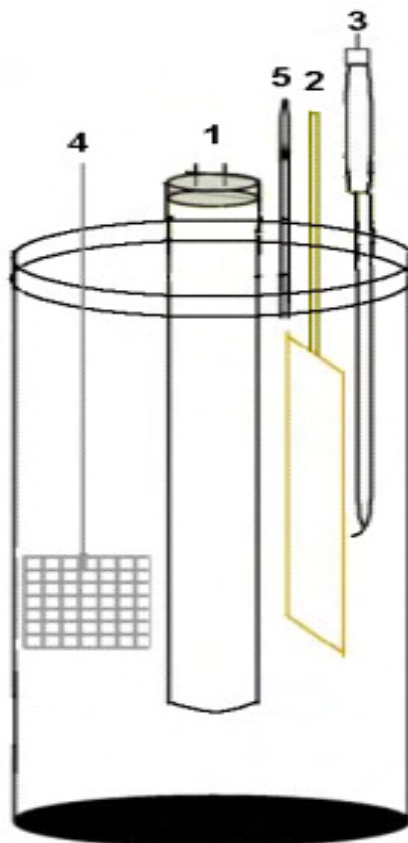


Figura 3: Esquema do reator fotoeletroquímico de vidro: (1) lâmpada UV de Xe-Hg de 125W, imersa em tudo de quartzo; (2) fotoânodo de Ti/TiO₂ (eletrodo de trabalho); (3) capilar de Luggin e eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado - ECS); (4) eletrodo auxiliar de rede de Pt; (5) borbulhador de ar comprimido.

Em um reator de vidro com camisa de refrigeração, constituído de um compartimento e volume igual a 250 cm³ foi inserido no centro um tubo de quartzo onde foi instalada uma lâmpada de Xe-Hg para iluminação UV ($\lambda < 350$ nm) do fotoânodo de Ti/TiO₂ (Área geométrica igual a 12 cm²) (2). No reator foi também instalado um eletrodo de calomelano saturado (3 mol L⁻¹ KCl) como eletrodo de

referência imerso em um capilar de Lüggin (3), e um eletrodo auxiliar de rede de platina (4) e um borbulhador de ar comprimido (5).

III. 1.3 – Instrumentação Analítica.

Um Potenciostato/Galvanostato (EG&G instruments modelo 362) operando sob potencial controlado foi utilizado nas medidas de fotoeletrocatalise.

As medidas de pH de todas as soluções foram realizadas em um pHmetro equipado com um eletrodo vidro combinado (Thermo Scientific Orion 3Star pH Benchtop) , após calibrações prévias com padrões adequado (padrão pH 7,0 e 4,0 Orion).

A fotodegradação do corante azul 291 via fotoeletrocatalise foi monitorada através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção de arranjo de diodos (DAD) efetuadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu HPLC SCL-10AVP. A separação dos componentes foi efetuada utilizando-se uma coluna de fase reversa Shimadzu CLC-ODS (C18) com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e partículas com diâmetro de 5 μm com porosidade de 100 Å . Previamente à coluna uma pré-coluna do mesmo material, porém com 1 cm de comprimento foi acoplada com o intuito de proteger a coluna principal de impurezas e partículas. As colunas são compostas de sílica gel com grupos octadecil imobilizados na fase estacionária. As amostras antes da injeção (injetor automático) foram filtradas com auxílio de uma seringa em filtros de PTFE de 0,45 μm (Unidade filtrante estéril e descartável marca Millipore modelo Millex[®]).

Espectros de absorção na região do UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro com arranjo de diodos marca HP modelo 8453 realizadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e faixa espectral de 200 a 800nm.

A remoção do carbono orgânico total (COT) oriunda do tratamento do corante foi monitorada por um analisador de carbono orgânico Shimadzu modelo 5000 A.

O consumo de oxigênio foi analisado pela demanda química de oxigênio (DQO), utilizando-se o método de refluxo com dicromato (Standard Methods 5220B).

Análise da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi realizada pelo laboratório de análises Centerlab Ambiental de Araraquara [62] (Laudos 7663, 7664 e 7665).

III. 1.4 – Procedimento e soluções.

Nos experimentos de fotoeletrocatalise utilizou-se como eletrólito de suporte cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) na concentração de 0,2 mol L⁻¹ em três valores de pH (4, 6 e 8) ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente, com concentrações iguais a 0,1 mol L⁻¹.

Nos experimentos de fotoeletrocatalise a potencial controlado, utilizou-se 250 mL de uma solução 5 mg L⁻¹ do corante disperso azul 291 dissolvido nos diferentes eletrólitos suporte NaCl ou Na₂SO₄ e também após dissolução em água sem eletrólito contínuo borbulhamento de ar comprimido. Alíquotas do corante foram removidas do compartimento após tempo de tratamento controlado em: 0, 10, 20, 30, 60, 90, e 120 minutos e submetidas a análise espectrofotométrica na região de 200 a 800 nm.

As medidas cromatográficas foram realizadas sob condições previamente otimizadas de: fase móvel contendo 85% de acetonitrila e 15% de água e vazão de 1,0

ml por minuto sob temperatura da coluna constante igual a 40 °C. Todos os reagentes utilizados foram de grau HPLC.

III. 2 – Cloração química do corante Azul 291.

A oxidação química por cloração convencional do corante orgânico disperse azul 291 foi realizada utilizando-se adição de quantidade controlada de hipoclorito de sódio em solução contendo 5 mg L⁻¹ do corante em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl. A concentração de hipoclorito comercial foi padronizada usando método volumétrico convencional [63] e ofereceu uma concentração de cloro ativo igual a 2,00 % (v/v).

O procedimento adotado para o estudo da oxidação química do corante orgânico azul 291 foi realizada com a adição de hipoclorito de sódio na mesma concentração de cloro ativo gerado durante 90 minutos de fotoeletrocatalise. As amostras do experimento conduzido para oxidação de 0,2 mol L⁻¹ de NaCl submetidos a potencial controlado de + 1,0 V gerou 800 mg L⁻¹ [60], ou seja, 8,5 ml de hipoclorito de sódio à 2,00 % (v/v) de cloro ativo. Deste modo amostras de 200 ml da solução do corante Blue 291 foram ajustadas para pH igual a 7 e tratadas com 8,5 ml de NaClO 2,00%. Amostras foram coletadas após tempo de reação de: 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos e comparadas com os dados obtidos após oxidação fotoeletrocatalítica.

III. 3 – Testes de atividade mutagênica.

O teste *Salmonella*/microsoma com as linhagens TA98 e YG1041 com e sem S9 foi utilizado para avaliar a atividade mutagênica do corante azul 291 e dos produtos de degradação. Utilizou-se o protocolo [64] de incorporação em placa com pré-

incubação: culturas (100 μ L) de *Salmonella typhimurium* das linhagens TA98 e YG1041 (uma derivação da linhagem TA98, capaz de produzir altos níveis de nitroreductase e *O*-acetiltransferase) [65], provenientes de ampolas de uso rotineiro, foram inoculadas em 20 mL de caldo nutriente e crescidas por 16 horas a 37 °C sob agitação. Após crescimento, as culturas foram mantidas sob refrigeração até o momento do teste.

Em tubos previamente esterilizados foram colocados 100 μ L da cultura (aproximadamente 10^9 células mL⁻¹), 100 μ L da solução teste (do corante ou dos produtos) e 500 μ L de tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹, para o ensaio na ausência de ativação metabólica, ou o mesmo volume da mistura S9 para o ensaio na presença de ativação metabólica. Os tubos foram homogeneizados e incubados a 37 °C por 30 minutos sem agitação. Após incubação, foram adicionados 2,0 mL de agár de superfície; então, a mistura foi homogeneizada e vertida em placa de Petri com 20 mL de agár mínimo. As placas foram incubadas invertidas, por 66 horas em temperatura de 37 °C ($\pm 0,5$ °C). As colônias foram contadas avaliando-se a taxa de reversão espontânea das linhagens. Os resultados foram estatisticamente analisados pelo modelo de Bernstein, utilizando o programa Salanal. Os resultados foram expressos em revertentes/mg de composto testado.

A fração S9 foi preparada a partir de microssomas de célula de fígado de rato [66], tratados com o indutor enzimático AROCLOR 1254 (MolTox, Boone, NC). A mistura S9 foi preparada na concentração 4% v/v e mantida em banho de gelo durante os experimentos.

Água ultrapura estéril foi empregada como controle negativo. Os controles positivos foram 4-nitroquinolina (Acros) 0,25 μ g/placa e 2-aminoantraceno (Sigma-Aldrich) 2,5 μ g/placa para ambas as linhagens na ausência e presença da mistura S9, respectivamente. As amostras foram consideradas positivas quando se obteve uma

ANOVA significativa e uma dose resposta. As amostras anterior e após o processo de oxidação (os veículos também) foram dissolvidas em 60 mL de água ultrapura estéril em uma concentração de corante de 0,83 mg L⁻¹. Os veículos usados foram cloreto de sódio e sulfato de sódio, e as soluções destes sais foram testadas como controles negativos (branco). Cinco doses variando de 0,05 a 2,00 mL por placa foram testadas em duplicatas, ambas na presença e na ausência da mistura S9. As correspondentes doses em µg de corante são apresentadas nas tabelas 4-8. Pela linhagem YG1041 ser mais sensível que a TA98 ao corante disperso blue 291 [25] as doses não foram as mesmas para ambas a linhagens. Esta modificação foi necessária devido às limitações quantitativas da amostra.

Resultados de testes empregando estas linhagens são úteis para a compreensão do papel da redução do grupo nitro na mutagenicidade de certos compostos. Assim, o ensaio *Salmonella*/microsoma, apesar de ser um teste bacteriano, é uma ferramenta importante capaz de prever os possíveis efeitos desses compostos para a saúde humana após ingestão, pois a *Salmonella* é uma enterobactéria, com características metabólicas similares à flora intestinal de mamíferos.

Outro teste é realizado testando-se também o sistema de metabolização exógeno (S9). Alguns compostos químicos necessitam ser metabolizados para exercerem seus efeitos mutagênicos [45]. Como as bactérias não têm o sistema de oxidação Citocromo P-450 usado pelos vertebrados em destoxificação metabólica de compostos exógenos é importante mimetizar esse sistema nos ensaios. Tal procedimento é feito mediante adição de um homogeneizado de células de fígado de rato pré-tratado com o indutor enzimático Araclor-1254 (S9), conforme descrito na seção experimental. Assim os pró-mutágenos, ou seja, substâncias que exercem sua atividade mutagênica após metabolização serão detectadas pela adição de S9, e os mutágenos de ação direta, ou

seja, aqueles que não precisam ser metabolizados para exercerem seu efeito mutagênico serão identificados na ausência de S9. Todos os ensaios são sempre realizados comparando-se com controles negativos e positivos, de forma a assegurar a capacidade de resposta da linhagem e a eficácia do sistema de ativação metabólica.

III. 4 – Espectrometria de massas.

A análise da degradação quanto a possíveis subprodutos organoclorados formados durante a cloração química e a fotodegradação foi analisada através da técnica de espectrometria de massas através de um equipamento UltrOTOFG – ESI-TOF Mass Spectrometer da fabricante Bruker Daltonics, Billerica, MA, EUA. Este aparelho é de alta resolução necessitando de calibração interna e externa antes de realizar as análises. Usa-se para a calibração interna uma solução de Na-TFA a 10 mg/ml (TOF). Para a realização das análises foi utilizado uma bomba de infusão com uma vazão de 300 µl/h, End plate 4000 volts, Capillary 4500 volts, Capillary exit 300 volts, Skimmer 1 de 55 volts, Skimmer 2 de 25 volts, transfer 90 µs, collision exit gate 65 µs, dry gas temperature 160 C, dry gas flow de 4 l.min⁻¹, Neb. Gas Pressure de 2 bar e o gás usado no caso é o nitrogênio. A fase móvel usada para a solubilização das amostras foi acetonitrila, e o modo de detecção foi positivo para a realização das análises. As amostras antes da injeção foram filtradas com auxílio de uma seringa em filtros de PTFE de 0,45 µm (Unidade filtrante estéril e descartável marca Millipore modelo Millex[®]).

IV. – Resultados e Discussão

IV. 1 – Análise do corante 291 por CLAE-DAD.

Investigaram-se primeiramente as melhores condições experimentais para separação e detecção do corante azul 291 por cromatografia líquida de alta eficiência usando detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD). Os parâmetros cromatográficos foram otimizados testando várias combinações e a melhor condição foi: composição da fase móvel ACN/H₂O 85/15%, vazão de 1 ml/min e temperatura da coluna de 40 °C. Onde se obteve melhor separação dos componentes presentes na formulação comercial do corante 291, como mostrado na Figura 4. A ocorrência de um pico bem definido em menor intensidade no tempo de retenção (*t_r*) igual a 5,7 minutos corresponde à provável na amostra e não foi considerado.

Após a otimização dos parâmetros cromatográficos fez-se uma curva analítica da área dos picos do corante azul 291 que elue em 8,34 minutos *vs* concentração para o corante investigado. Os cálculos do limite de quantificação (LOQ) e do limite de detecção (LOD) foram determinados usando injeções de 20 µl realizadas em triplicatas e a respectiva curva é apresentada na Figura 5.

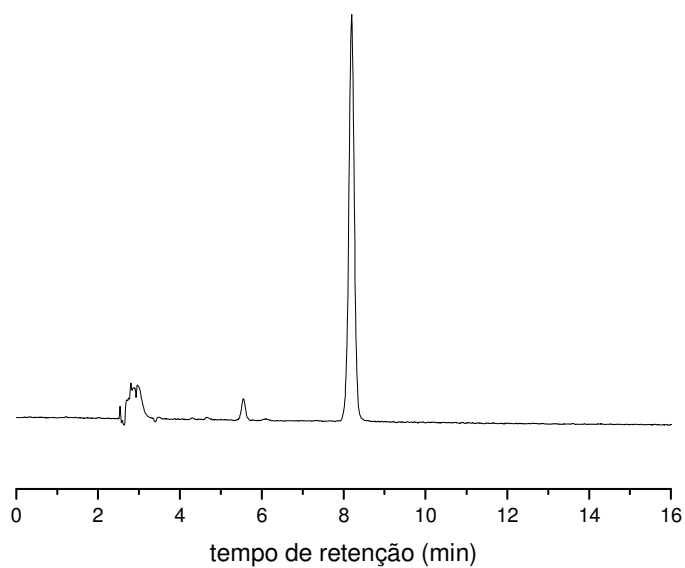


Figura 4: Perfil cromatográfico de uma solução $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos. Fase móvel Acetonitrila/Água 85:15, temperatura da coluna 40°C e vazão $1,0 \text{ ml}/\text{min}$.

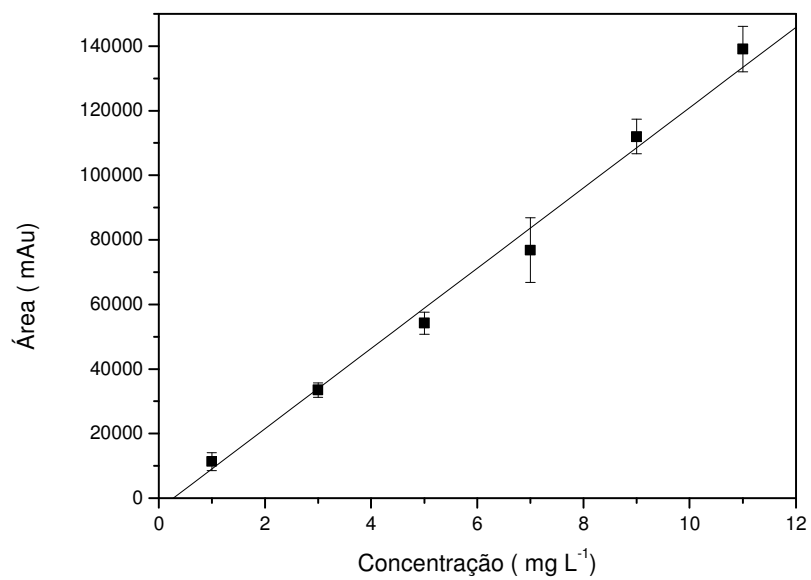


Figura 5: Curva analítica obtida a partir da solução do corante disperso azul 291. Fase móvel Acetonitrila/Água 85:15, temperatura da coluna 40°C e vazão $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

A equação da curva analítica e os valores de seu limite de detecção e de quantificação são reportados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados obtidos da curva analítica para a determinação cromatográfica do corante disperso azul 291 pela técnica de CLAE-DAD, na faixa entre 1ppm a 11ppm, e limites de detecção e quantificação obtidos pela metodologia proposta.

Corante	Equação da curva	r²	LOD (mg.L ⁻¹)	LOQ (mg.L ⁻¹)
Blue 291	$A = -3400,75 + 12435,97C$	0,9962	0,59	1,96

A = Área (mAU); **C** = concentração (ppm/mg.L⁻¹); **r²** = coeficiente de correlação linear ; **LOD** = Limite de Detecção; **LOQ** = Limite de Quantificação

Como pode ser observado na curva analítica da Figura 5, o intervalo estudado (1 até 11 mg.L⁻¹) mostrou-se linear pela técnica de CLAE-DAD. O valor de correlação (r²) foi de 0,9962 (Tabela 1) sendo o método de análise viável. Para este trabalho foram seguidas as recomendações da IUPAC [67], que propõe o cálculo do limite de detecção baseado na relação $LOD = 3 \times (SD/B)$, onde o SD é o desvio padrão do eixo y calculado a partir a regressão linear da curva analítica e B a inclinação da reta da curva analítica (coeficiente angular). O limite de quantificação (LOQ) é determinado de acordo com a equação: $LOQ = 10 \times (SD/B)$, cujos parâmetros (SD – desvio padrão e B – coeficiente angular) são baseados na resposta da inclinação da curva analítica.

IV. 2 – Análise espectrofotométrica do corante azul 291.

A espectrofotometria baseia-se na absorção de radiação eletromagnética por determinadas funções na molécula, quando os seus elétrons se movimentam entre níveis energéticos [68]. Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite-nos, por exemplo, identificar substâncias com

base no seu espectro [69]. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância, segundo a Lei de Lambert-Beer. Dessa forma procedeu-se a análise do componente singular da amostra através do acompanhamento do espectro de absorção.

Devido à baixa concentração do corante e sua baixa absorvidade molar, o espectro de absorção na região do UV-VIS para solução 5 mg L^{-1} do corante Disperso azul 291 foi obtido pelo registro em cromatogramas CLAE-DAD em modo hidrodinâmico correspondente ao tempo de retenção de 8,34 minutos, o qual é apresentado na Figura 6.

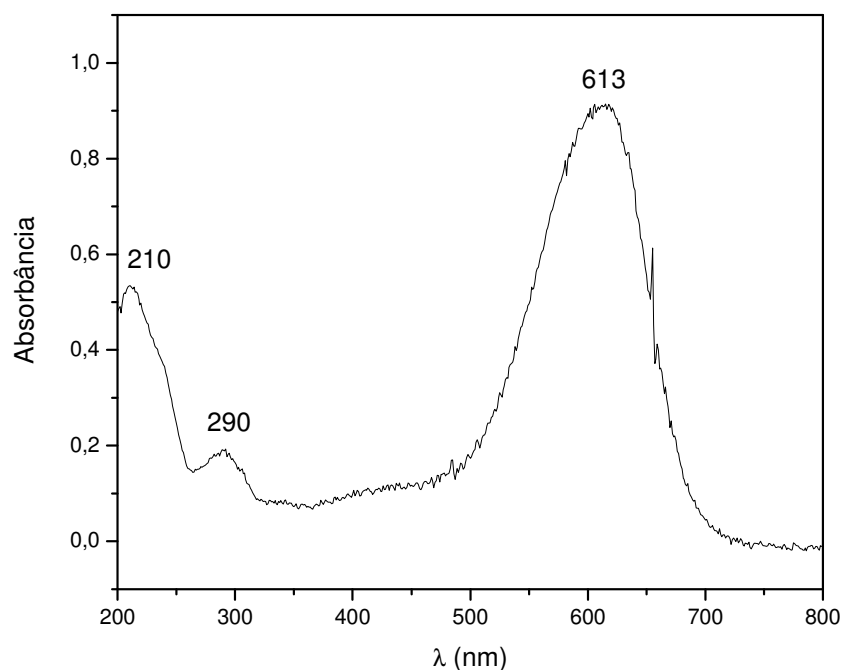


Figura 6: Espectro de absorbância na região do UV-VIS obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico singular do corante disperso azul 291 (613 nm) que elue em 8,34 minutos; Fase móvel ACN/H₂O 85:15, T = 40°C, Vazão = 1mL min⁻¹.

O espectro obtido para o corante azul 291 apresenta absorção máxima em 613 nm, banda atribuída a transições $n_s \rightarrow \pi$ do grupo azo (presente nas estruturas das

moléculas) e absorções ao redor de 290 nm presente na região do UV é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo [2]. Quanto ao pico em 210 nm provavelmente é devido à insaturações do anel aromático e outras densidades eletrônicas que permitem excitação.

IV. 3 – Efeito do Eletrólito de Suporte e pH.

IV. 3.1 – Oxidação fotoeletrocatalítica do corante blue 291 em cloreto de sódio.

Soluções aquosas contendo 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 foram submetidas à oxidação fotoeletrocatalítica em NaCl 0,2 mol L⁻¹, sob valores de pH 4, 6 e 8. As soluções foram irradiadas com luz UV e submetidas à concomitante potencial de +1,0V. Os respectivos espectros obtidos pelo modo CLAE-DAD são apresentados nas figuras 7, 8 e 9, para os pH 4, 6 e 8 respectivamente.

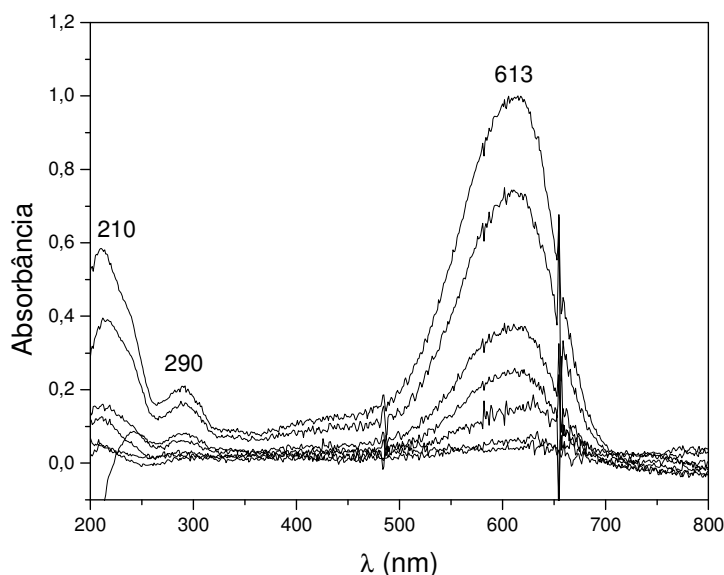


Figura 7: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de 0,2 mol L⁻¹ de íons cloreto a pH igual a 4, E=+1,0V fotoânodo Ti/TiO₂. Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em: 8,34 minutos.

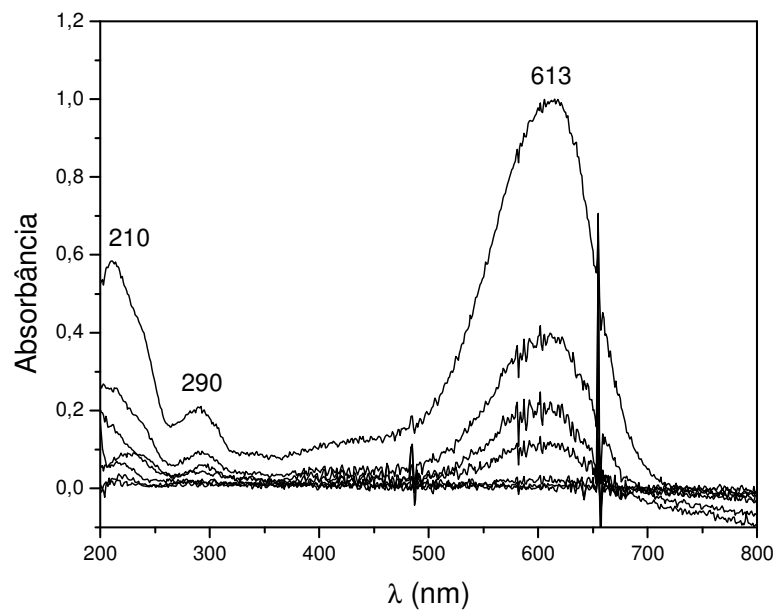


Figura 8: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a pH igual a 6, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em: 8,34 minutos.

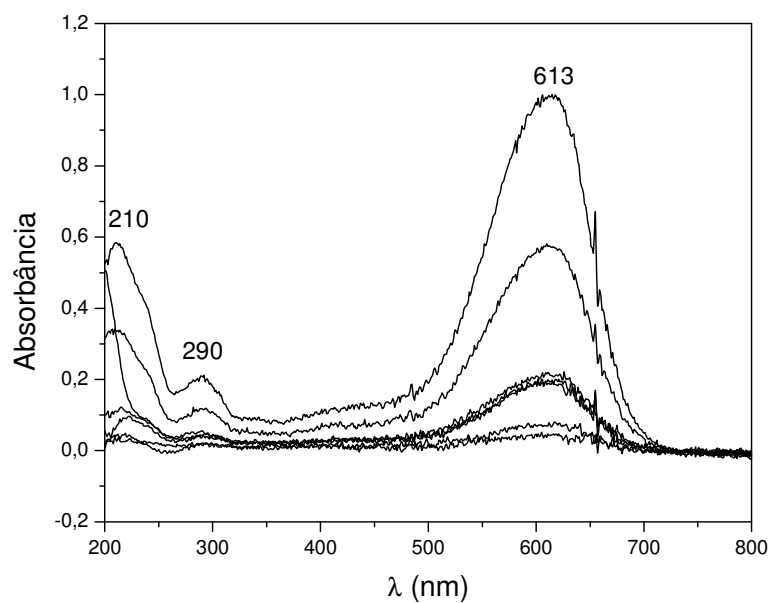


Figura 9: Espectros de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a pH igual a 8, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em: 8,34 minutos.

As análises desses espectros indicam que a fotoeletrocatalise foi eficaz tanto para remover a banda do cromóforo após 120 minutos em todos os valores de pH estudados tanto para diminuir as bandas da região do ultravioleta, sugerindo que também os centros aromáticos do corante estão sendo degradados. Para uma melhor comparação entre os pH estudados colocou-se em gráfico a porcentagem de remoção da cor durante os experimentos sob diferentes valores de pH, monitorando-se a diminuição da banda de absorção em 613 nm. O respectivo gráfico é mostrado na figura 10.

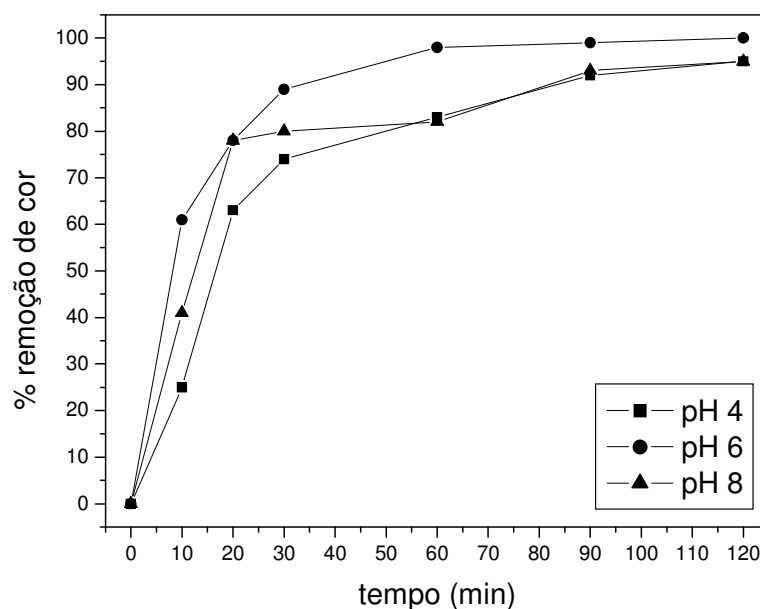


Figura 10: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em diferentes valores de pH por tempo de fotoeletrocatalise realizada em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

Os gráficos apontam que a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto é mais eficiente em pH 6. Após 10 minutos de fotoeletrocatalise as porcentagens de remoção de cor eram aproximadamente de 25%, 60% e 40% nos valores de pH 4, 6 e 8 respectivamente. No entanto, após 60 minutos de fotoeletrocatalise observa-se 98 %

de remoção em pH 6, enquanto que em pH 4 e 8 apenas 83 e 82 % respectivamente. Após 120 minutos de fotoeletrocatalise 100% de remoção é obtida em pH 6 e 95% para os valores de pH 4 e 8, no entanto em todos os experimentos observa-se boa eficiência de degradação.

IV. 3.2 – Oxidação fotoeletrocatalítica do corante blue 291 em sulfato de sódio.

Com intuito de comparar a influência do eletrólito na eficiência da fotoeletrocatalise para descolorir o corante azul 291 realizou-se outra série de experimentos mudando-se o eletrólito de suporte de cloreto para sulfato. A remoção da cor durante a fotoeletrocatalise em meio contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato (Sulfato de sódio) foi avaliada nas mesmas condições experimentais de pH (4, 6 e 8). Alíquotas foram removidas nos tempos de 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos e os respectivos espectros obtidos pelo modo CLAE-DAD são apresentados nas figuras 11, 12 e 13, para os pH 4, 6 e 8 respectivamente.

Os resultados obtidos indicam que a remoção de cor através da técnica de fotoeletrocatalise em Na_2SO_4 é rápida e eficiente em todos os valores de pH investigados. Após 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato em pH 6 observa-se total remoção da banda em 613 nm. Para melhor comparação entre os resultados foi colocado em gráfico a porcentagem de remoção de cor por tempo de fotoeletrocatalise, cujo gráfico é apresentado na figura 14.

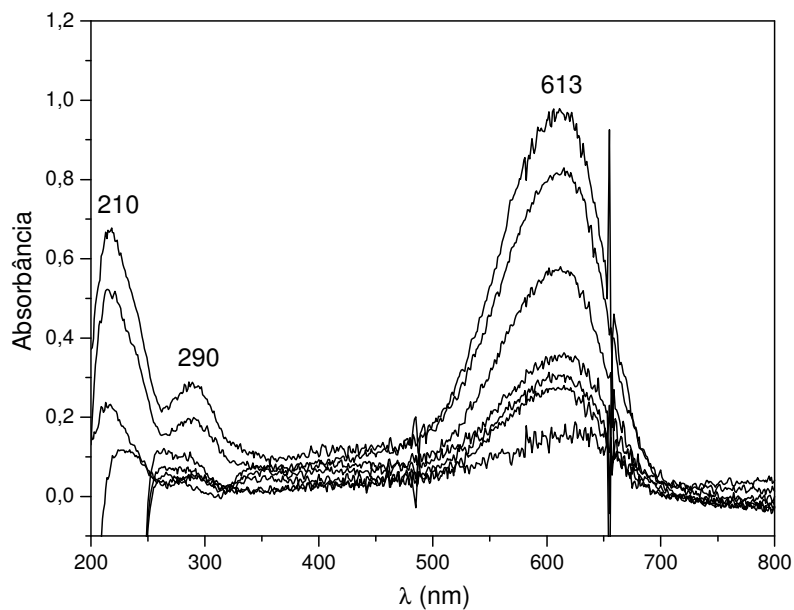


Figura 11: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato a pH igual a 4, $E=+1,0\text{V}$, fotoânodo Ti/TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos.

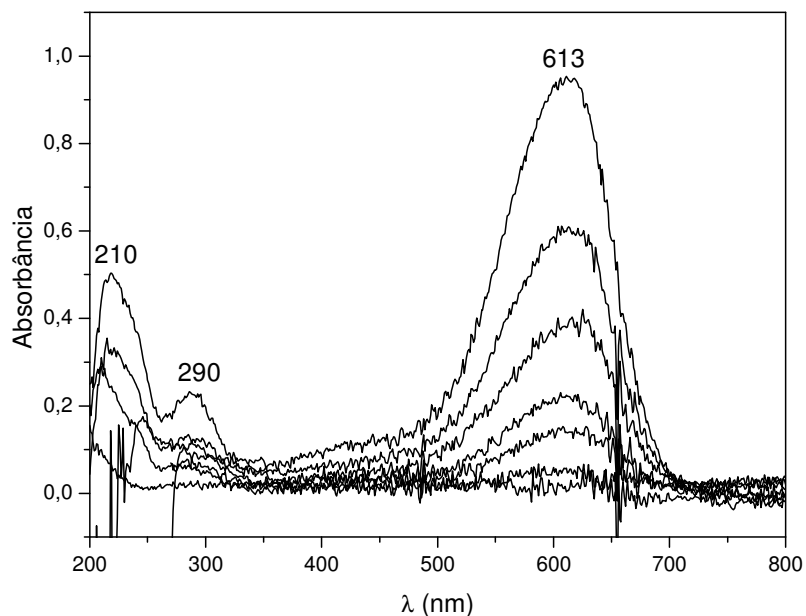


Figura 12: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato a pH igual a 6, $E=+1,0\text{V}$, fotoânodo Ti/TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos.

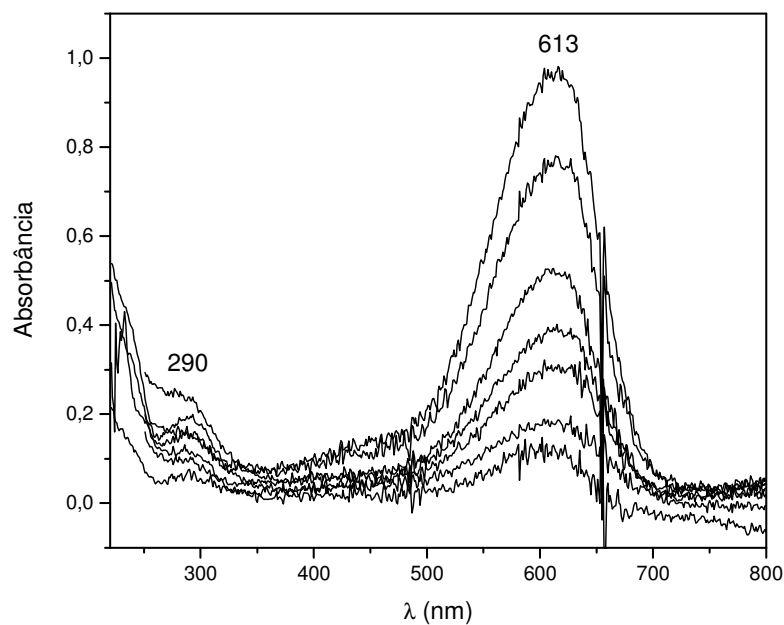


Figura 13: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato a pH igual a 8, $E=+1,0\text{V}$, fotoânodo Ti/TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos.

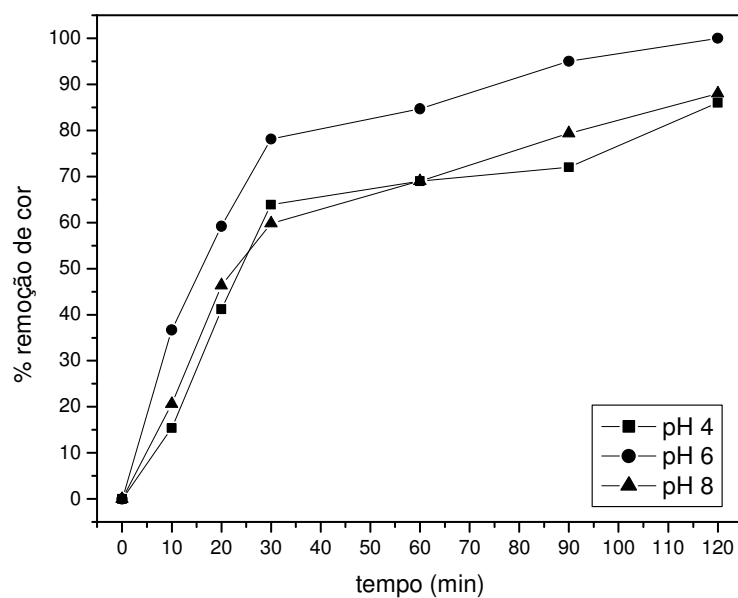


Figura 14: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em diferentes valores de pH por tempo de fotoeletrocatalise realizada em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato, $E=+1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

Verificou-se que a fotoeletrocatalise em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons sulfato também apresenta melhor eficiência quando realizada em pH 6. Após 10 minutos de fotoeletrocatalise as porcentagens de remoção de cor eram aproximadamente de 15%, 35% e 21% para os valores de pH 4, 6 e 8 respectivamente. Após 60 minutos de fotoeletrocatalise em pH igual a 6 já se observa 85 % de remoção de cor e apenas 70 % nos valores de pH 4 e 8. Para todos observam-se valores máximos de 86, 100 e 90% após 120 minutos de fotoeletrocatalise em valores de pH 4, 6 e 8 respectivamente.

IV. 3.3 – Oxidação fotoeletrocatalítica do corante blue 291 na ausência de eletrólito de suporte.

Com o intuito de comparar a influência da adição do eletrólito de suporte na eficiência da fotoeletrocatalise para descolorir o corante azul 291 realizou-se outra série de experimentos sem a adição do eletrólito à solução. Alíquotas foram removidas nos tempos de 0, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos e os respectivos espectros obtidos pelo modo CLAE-DAD são apresentados na figura 15.

O efeito do eletrólito sobre a eficiência da fotoeletrocatalise na degradação do corante é comparado na figura 16.

A análise deste gráfico sugere uma grande diferença entre a adição ou não de um eletrólito suporte visto que 100% de remoção da cor é obtido apenas após 120 minutos de fotoeletrocatalise em ambos os eletrólitos, enquanto que aproximadamente 65% de remoção é obtida na fotoeletrocatalise realizada na ausência de um eletrólito de suporte.

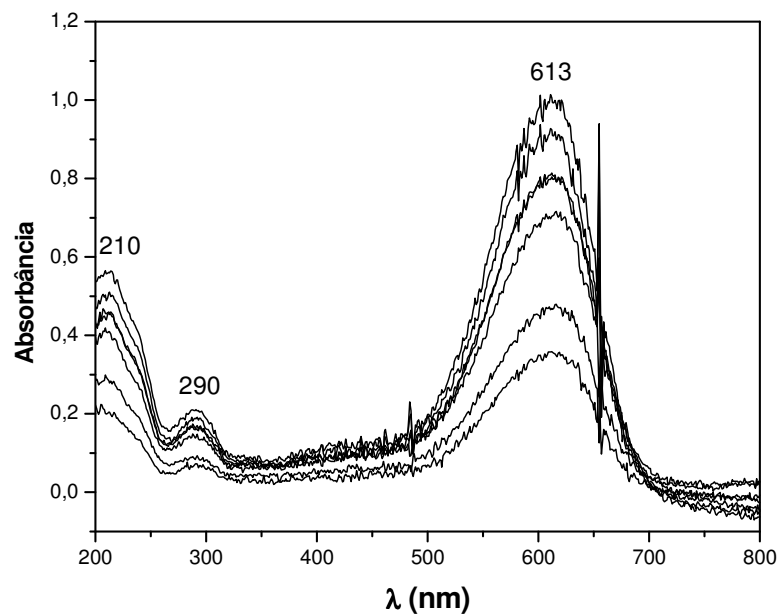


Figura 15: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a fotoeletrocatalise realizada na ausência de eletrólito de suporte, $E=+1,0V$, fotoânodo Ti/TiO_2 , Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante disperso azul 291 que elue em 8,34 minutos.

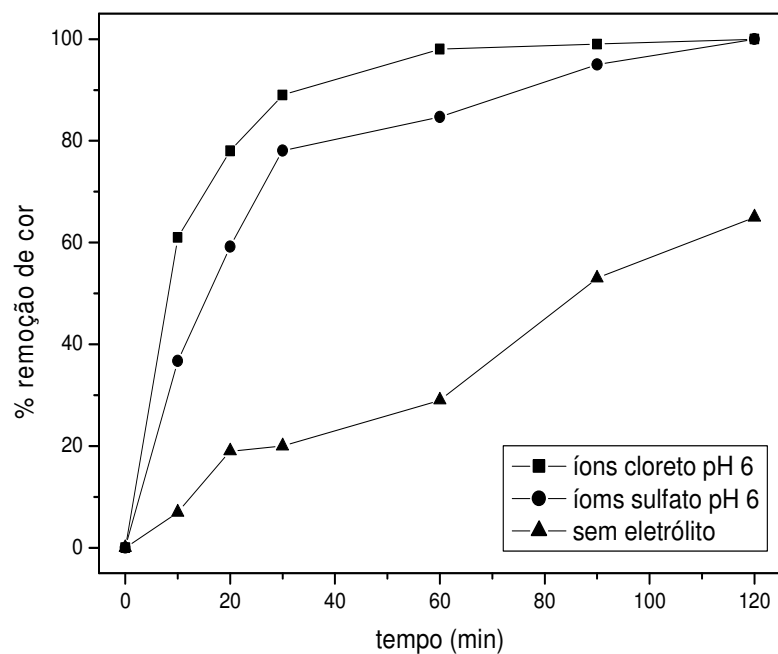


Figura 16: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} na presença e na ausência de eletrólito de suporte, $E=+1,0V$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

IV. 3.4 – Análise da influência do eletrólito de suporte.

O decaimento inicial da absorbância do corante em λ igual a 613 nm em função do tempo de fotoeletrocatalise foi investigado para cloreto e sulfato considerando-se as leis de velocidade. Gráficos de $\ln A^\circ/A$ vs tempo mostraram relações lineares para degradação em cloreto, sulfato e sem eletrólito em pH 4, 6 e 8 como mostra a Figura 17. As constantes de velocidade obtidas pelo coeficiente angular das retas são apresentadas na Tabela 2.

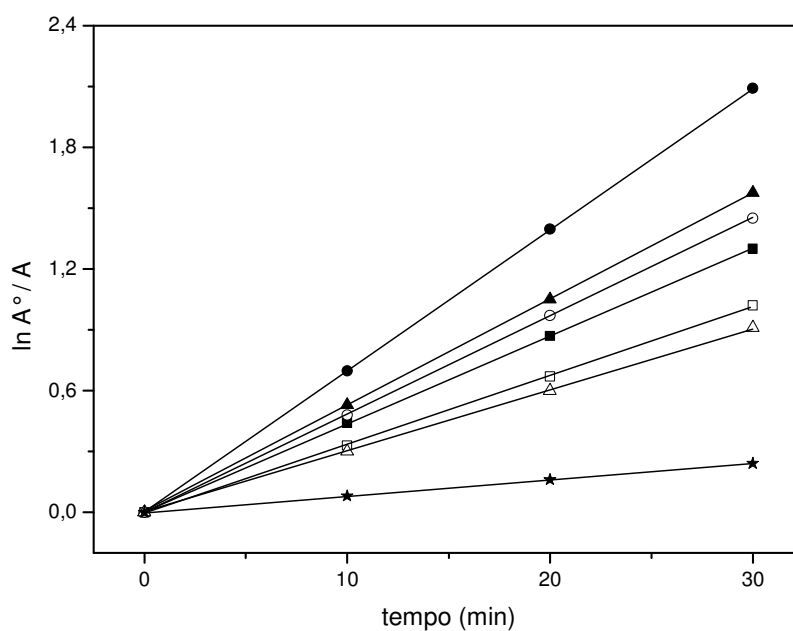


Figura 17: Gráfico do decaimento inicial da absorbância máxima do corante azul 291 durante o experimento de fotoeletrocatalise realizado em: NaCl 0,2 mol L⁻¹ nos pH 4 (■), 6 (●) e 8 (▲); Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ nos pH 4 (□), 6 (○) e (△); e na ausência de eletrólito de suporte (★).

Tabela 2: Constantes de descoloração para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante disperso azul 291 em eletrodo de Ti/TiO₂, em diferentes eletrólitos de suporte, nos pH estudados, Concentração do corante Blue 291 = 5mg L⁻¹, λ = 613nm.

Eletrólito de Suporte	pH	Constante de degradação k (min⁻¹)
NaCl 0,2 mol L ⁻¹	4	0,0431
	6	0,0691
	8	0,0525
Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	4	0,0342
	6	0,0490
	8	0,0312
Sem eletrólito	7	0,0080

Estes resultados mostram que a reação de degradação para o corante disperso azul 291 é de pseudo primeira ordem. Os resultados obtidos confirmam que a fotoeletrocatalise realizada em meio contendo íons cloreto é mais eficiente na remoção da cor comparada à realizada em meio de íons sulfato, visto que a maior constante de degradação foi de 0,0691 min⁻¹ para a fotoeletrocatalise realizada em meio de cloreto em pH 6 enquanto que o valor de 0,0490 min⁻¹ são obtidos para a fotoeletrocatalise realizada em meio contendo sulfato.

Em comparação com a adição de um eletrólito de suporte ao experimento foi calculada a constante de fotodescoloração para a oxidação fotoeletrocatalítica realizada na ausência de um eletrólito de suporte. O valor para a constante é de 0,0080 min⁻¹ (Tabela 2), sendo aproximadamente nove vezes menor que o valor encontrado para a fotoeletrocatalise realizado em meio contendo íons cloreto (0,691 min⁻¹), o que mostra ser indispensável a adição de um eletrólito de suporte ao experimento fotoeletrocatalítico.

Após ativação de um semicondutor pela irradiação ultravioleta, com comprimento de onda menor que 380 nm há excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A excitação produz lacunas (h⁺) na banda de valência que

atuarão como sítios oxidantes, enquanto os elétrons (e^-) fotogerados combinam com o oxigênio dissolvido evitando a recombinação do par elétron lacuna [70-71] formando inicialmente o íon-radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e posteriormente peróxidos [58-59]. Este último pode reagir com o elétron fotogerado (ou íon-radical superóxido) formando radicais $\bullet OH$ [72]. Neste mecanismo, tanto a água molecular como a dissociada (grupos OH^- ligados na superfície do TiO_2) reagem com as lacunas h^+ fotogerados para formar radicais hidroxilas ($E^\circ=2,73V$) altamente oxidantes [71].

Embora as reações fotocatalíticas 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 21.



2) O oxigênio adsorvido atua como um acceptor do elétron fotogerado, inibindo a recombinação do par elétron-lacuna (equação 22).



3) A água dos grupos OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor na presença da lacuna fotogerada dão origem aos radicais hidroxilas altamente oxidantes (equações 23 e 24).

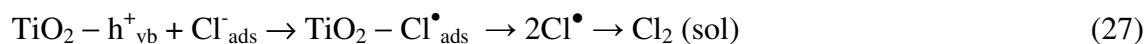


4) A matéria orgânica pode ser degradada diretamente na superfície do semicondutor pela lacuna fotogerada, ou através do radical hidroxila, podendo ocorrer a mineralização completa das espécies orgânicas (equações 25 e 26).



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

Este procedimento seria esperado em processo fotoeletrocatalítico contendo sulfato como eletrólito de suporte. No entanto, para os experimentos de fotoeletrocatalise 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 27.



Paralelamente, a reação de radicais hidroxila na presença de Cl^- poderiam levar à formação de radicais Cl^\bullet ou $\text{Cl}_2\bullet^-$ segundo a equação 28:



Considerando que radicais cloro ($E^\circ=2,55V$) são agentes oxidantes mais eficientes que cloro ativo ($E^\circ=1,36V$) a degradação fotoeletrocatalítica do corante seria facilitada em meio de cloreto levando à total descoloração da solução do corante disperso azul 291.

Deste modo podemos concluir que processos fotoeletrocatalíticos conduzidos em meio ácido podem ser favorecidos pela adsorção preferencial do cloreto em detrimento da água na superfície do eletrodo, o qual potencializa o processo de fotoeletrocatalise pois diminui a recombinação. 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, a fotoeletrocatalise em meio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio como eletrólito de suporte pode ser uma alternativa eficiente para a remoção do corante disperso azul 291 com boa eficiência nos três valores de pH estudados, sendo que aparentemente é mais eficiente em meio levemente ácido onde a adsorção de íons cloreto é maior [60].

IV. 4 – Análise dos produtos gerados durante oxidação fotoeletrocatalítica do corante azul 291 por CLAE-DAD.

Conhecendo-se o perfil cromatográfico para a amostra em uma solução aquosa 5 mg L^{-1} que apresenta um pico bem definido em tempo de retenção de 8,34 minutos foi realizado um acompanhamento da degradação fotoeletrocatalítica em meio contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto nos valores de pH iguais a 4, 6 e 8. Os respectivos cromatogramas são apresentados nas figuras 18, 19 e 20, respectivamente para todos os pH.

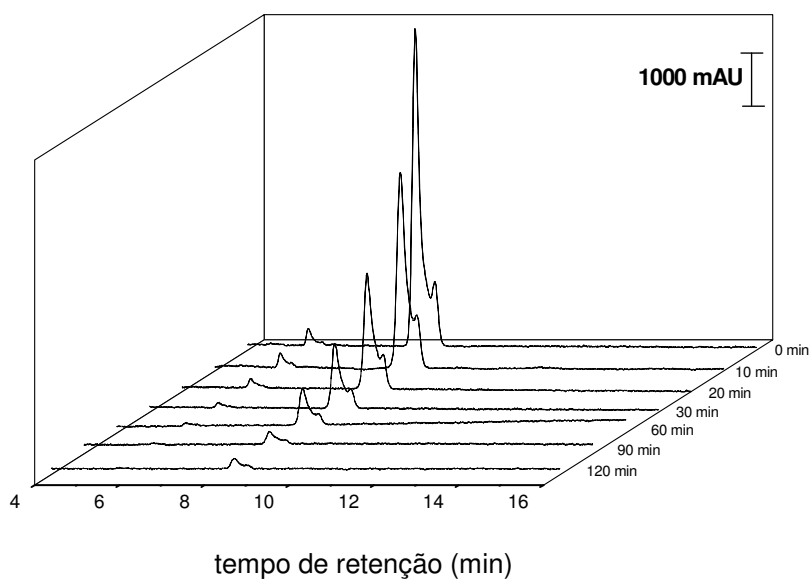


Figura 18: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0V$ fotoânodo Ti/TiO₂.

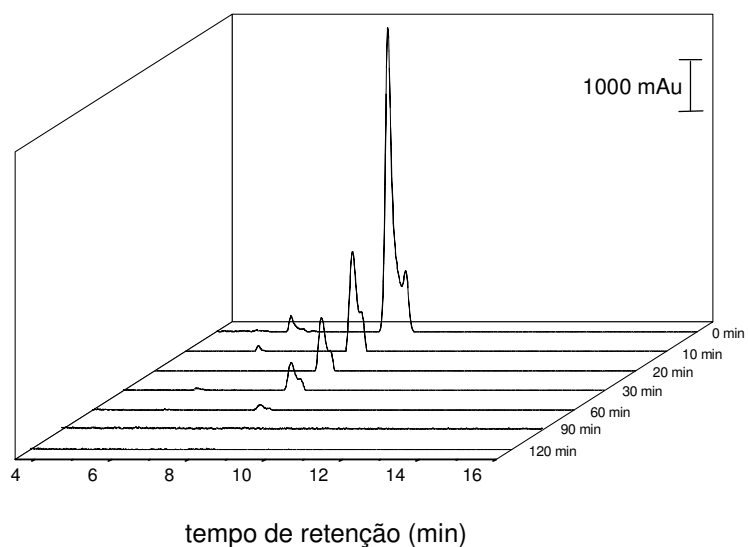


Figura 19: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0V$ fotoânodo Ti/TiO₂.

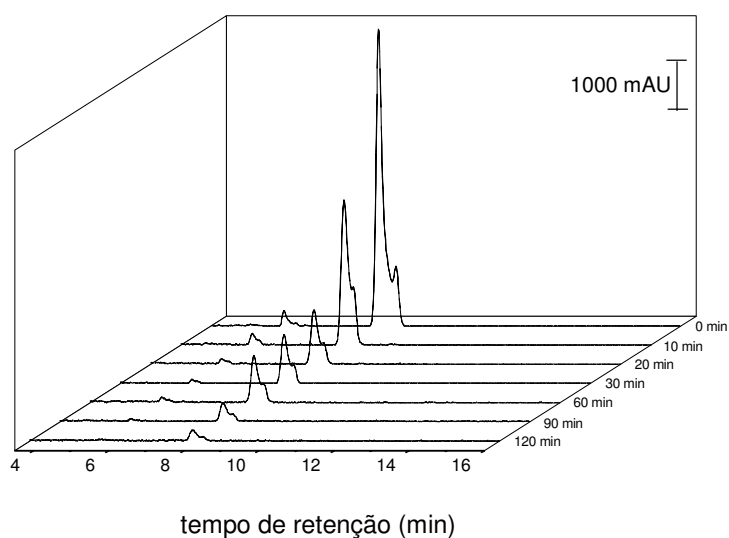


Figura 20: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio NaCl 0,2 mol L⁻¹ pH 8 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , E=1,0V fotoânodo Ti/TiO₂.

A análise dos cromatogramas indica que a fotoeletrocatalise foi mais bem sucedida na degradação do corante disperso azul 291 em pH 6, onde se observa 100% de remoção do pico do corante em apenas 90 minutos de experimento. Nos valores de pH 4 e 8 também se observa grande diminuição do sinal do corante, porém o mesmo ainda persiste após 120 minutos.

Para melhor visualizar os resultados obtidos analisando os cromatogramas acima, foi feito um gráfico de área (área em um tempo t (A_f) pela área no tempo zero da fotoeletrocatalise (A_i)) por tempo de fotoeletrocatalise (figura 21), que confirma este resultado. Nas condições cromatográficas utilizadas nenhum intermediário foi detectado.

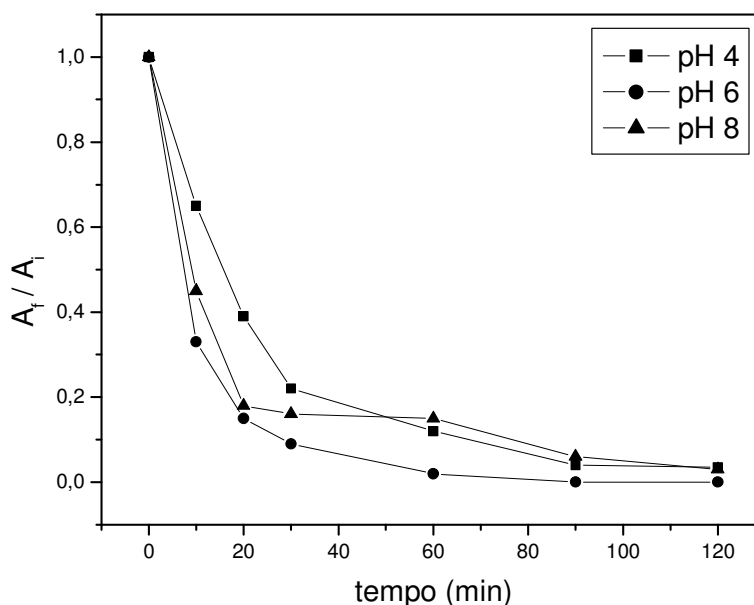


Figura 21: Gráfico de área (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise de 5 mg L⁻¹ do corante disperso azul 291 em NaCl 0,2 mol L⁻¹ em valores de (■) pH 4; (●) pH 6 e (▲) pH 8, sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO₂.

Os cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica em sulfato de sódio nas mesmas condições experimentais são apresentados nas figuras 22, 23 e 24, respectivamente para todos os pH.

Gráficos de áreas por tempo de fotoeletrocatalise foram construídos e mostrados na Figura 25 para melhor avaliar o grau de extinção do sinal do corante.

Estes resultados mostram que a fotoeletrocatalise realizada em meio contendo 0,2 mol L⁻¹ de íons sulfato teve um melhor resultado para a degradação do corante quando realizada em pH igual a 6, atingindo após 120 minutos 94, 100 e 94% respectivamente nos pHs 4, 6 e 8.

Estes resultados confirmam aqueles obtidos previamente, apontando um desempenho satisfatório da fotoeletrocatalise tanto em meio de cloreto quanto em sulfato.

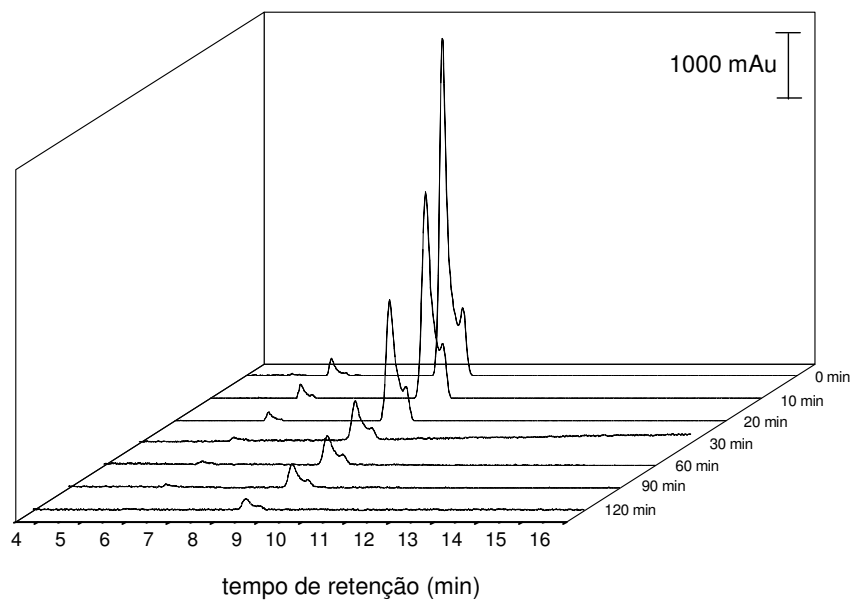


Figura 22: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

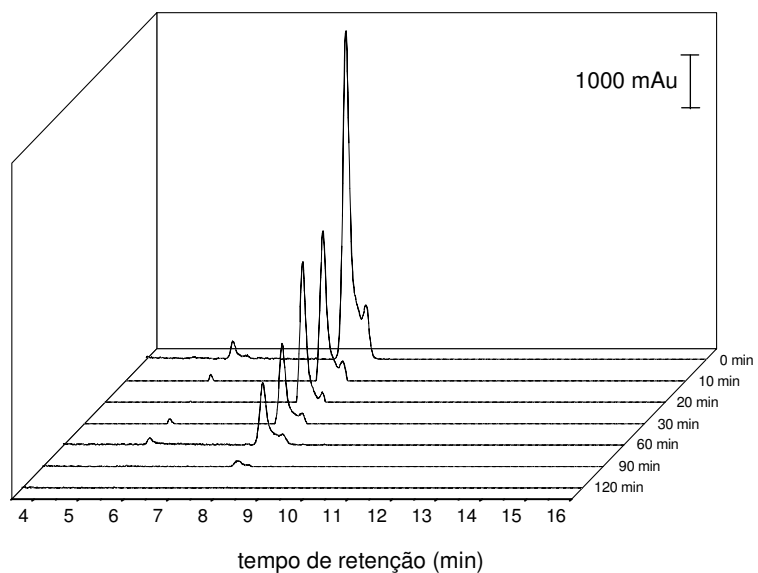


Figura 23: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise , $E=1,0\text{V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

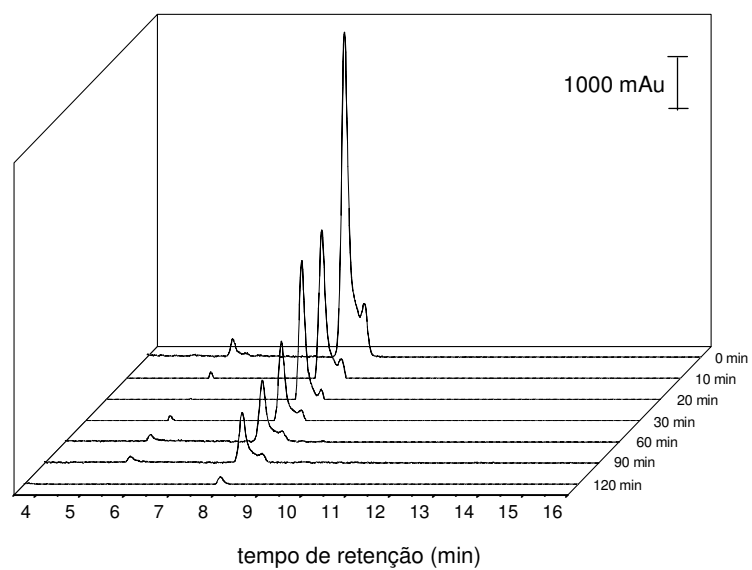


Figura 24: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 em meio Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 obtido a 613 nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise, $E=1,0 \text{ V}$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

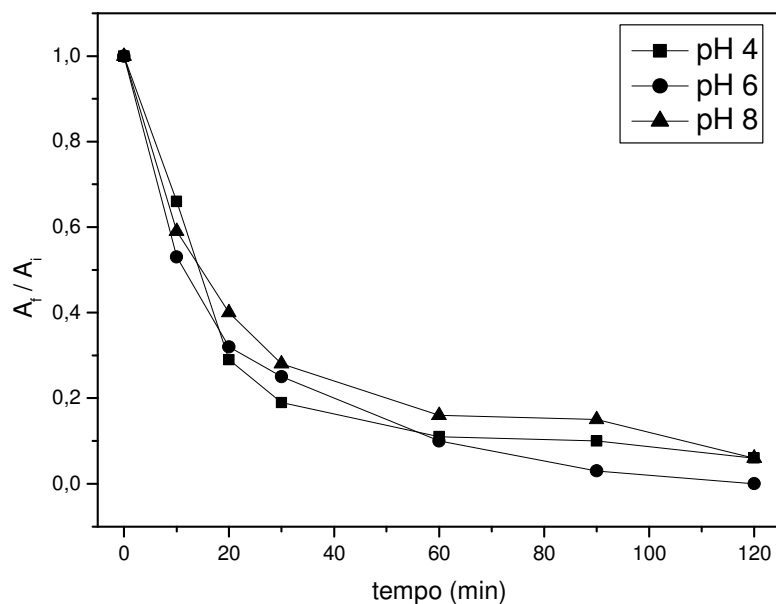


Figura 25: Gráfico de área (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise de 5 mg L^{-1} do corante disperso azul 291 em Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de (■) pH 4; (●) pH 6 e (▲) pH 8, sob potencial de $+1,0 \text{ V}$ e fotoânodo de Ti/TiO_2 .

Para avaliar a importância de um eletrólito de suporte durante a fotoeletrocatalise, como feito para a descoloração nas figuras 15 e 16, foi realizado um acompanhamento da degradação fotoeletrocatalítica do corante na ausência de um eletrólito de suporte sem mudança no pH da solução, que tinha o valor de 7,22. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120 minutos e injetadas nas condições já conhecidas. O cromatograma é apresentado na figura 26.

A Figura 27 compara os resultados sem eletrólito com aqueles obtidos dos experimentos de fotoeletrocatalise na presença de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto e sulfato.

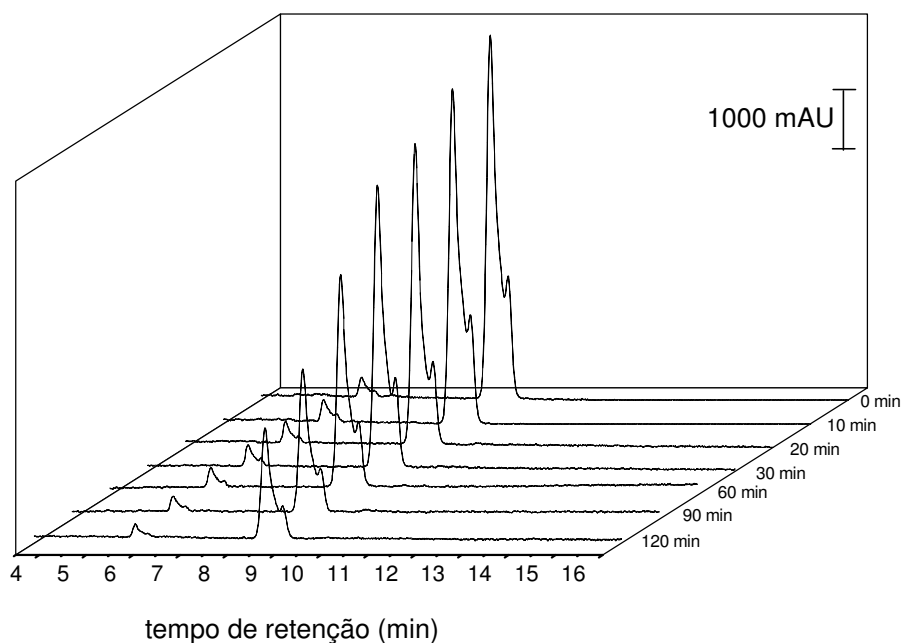


Figura 26: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 na ausência de eletrólito de suporte obtido a 613nm nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise, $E=1,0V$ fotoânodo Ti/TiO_2 .

Este resultado mostra que é possível realizar uma fotoeletrocatalise na ausência de eletrólito de suporte com uma velocidade bem inferior ao obtido quando realizada na presença do mesmo. No entanto o método fotoeletrocatalítico não poderia ser usado

para tratamentos de águas para a população sem a adição de eletrólito, sendo que em água potável o limite de íons principalmente sódio e outros ânions é de até 175 mg/200ml (Padrões de qualidade/potabilidade Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA, resolução 309/99).

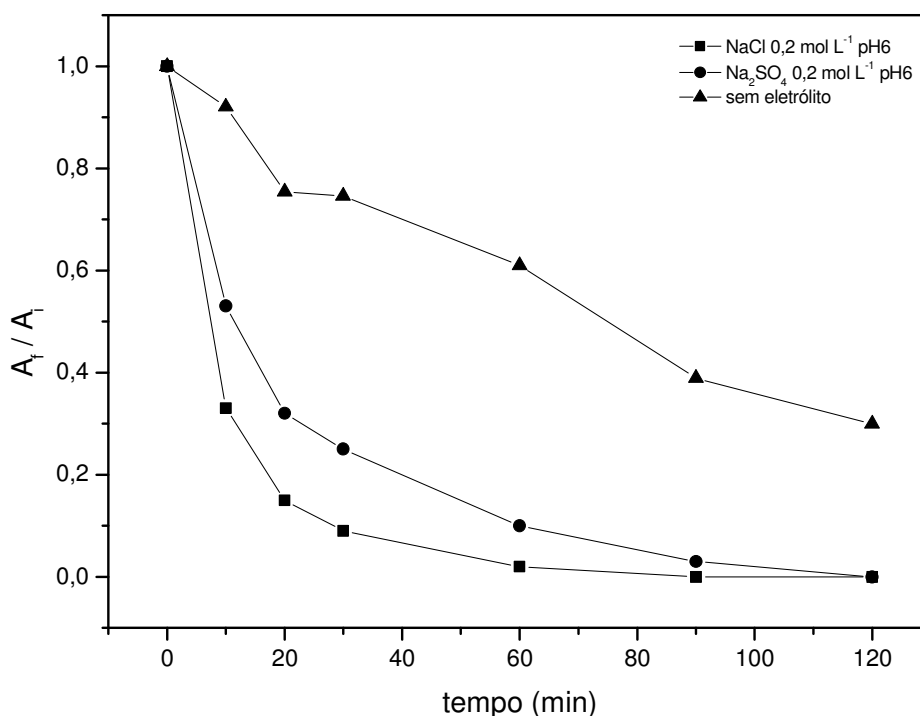


Figura 27: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise de 5 mg L⁻¹ do corante disperso azul 291 em NaCl (■) e Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ (●), na ausência de um eletrólito de suporte (▲) e cloração química com hipoclorito de sódio (▼), sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO₂.

O gráfico 27 indica que a fotoeletrocatalise realizada na presença dos dois eletrólitos de suporte em pH igual a 6 tiveram o mesmo desempenho após duas horas de fotoeletrocatalise. No entanto, considerando que pode haver subprodutos na presença de cloro ativo e que a fotoeletrocatalise para remoção do corante em meio de cloreto pode levar à formação de organoclorados, estes resultados indicam que o sulfato poderia ser o melhor eletrólito.

Considerando que em muitos tratamentos de água potável há o processo de desinfecção baseado na cloração química convencional, investigou-se a seguir seu efeito sobre a degradação do corante blue 291.

IV. 5 – Degradação do corante azul 291 por cloração química convencional.

Como descrito na seção experimental, os experimentos de cloração química foram conduzidos tratando-se 200 ml da solução do corante azul 291 sob concentração de 5 mg L^{-1} com hipoclorito de sódio (2% m/m cloro ativo); em concentração tal que fornece-se uma concentração final de 800 mg L^{-1} cloro ativo, como detectado nas condições fotoeletrocatalítica.

A remoção da coloração foi acompanhada monitorando-se o espectro de absorbância e respectiva variação de absorbância vs tempo de experimento os quais são apresentados na figura 28 e 29 respectivamente. A análise do espectro sugere uma remoção de cor muito tímida e a diminuição da absorbância na região do UV é muito pouco significativa, indicando que não é um bom meio para a remoção do corante.

Os respectivos cromatogramas CLAE-DAD obtidos para a amostra tratada com hipoclorito de sódio são representados na Figura 30. Com os valores das áreas dos picos fez-se um gráfico de perda de área versus tempo de cloração química (Figura 31).

Este resultado mostra que a cloração utilizando hipoclorito de sódio não é eficaz nem para a remoção da coloração da solução nem para uma boa degradação do corante, uma vez que 60 % do corante ainda estão presentes sendo detectado no tempo de retenção igual há 8,34 minutos e do contaminante em 5,6 minutos após 120 minutos de cloração química.

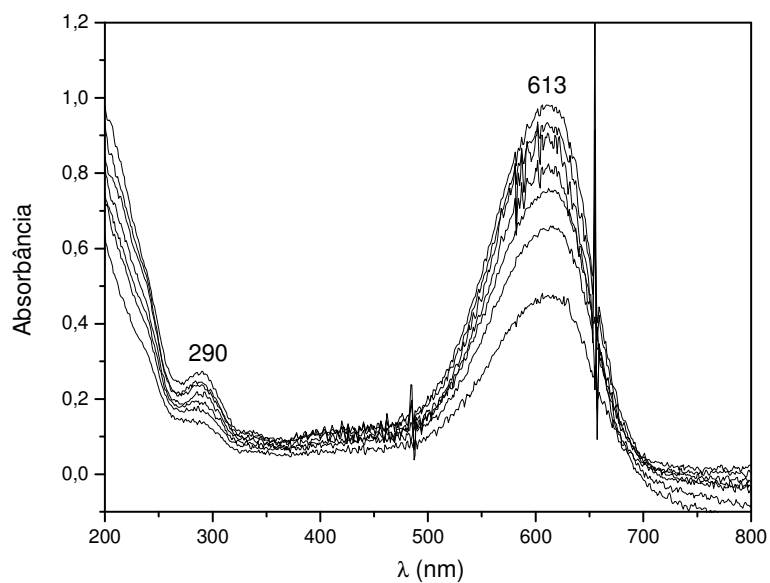


Figura 28: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas removidas durante a cloração química realizada com a adição de hipoclorito de sódio. Espectros obtidos por detecção de arranjo de diodos para o pico do corante.

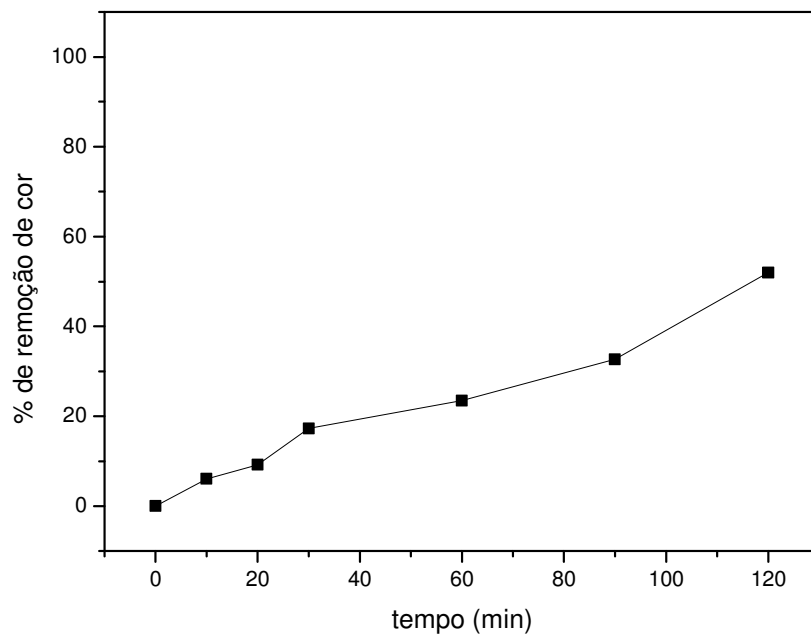


Figura 29: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em 120 minutos de cloração realizada com a adição de 8,5 ml de hipoclorito de sódio 2%.

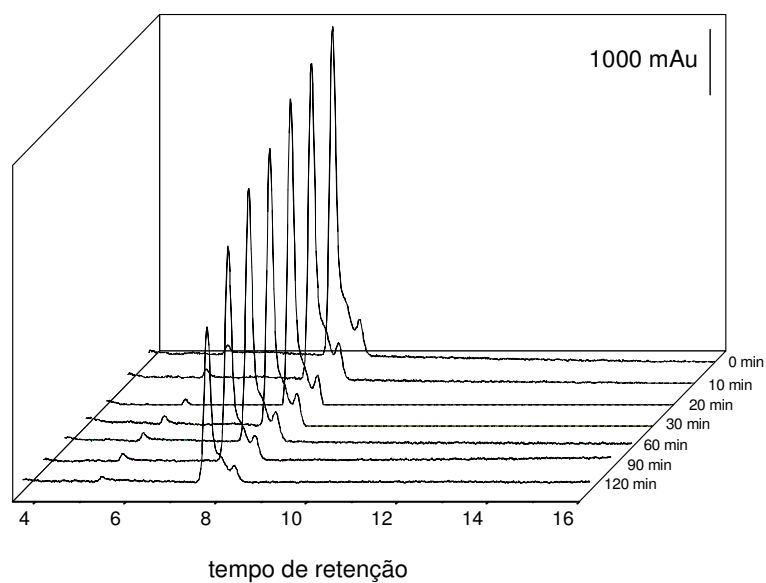


Figura 30: Perfil cromatográfico (HPLC/UV) da amostra comercial do corante disperso azul 291 obtido a 613nm nos respectivos tempos de cloração química utilizando-se hipoclorito de sódio 2%.

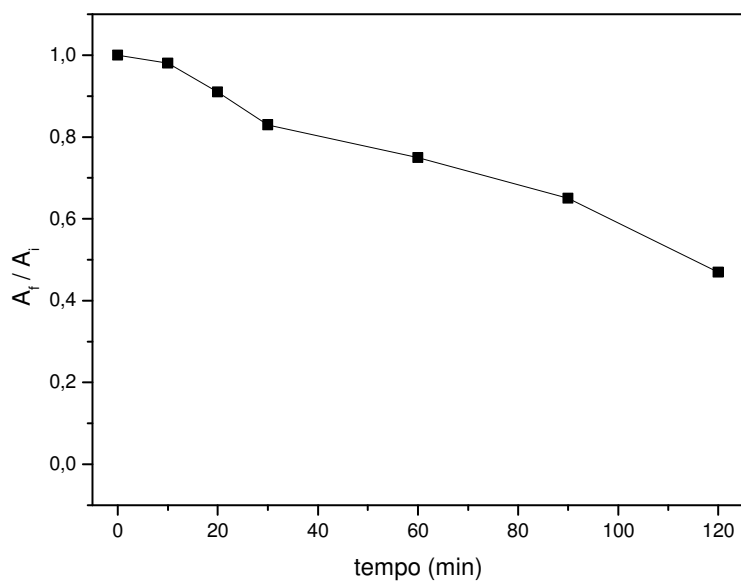


Figura 31: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo de cloração química do corante disperso azul 291 com hipoclorito de sódio (2% cloro ativo).

IV. 5.1 – Comparação da oxidação do corante disperso azul 291 submetido à cloração química e cloração fotoeletrocatalítica.

Considerando que a degradação do corante via oxidação fotoeletroquímica em meio de cloreto poderia ocorrer via ação de cloro ativo gerado durante a oxidação de cloreto por radicais hidroxilas segundo a equação:



Comparou-se a seguir a desempenho de ambos os processos (convencional e fotoeletrocatalítico) com o intuito de saber se durante o experimento de fotoeletrocatalise em meio de cloreto o agente principal será apenas o cloro ativo.

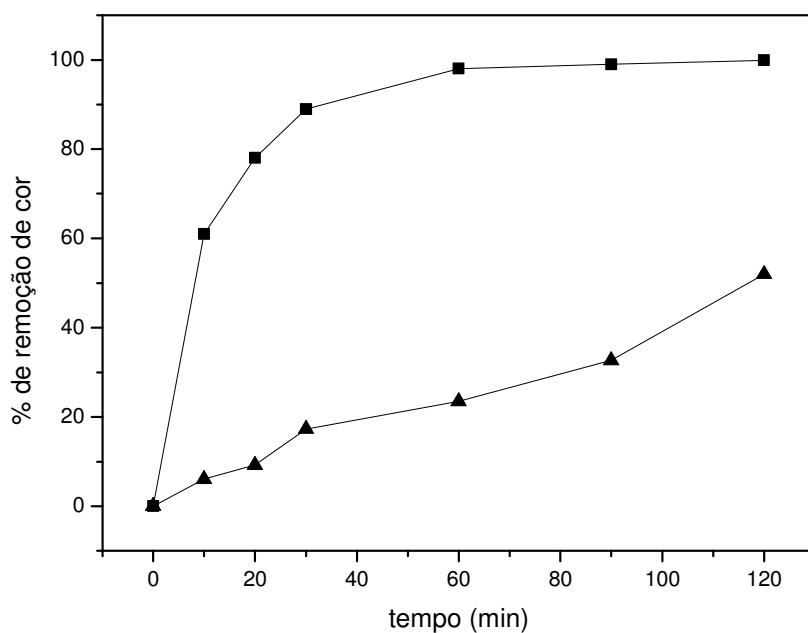


Figura 32: Porcentagem de remoção de cor da solução do corante disperso azul 291 5 mg L^{-1} em 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio contendo $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 (■); 120 minutos de cloração realizada com a adição de 8,5 ml de hipoclorito de sódio 2% (▲).

A Figura 32 apresenta um gráfico onde se compara a eficiência de descoloração de ambos os processos, cloração química e fotoeletrocatalítica, para 5 mg L^{-1} do corante azul 291 em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio. Após 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio de NaCl como eletrólito de suporte remove-se 100% da cor da solução, enquanto que a adição de hipoclorito de sódio à solução do corante apresentou aproximadamente 50% de remoção de cor da solução. Este resultado mostra que a fotoeletrocatalise mostrou-se muito mais eficaz na descoloração de soluções do corante Blue 291 na concentração de 5 mg L^{-1} .

A Figura 33 apresenta o perfil cromatográfico obtido para a degradação do corante através da fotoeletrocatalise em NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (2) e tratamento com hipoclorito de sódio 2% (3).

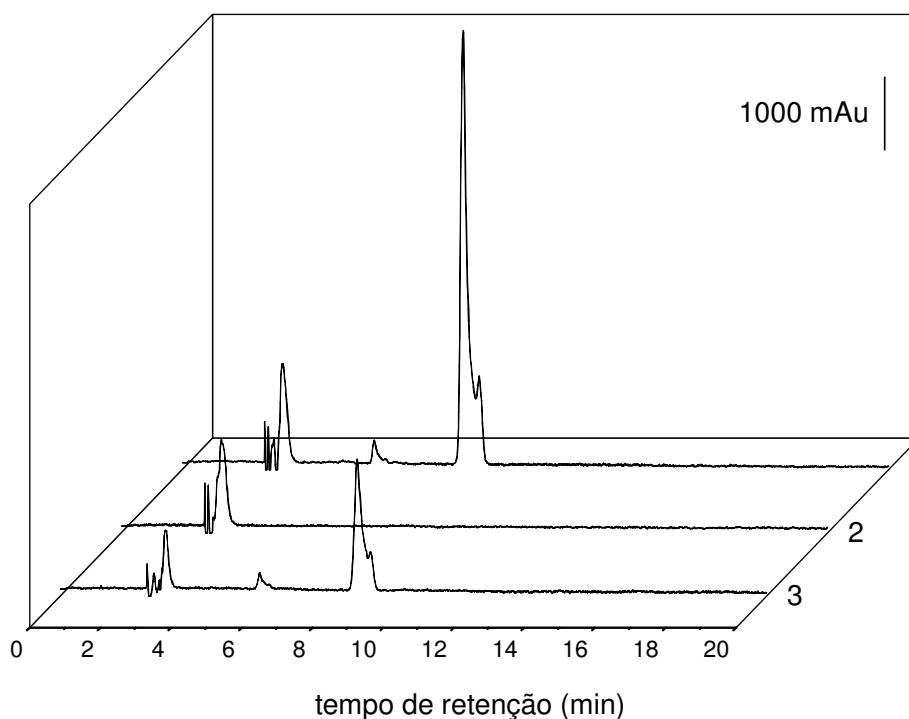


Figura 33: Perfil cromatográfico da amostra comercial do corante Disperse blue 291 na concentração de 5 mg L^{-1} (1); após 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio contendo NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6 (2); após 120 minutos de cloração utilizando adição de hipoclorito de sódio 2% (3).

Os resultados demonstraram que após 120 minutos de fotoeletrocatalise em meio contendo cloreto de sódio nenhum pico foi detectado no cromatograma 2. No entanto, a cloração com hipoclorito de sódio leva a uma degradação parcial do corante, como mostra o cromatograma 3. Testes realizados através da injeção das amostras (CLAE-DAD) em tampão fosfato/metanol para tentar detectar a formação de aminas aromáticas após ambos os tratamentos foram realizados mais não foram obtidos nenhum sinal que estas aminas estivessem sendo formadas.

IV. 5.2 – Efeito da concentração do corante azul 291 na fotoeletrocatalise.

Foi comparada a degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso blue 291 nas concentrações de 5 e 12 mg L⁻¹ para ser analisado o efeito da concentração do corante nos experimentos de fotoeletrocatalise.

A remoção da cor para a concentração de 12 mg L⁻¹ foi acompanhada monitorando-se o espectro de absorbância nos tempos de: 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, representado na Figura 34.

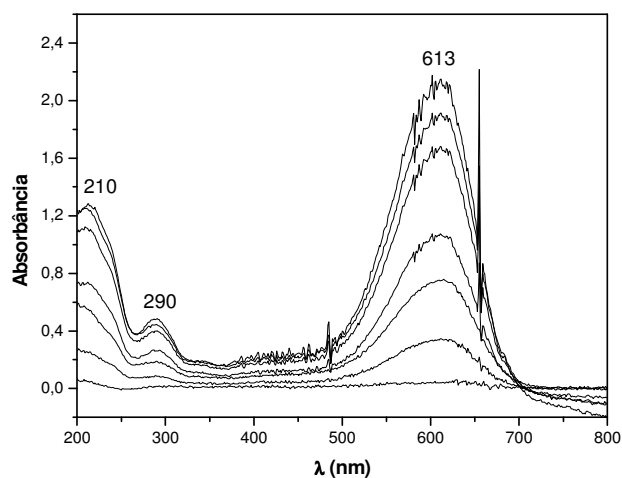


Figura 34: Espectro de absorbância na região do UV-VIS das alíquotas retiradas durante a degradação do corante azul 291 12 mg L⁻¹ via fotoeletrocatalise em NaCl 0,2M, pH=6 e E=1,0V e Ti/TiO₂.

Estes valores de absorvância foram colocados em um gráfico de variação da absorvância (% remoção de cor) VS tempo de fotoeletrocatalise, Figura 35, para uma melhor visualização dos resultados.

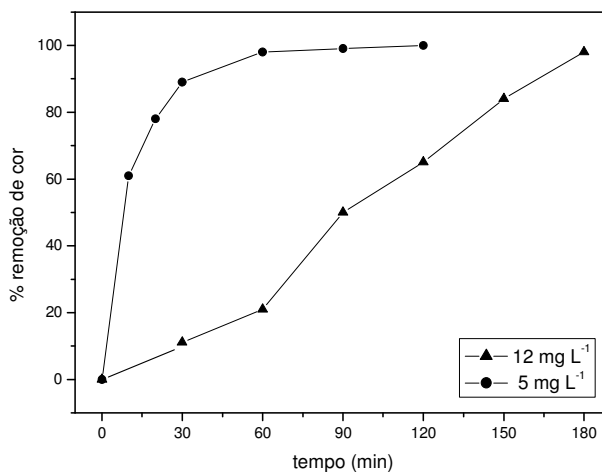


Figura 35: Porcentagem de remoção de cor do corante disperso azul 291: 12 mg L⁻¹ (▲) e 5 mg L⁻¹ (●) por tempo de fotoeletrocatalise em meio de NaCl 0,2M, pH=6 e E=1,0V.

A análise do espectro sugere uma total remoção da cor (100%) e da absorvância na região do UV, indicando que o meio foi bom para a remoção do corante. Comparando-se as duas concentrações, observa-se que em 120 minutos de fotoeletrocatalise a solução que continha inicialmente 12 mg L⁻¹ apresenta 65 % de remoção da cor, enquanto que o solução de 5 mg L⁻¹ apresenta total remoção da mesma. No entanto, há 100% de remoção da cor após 180 min de tratamento para 12 mg L⁻¹ do corante.

Os respectivos cromatogramas obtidos para 12 mg L⁻¹ do corante estão representados na Figura 36.

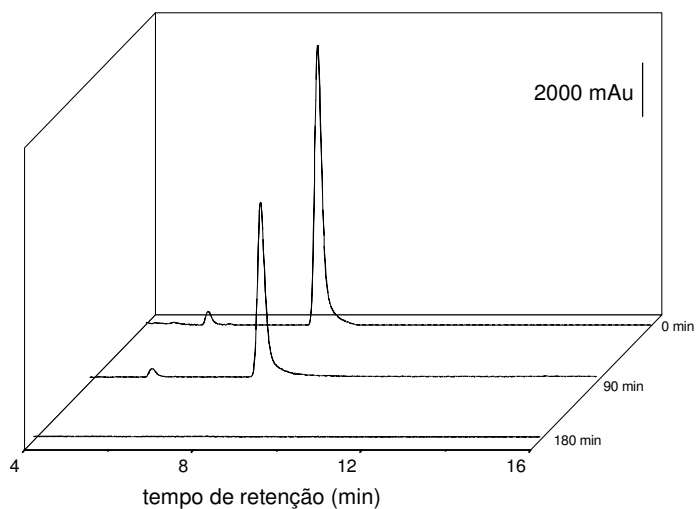


Figura 36: Perfil cromatográfico da amostra do corante disperso azul 291 12 mg L^{-1} durante fotoeletrocatalise em $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH } 6$ e $E=1,0\text{V}$, obtido a 613nm .

Com os valores das áreas dos picos fez-se um gráfico da redução da área versus tempo de fotoeletrocatalise, Figura 37

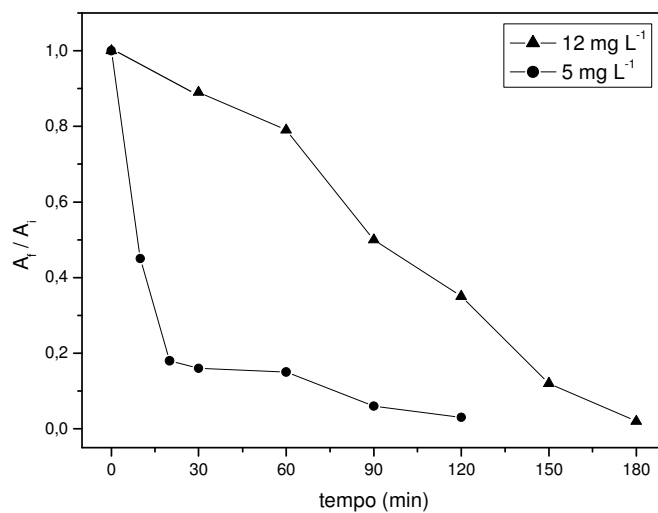


Figura 37: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise do corante azul 291 12 mg L^{-1} (\blacktriangle) e 5 mg L^{-1} (\bullet), em $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH } 6$.

Este resultado mostra que a degradação do corante na concentração de 12 mg L^{-1} utilizando a fotoeletrocatalise em meio contendo $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ promove 100% de degradação após 180 minutos de fotoeletrocatalise. Em 120 minutos de fotoeletrocatalise de uma solução de 5 mg L^{-1} têm-se 100 % de degradação do corante, enquanto que na solução de 12 mg L^{-1} têm-se 64 %. Isto ocorre porque a coloração mais forte da concentração de 12 mg L^{-1} dificulta que a luz atinja a superfície do eletrodo de Ti/TiO_2 segundo o processo de excitação descrito na seção I.2.

IV. 5.3 – Avaliação da remoção de carbono orgânico total (COT) nos processos de cloração química e fotoeletrocatalítica.

A porcentagem de degradação do corante segundo métodos de fotoeletrocatalise e cloração convencional foi analisada pela remoção de carbono orgânico total e apresentado na figura 38. Para isso foi usada uma solução estoque do corante azul 291 na concentração de 12 mg L^{-1} , para aumentar o nível de detecção do corante.

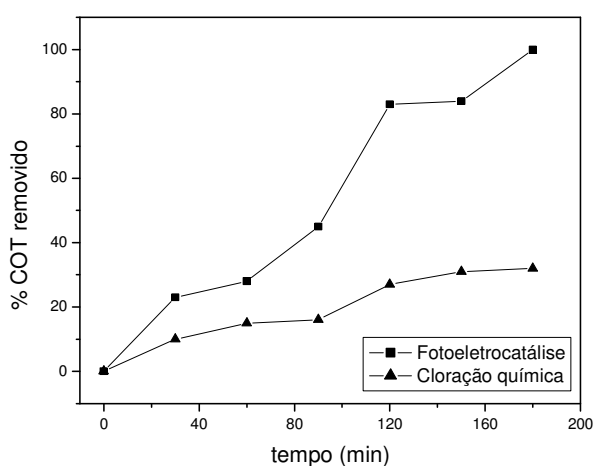


Figura 38: Avaliação da remoção de carbono orgânico total da solução do corante disperso azul 291 durante: 3 horas de fotoeletrocatalise em Ti/TiO_2 em solução $\text{NaCl } 0,2\text{M}$ $\text{pH } 6$, $E = +1,0\text{V}$ (-■-); e 3 horas de cloração convencional realizada com a adição de hipoclorito de sódio 2% nas condições já mencionadas (-▲-).

Os resultados apresentados na figura 38 mostram que após 3 horas de fotoeletrocatalise em meio de cloreto foi obtido 100% de remoção de carbono orgânico total (COT). Enquanto que a cloração convencional removeu apenas 32% do carbono orgânico total em um mesmo tempo de exposição.

IV. 6 – Avaliação do potencial de mutagênicidade do corante disperso azul 291 antes e após tratamento fotoeletroquímico e cloração química.

Diversos métodos analíticos para degradação de substâncias orgânicas são desenvolvidos a cada dia e embora a maioria destes métodos mostre-se satisfatórios para a degradação, muitas vezes estas podem ocorrer parcialmente e subprodutos mais perigosos podem ser gerados. Deste modo, testes que avaliem a mutagênicidade do composto original e do material gerado após tratamento são de extrema importância. As linhagens de *Salmonella* usados no ensaio pertencem ao grupo de Enterobactéria, especialmente desenvolvidas para detectar mutações do tipo deslocamento do quadro de leitura do DNA [73]. Teste de mutação reversa com *Salmonella typhimurium* (teste de Ames, Ensaio *Salmonella*/microsoma) [73]. Estas linhagens sofrem mutações nos genes responsáveis pela biossíntese da histidina (aminoácido essencial) e como resultado não consegue produzir este aminoácido, sendo que uma mutação adicional tem que ocorrer para ela voltar a produzir este aminoácido, que será feita por um mutágeno [74]. Cada uma dessas mutações é projetada para responder aos mutágenos que agem por mecanismos diferentes, o que torna a combinação de linhagens de *Salmonella* uma ferramenta importante na elucidação do mecanismo de ação mutagênica de diversos compostos [45]. Essa mutação ocorre quando as bactérias usadas são expostas a agentes mutagênicos. Linhagens tradicionais de *Salmonella*,

como a TA98, embora tenham capacidade de reduzir compostos do tipo nitro, no entanto outras linhagens, tal como a YG1041 são desenvolvidas para produzir alta concentração das enzimas nitroreductase e *O*-acetiltransferase, podendo promover a redução de grupos nitro ou reações de acetilação presente no mutágeno.

IV. 6.1 – Corante azul 291 sem tratamento.

Para atender a esta finalidade, avaliou-se, a seguir, a atividade mutagênica do corante disperso azul 291 em soluções contendo NaCl e Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹. Nestes testes utilizaram-se ensaios de *Salmonella*/microsoma com as linhagens TA98 e YG1041 com e sem S9, conforme discutido na seção experimental. Os resultados obtidos para o corante azul 291 em meio de NaCl e Na₂SO₄ antes de qualquer tratamento são mostrados nas tabelas 3 e 4, respectivamente. Todos os testes foram realizados em duplicatas.

Tabela 3: Ensaio de mutagênicidade com *Salmonella*/Microsoma: Corante condição A – 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl .

Doses µg corante / placa	Média do número de Revertantes/placa e desvio padrão (SD)							
	TA98				YG1041			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Controle Negativo	21,67	1,53	23,25	1,71	85,00	3,67	81,60	8,26
0,08				83,50	13,44	68,5	4,95	
0,42	17,00	1,41	22,00	2,83	104,50	14,85	69	12,73
0,83	21,00	0,00	22,50	0,71	93,50	12,02	84	0
2,10	14,00	0,00	26,50	2,12	103,00	8,49	110	5,66
4,20	19,50	2,12	18,50	0,71	94,50	7,78	171	12,73**
8,30	23,00	4,24	28,00	1,41*	135,50	3,54**	300	8,49
16,60	26,50	2,12	33,00	1,41**				
Revertantes por µg	ND(a)		0,62		4,86		20,7	

(a) - atividade mutagênica não detectada abaixo das condições testadas

(*) - significante a 5%

(**) - significante a 1%

Tabela 4: Ensaio de mutagênica com *Salmonella*/Microsoma: Corante condição B – 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

Doses	Média do número de Revertantes/placa e desvio padrão (SD)							
µg corante / placa	TA98				YG1041			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Controle	21,67	1,53	23,25	1,71	85,00	3,67	81,60	8,26
Negativo								
0,08					76,00	4,24	79,00	4,95
0,42	23,00	2,83	18,00	5,66	78,50	12,02	108,00	12,73
0,83	20,00	0,00	20,00	0,00	87,00	7,07	106,00	0,00
2,10	18,50	3,54	24,50	2,12	98,50	13,44	145,00	5,66
4,20	22,50	0,71	31,50	2,12*	95,00	7,07	224,00	12,73**
8,30	27,00	4,54	30,50	12,02	127,50	2,12**	368,00	8,49
16,60	24,50	0,71	30,00	1,41*				
Revertantes por µg	ND(a)		0,68		5,11		33,9	

(a) - atividade mutagênica não detectada abaixo das condições testadas

(*) - significante a 5%

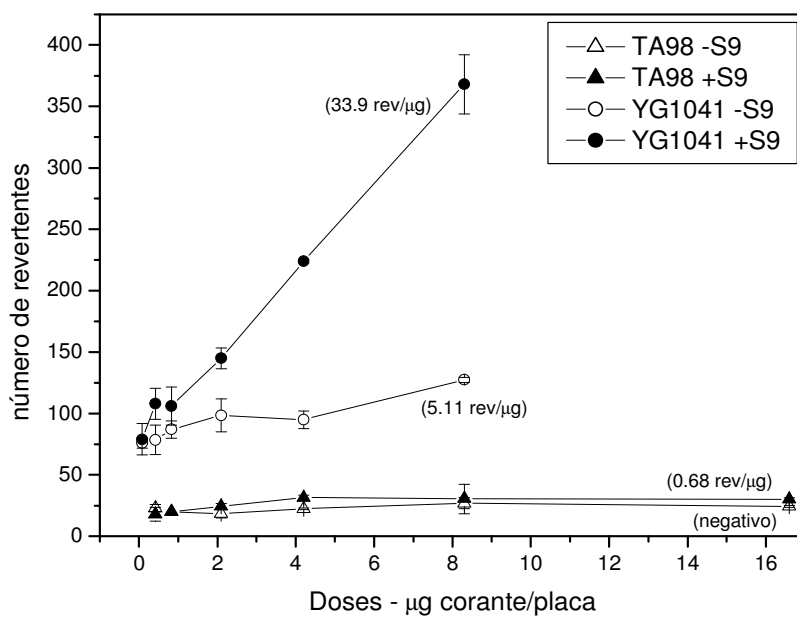
(**) - significante a 1%

Para um melhor entendimento os dados contidos nas tabelas acima foram colocados em gráficos e são apresentados nas figuras 39A e 39B.

Segundo a literatura [75] um composto é considerado com potência mutagênica moderada para respostas entre 10-100 revertantes/1g. Deste modo, os ensaios realizados para as linhagens tradicionais de TA98 sem e com ativação metabólica (S9) indicaram que o corante disperso azul 291 é mutagênico (0.62 rev/µg em cloreto e 0.68 rev/µg em sulfato) apenas quando submetidos à ativação metabólica via S9. Além disso, percebemos que há um aumento considerável na potência mutagênica com a linhagem YG1041 (para cloreto 4.86 rev/µg sem S9 e 20.7 rev/µg com S9 e para sulfato 5.11 rev/µg sem S9 e 33.9 rev/µg com S9), o que mostra a importância da nitroredução e acetilação na mutagenicidade do corante estudado, pois como já foi citado, esta linhagem produz grande quantidade destas enzimas.



A



B

Figura 39: Curva dose-resposta obtida com as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella* na presença e na ausência de ativação metabólica, S9, para o corante blue 291 nas condições (A) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante blue 291 em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl (tabela 3) e (B) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante blue 291 em 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ (tabela 4).

Estes resultados evidenciam que na presença de nitroredutase o grupo nitro do corante poderia ser reduzido dando origem à hidroxilaminas que, acetiladas pela *O*-acetiltransferase, geram espécies muito reativas, o que justifica o aumento da potência mutagênica com a linhagem YG1041.

Ainda observa-se que para o corante disperso azul 291 em todas as linhagens testadas o sistema de metabolização exógeno (S9) aumenta a mutagenicidade. Isto indica que os produtos gerados após a ação das isoformas do citocromo P-450 possuem maior atividade mutagênica que o composto original, sugerindo que o produto gerado poderia ser mais prejudicial que o composto original.

IV. 6.2 – Degradação fotoeletrocatalítica do corante azul 291.

Avaliou-se, a seguir, a atividade mutagênica dos produtos gerados após o tratamento fotoeletrocatalítico realizado em NaCl e Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹. Nestes testes utilizaram-se ensaios de *Salmonella*/microssoma com as linhagens TA98 e YG1041 com e sem S9, conforme já discutido. Os resultados obtidos para os experimentos de fotoeletrocatalise realizados em meio de NaCl e Na₂SO₄ são mostrados nas tabelas 5 e 6, respectivamente.

Para um melhor entendimento os dados contidos nas tabelas acima foram colocados em gráficos e são apresentados nas figuras 40A e 40B.

Como pode ser observada, a atividade mutagênica testada com a linhagem TA98 com e sem a presença do S9 para o corante investigado foi completamente removida quando o corante foi submetido à oxidação fotoeletrocatalítica em meio de cloreto.

Tabela 5: Ensaio de mutagênica com *Salmonella*/Microsoma: Corante condição C – 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO₂.

Doses	Média do número de Revertentes/placa e desvio padrão (SD)							
µg corante / placa	TA98				YG1041			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Controle	21,67	1,53	23,25	1,71	85,00	3,67	81,60	8,26
Negativo					83,50	10,61	66,50	2,12
0,08					78,00	11,31	83,50	1,12
0,42	20,00	0,00	22,00	2,83	78,50	9,19	86,00	4,24
0,83	18,00	1,41	20,50	0,71	91,50	0,71	82,50	9,19
2,10	25,00	4,24	18,50	7,78	98,00	21,21	76,50	16,26
4,20	17,50	2,12	23,00	1,41	93,00	0,00	64,00	11,31
8,30	21,50	2,12	19,00	7,07				
16,60	22,00	0,00	20,50	0,71				
Revertentes per µg	ND(a)		ND		ND		ND	

(a) - atividade mutagênica não detectada abaixo das condições testadas

(*) - significativa a 5%

(**) - significativa a 1%

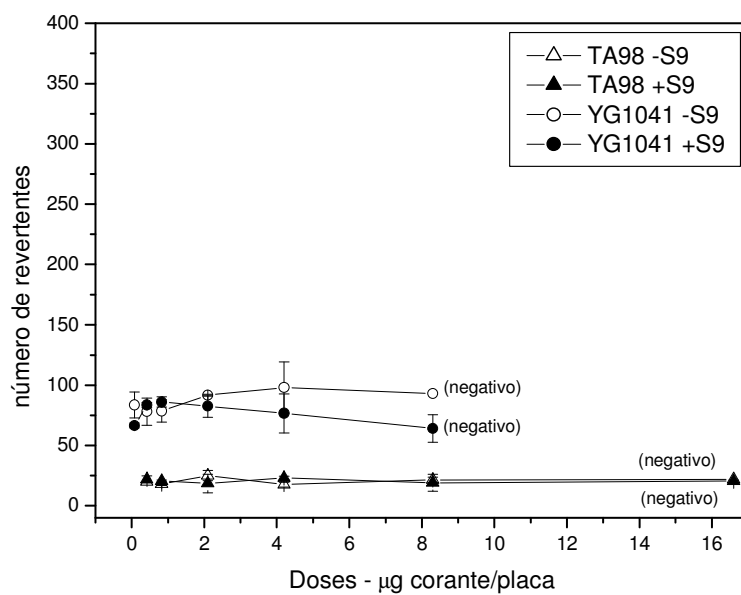
Tabela 6: Ensaio de mutagênica com *Salmonella*/Microsoma: Corante condição D – 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO₂.

Doses	Média do número de Revertentes/placa e desvio padrão (SD)							
µg corante / placa	TA98				YG1041			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Controle	21,67	1,53	23,25	1,71	85,00	3,67	81,60	8,26
Negativo					84,00	4,24	79,00	2,83
0,08					97,00	2,83	75,50	3,54
0,42	21,50	2,12	22,50	2,12	91,00	22,63	91,00	8,49
0,83	20,50	3,54	29,50	3,54	92,50	2,12	105,50	12,02
2,10	20,00	0,00	35,00	4,24*	100,50	9,12	96,00	7,07
4,20	25,00	1,41	29,50	4,95	103,50	16,26	135,00	0,00
8,30	25,50	2,12	32,00	5,66				
16,60	20,50	0,71	26,00	1,41				
Revertentes por µg	ND(a)		1,11		ND		6,11	

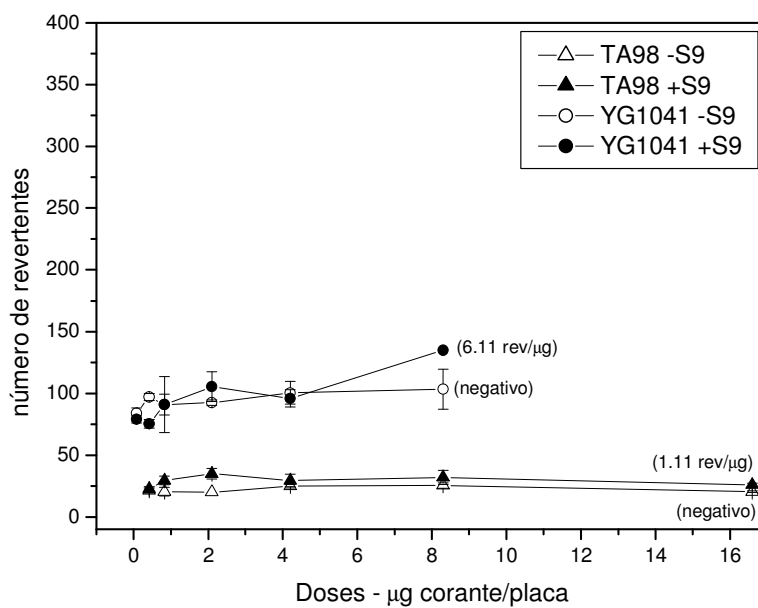
(a) - atividade mutagênica não detectada abaixo as condições testadas

(*) - significativa a 5%

(**) - significativa a 1%



A



B

Figura 40: Curva dose-resposta obtida com as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella* na presença e na ausência de ativação metabólica, S9, para o corante blue 291 nas condições (A) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de NaCl após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO₂. (tabela 5) e (B) 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 em 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ após fotoeletrocatalise E=+1,0V e TiO₂. (tabela 6).

Em meio contendo sulfato a atividade mutagênica foi completamente removida na ausência de S9, mais na presença do mesmo a atividade mutagênica apresentou um aumento quando na presença de S9 (de 0,68 para 1,11 rev/ μ g), o que mostra mais uma vez que o meio contendo íons cloreto foi mais eficiente na degradação do corante disperso azul 291. Para os experimentos realizados com a linhagem YG1041 a atividade mutagênica foi completamente removida com e sem a presença de S9 quando o corante foi submetido ao tratamento fotoeletrocatalítico em meio de cloreto. Para os experimentos realizados em meio de sulfato a atividade mutagênica foi parcialmente removida na presença de S9 (de 33.9 rev/ μ g para 6.11 rev/ μ g) e completamente removida na ausência de S9.

IV. 6.3 – Cloração química do corante blue 291.

Avaliou-se, a seguir, a atividade mutagênica dos produtos gerados após a cloração química do corante azul 291 realizada com hipoclorito de sódio a 2%. Estes testes foram realizados da mesma maneira utilizando-se ensaios de *Salmonella*/microsoma com as linhagens TA98 e YG1041 com e sem S9, conforme já discutido. Os resultados obtidos para a cloração química é mostrado na tabela 7. Como já feito anteriormente, para um melhor entendimento os dados contidos na tabela acima foram colocados em um gráfico e são apresentados na figuras 41.

A avaliação da atividade mutagênica na linhagem TA98 dos produtos gerados após a cloração química do corante investigado indica que a atividade mutagênica teve um aumento significativo quando na ausência de S9, pois não era detectada atividade mutagênica nesta condição e após a cloração o número de revertantes por μ g de corante foi para 6,4

Tabela 7: Ensaio de mutagenicidade com *Salmonella*/Microsoma: Corante condição E – 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 após cloração química com hipoclorito de sódio a 2% de cloro ativo.

Doses µg corante / placa	Média do número de Revertentes/placa e desvio padrão (SD)							
	TA98				YG1041			
	-S9		+S9		-S9		+S9	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
Controle	21,67	1,53	23,25	1,71	85,00	3,67	81,60	8,26
Negativo								
0,08					87,50	6,36	81,50	2,83
0,42	23,00	4,24	23,00	4,24	80,50	0,71	78,00	3,54
0,83	22,50	3,54	24,00	1,41	83,50	3,54	78,00	8,49
2,10	36,50	2,12*	23,50	2,12	82,50	0,71	104,50	12,02
4,20	TOX(a)		TOX		TOX		TOX	7,07
8,30	TOX		TOX		TOX		TOX	0,00
16,60	TOX		TOX		TOX		TOX	
Revertentes por µg	6,4		TOX		TOX		9,24	

(a) - TOX - presença de produto tóxico

(*) - significante a 5%

(**) - significante a 1%

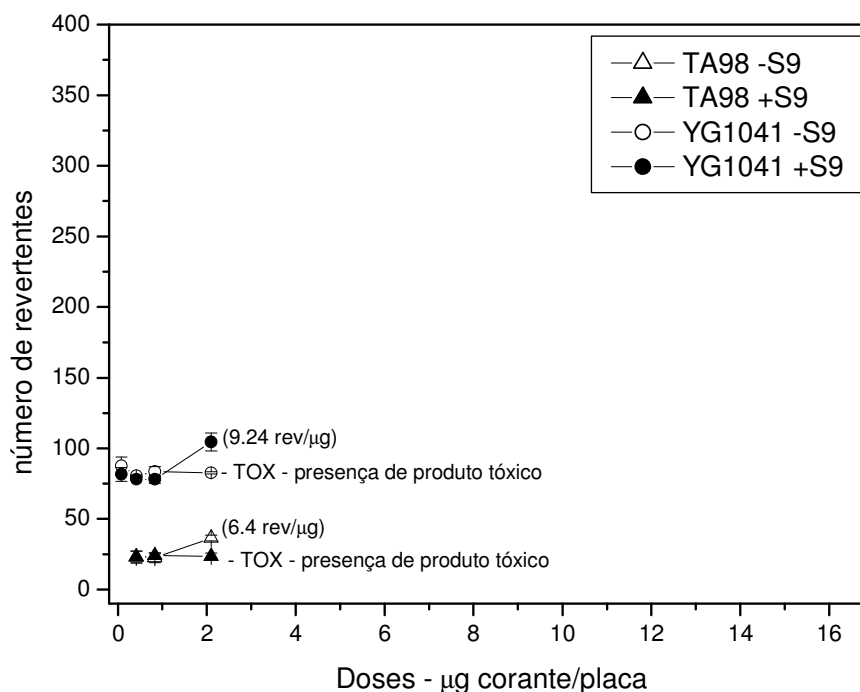


Figura 41: Curva dose-resposta obtida com as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella* na presença e na ausência de ativação metabólica, S9, na condição de 100 ml da solução de 5 mg L⁻¹ do corante azul 291 após cloração química com hipoclorito de sódio a 2% de cloro ativo (tabela 7).

Na presença de S9 a mutagênese não só aumentou bem como foi detectado a presença de um produto tóxico gerado, lembrado que a toxicidade ocorreu para a salmonella, e que o que é tóxico para ela não necessariamente será tóxico para outros organismos. Por outro lado a avaliação da atividade mutagênica usando a linhagem YG1041 observa-se um decréscimo no número de revertantes por μg de corante (de 20,7 para cloreto caiu para 9,24 rev/ μg na cloração química) quando tratado com ativação metabólica (+S9) e apresenta a geração de um produto tóxico quando tratado na ausência de ativação metabólica (-S9), mostrando que na cloração química a ativação através da enzima *O*-acetiltransferase não é importante.

Estes resultados indicam que a cloração química não é capaz de remover a atividade mutagênica do corante e também pode gerar produtos mais tóxicos que o corante original, o que está em concordância com estudos realizados para corantes do tipo azo [29]. Portanto os produtos que são gerados através da cloração química e fotoeletrocatalítica apresentam propriedades muito diferentes em termos de suas respostas mutagênicas, o que pode estar indicando que o corante é oxidado por diferentes mecanismos nos dois casos. O que mais uma vez pode ser atribuído ao fato de que na cloração química o agente oxidante é o cloro ativo (Cl_2 , HClO e ClO^-) e na oxidação fotoeletrocatalítica são formados agentes oxidantes mais potentes ($\text{Cl}\bullet$, $\text{OH}\bullet$, $\text{HClO}\bullet$) o que leva a uma degradação mais eficiente, como pode ser visto quando comparamos os valores de potencial padrão para cada agente oxidante; $E^\circ\text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,395\text{V vs ENH}$ e $E^\circ\text{Cl}\bullet/\text{Cl}^- = 2,410\text{V vs ENH}$.

IV. 7 – Análise do produto de degradação fotoeletrocatalítica e cloração química do corante blue 291 por espectrometria de massas.

Considerando que o teste de atividade mutagênica detectou a formação de um produto mais tóxico quando o corante azul 291 foi tratado via cloração química convencional, nesta etapa do trabalho analisaram-se os produtos gerados nesta oxidação por espectrometria de massas visando identificar a estrutura do composto gerado. Em adição, analisou-se o efeito do eletrólito na degradação fotoeletroquímica comparando-se os produtos gerados após degradação por espectrometria de massas. Na figura 42 é apresentado o perfil de um espectro de massas para o corante azul 291 (20 mg L⁻¹ em NaCl 0,2 mol L⁻¹).

IV. 7.1 – Corante blue 291 sem tratamento.

Como pode ser observado na figura 42, o corante disperso azul 291 apresenta dois picos, M+, ⁷⁹Br correspondente ao pico 509 (M=508) e M+, ⁸¹Br correspondente ao pico 511 (alotropia do bromo) o que está de acordo com a figura e representado na tabela 8.

Foram identificados ainda mais três picos dos possíveis fragmentos do corante. Um pico M+ 365 com massa molecular igual a 364 que tem sua estrutura apresentada na tabela 8. Os picos M+, 550 e M+573 foram identificados como adutos da molécula do corante com acetonitrila (509+41=550) e acetonitrila + sódio (509+41+23=573).

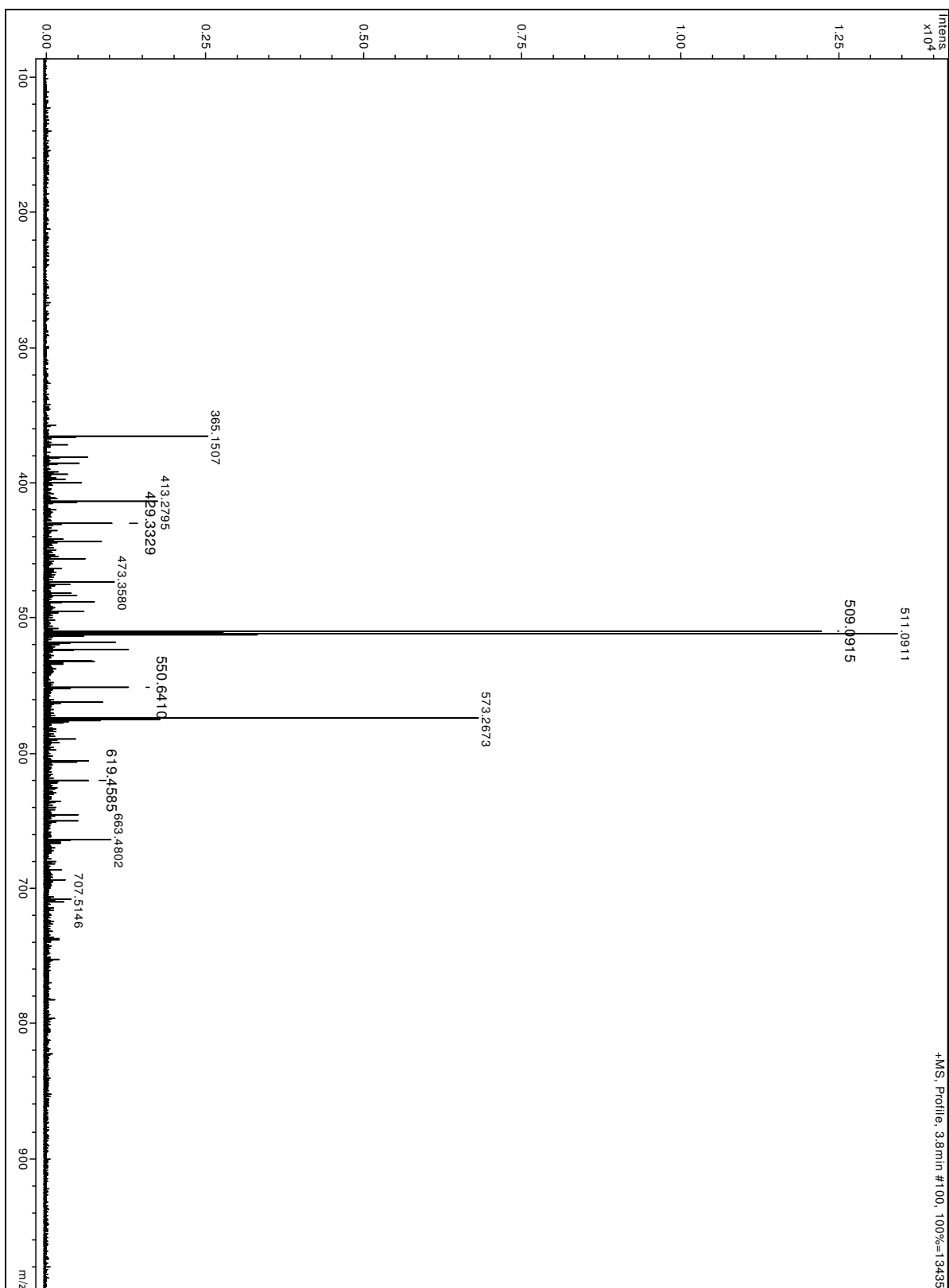
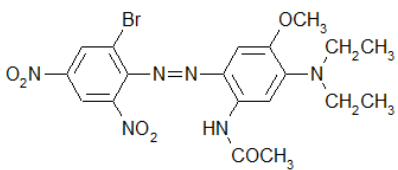
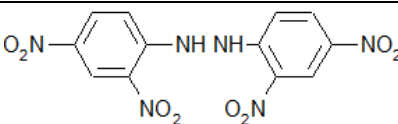


Figura 42: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L⁻¹ pH = 6,0.

Tabela 8: Picos do corante azul 291 identificados por espectrometria de massas antes de qualquer tratamento.

Pico (M+)	(MM)	Estrutura
[M ⁺ , ⁷⁹ Br] 509 [M ⁺ , ⁸¹ Br] 511	M=508 M+2=510	 <p>Corante blue 291</p>
[M+] 365	M= 364	
550	[M+, ACN]	Blue 291 + Acetonitrila (aduto)
573	[M+, ACN, Na]	Blue 291 + Acetonitrila + Sódio (aduto)

IV. 7.2 – Cloração química convencional do corante blue 291.

Para a cloração química convencional é possível identificar de três picos principais como mostra o espectro na Figura 43. O pico [M+] 550 foi proposto com sendo à molécula do corante azul 291 após perder o grupo OCH₃ e ganhar mais um próton (H⁺) e dois cloros (Cl), molécula mostrada na tabela 9. O pico [M+] 522 foi proposto como sendo o composto M+ 550 após perder um grupo etila (-CH₂CH₃), e por sua vez o terceiro pico identificado foi proposto como sendo o composto M+, 522 após a perda de mais um grupo etila (-CH₂CH₃) como mostrado na tabela 9.

Deste modo, o possível mutagênese detectado para os produtos da cloração convencional pode estar correlacionado com as espécies cloradas, que promoveram a perda da coloração devido à cloração do grupo azo.

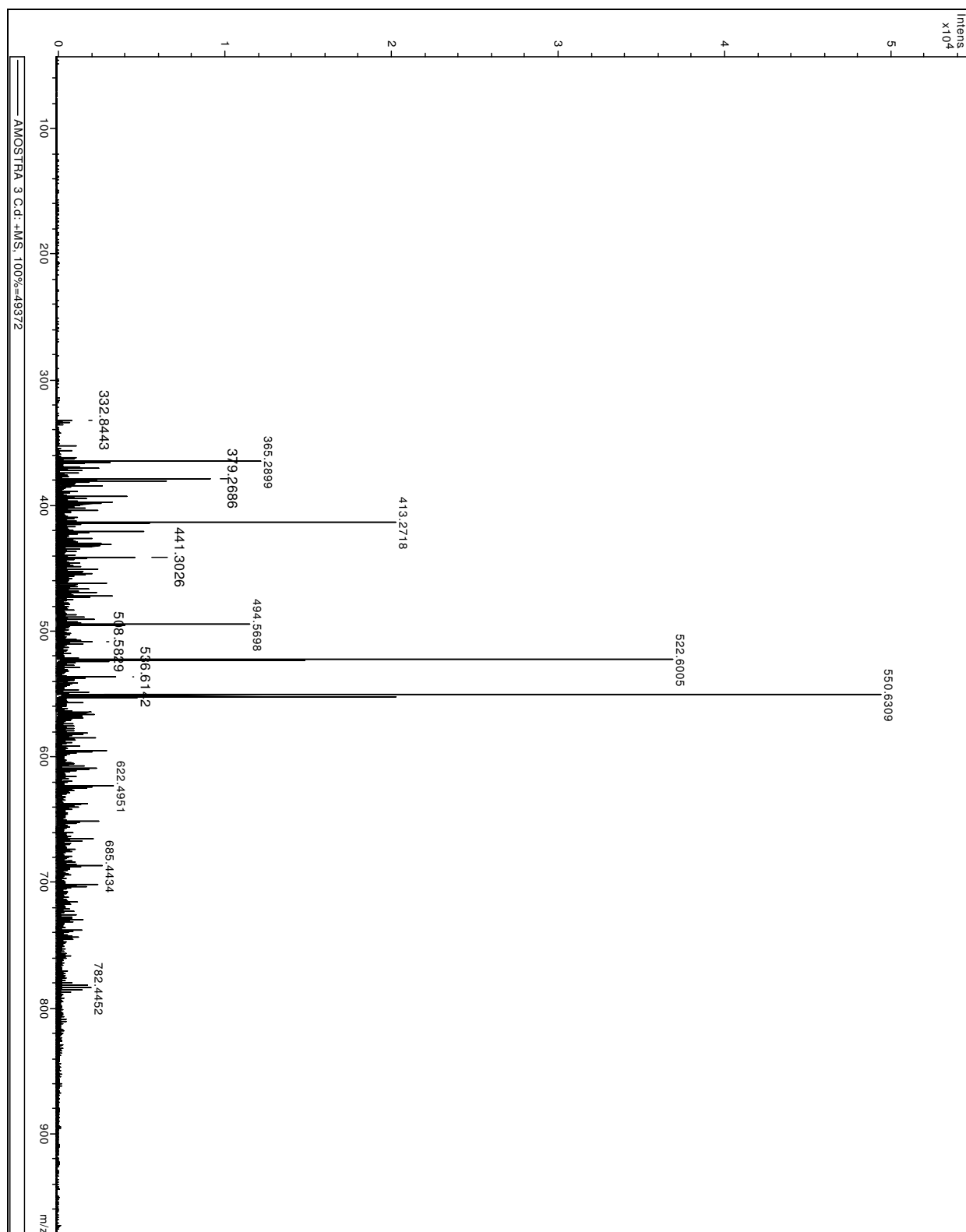


Figura 43: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L^{-1} pH = 6,0 após 120 minutos de cloração química convencional utilizando hipoclorito de sódio a 2%.

Tabela 9: Picos do corante blue 291 identificados por espectrometria de massas após 120 minutos de cloração química convencional.

Pico [M+]	[MM]	Estrutura
[M+] 550	M=549	
[M+] 522	M=521	
[M+] 494	M=493	

IV. 7.3 – Efeito do eletrólito na degradação fotoeletroquímica.

IV. 7.3.1 – Degradação em meio de cloreto de sódio.

O espectro de massas obtido após 120 minutos de fotoeletrocatalise de 20 mg L^{-1} do corante em $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH igual a 6 é mostrado na Figura 44.

A análise do espectro de massas do produto fotoeletrocatalizado apresentou resultados surpreendentes para 20 mg L^{-1} do corante. O pico principal detectado em [M+]380 é o produto principal identificado como um derivado benzotriazol clorado. Além disso, observam-se outros compostos clorados tais como [M+]606 e [M+]782 identificados na Tabela 10 e resíduos do corante original identificados pelos picos [M+]430,9 e [M+]511. No entanto, o teste de atividade mutagênese observada para estes compostos, mostra que os mesmos não apresentam deslocamento do quadro de leitura.

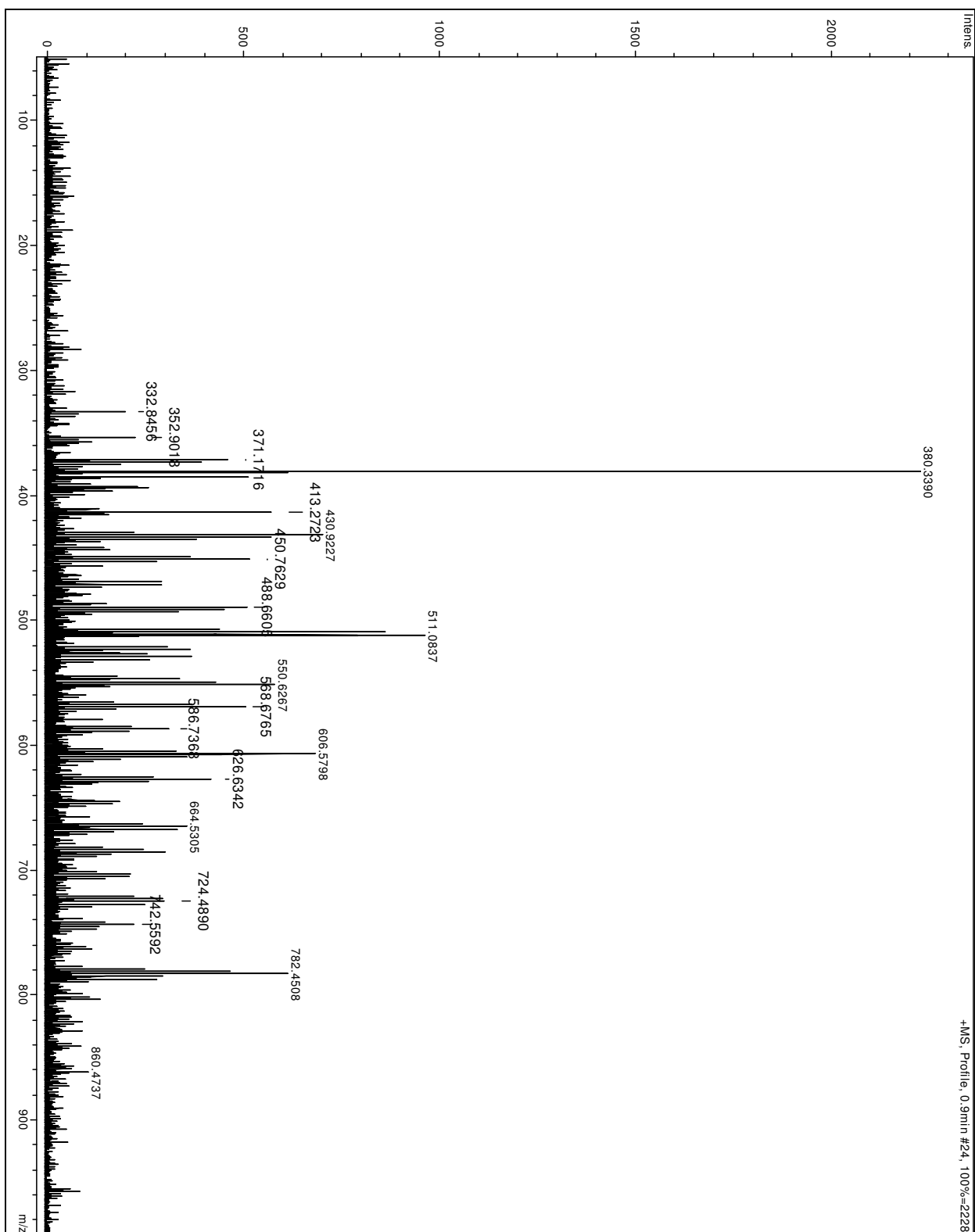


Figura 44: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L^{-1} em meio contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl pH = 6,0 após 120 minutos de fotoeletrolise.

Tabela 10: Picos do corante azul 291 identificados por espectrometria de massas após 120 minutos de fotoeletrocatalise em NaCl 0,2 mol L⁻¹.

Pico [M+]	[MM]	Estrutura
[M+] 380	M=379	
[M+] 430,9	M=429,9	
[M+] 511, ⁸¹ Br	M=510	
[M+] 550	[M+, ACN]	Blue 291 + Acetonitrila (aduto)
[M+] 606	M=605	
[M+] 782	5M=782 (M=157)	

IV. 7.3.2 – Degradação em sulfato de sódio.

O espectro de massas obtido após 120 minutos de fotoeletrocatalise para 20 mg L⁻¹ do corante azul 291 em Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ pH igual a 6,0 é mostrado na Figura 45.

A análise do espectro de massas confirma que a técnica fotoeletrocatalítica realizada em meio de sulfato é mais eficiente para tratamento, uma vez que a formação de subprodutos é negligenciável.

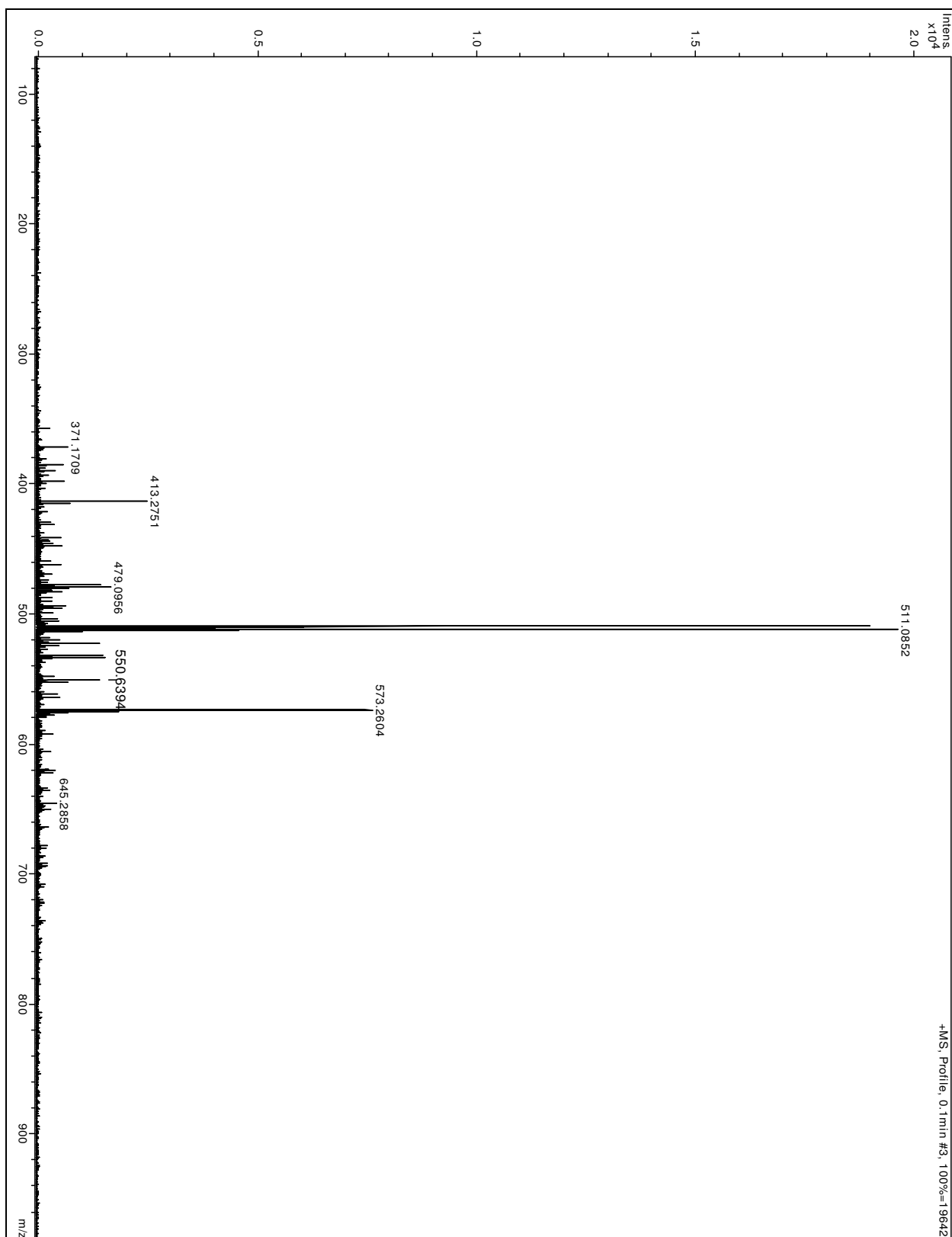
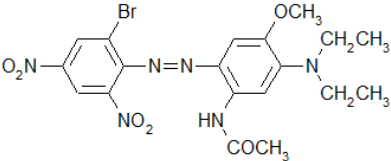


Figura 45: Espectro de massas de uma solução do corante disperso azul 291 20 mg L⁻¹ em meio contendo 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ pH = 6,0 após 120 minutos de fotoeletrocatalise.

Os principais produtos identificados após degradação são aqueles correspondentes aos resíduos do corante original ainda presente na amostra em menor concentração e identificados pelo pico [M+]⁺509 e [M+]⁺511 e os adutos com acetonitrila [M+]⁺550 e acetonitrila + sódio [M+]⁺573 (Tabela 11).

Tabela 11 Picos do corante azul 291 identificados por espectrometria de massas após 120 minutos de fotoeletrocatalise em Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹.

Pico [M+]	[MM]	Estrutura
[M ⁺ , ⁷⁹ Br] 509 [M ⁺ , ⁸¹ Br] 511	M=508 M+2=510	 <p>Corante blue 291</p>
[M+] ⁺ 550	[M+, ACN]	Blue 291 + Acetonitrila (aduto)
573	[M+, ACN, Na]	Blue 291 + Acetonitrila + Sódio (aduto)

Deste modo, os resultados demonstram que o tratamento fotoeletrocatalítico em meio de sulfato não gera subprodutos com atividade mutagênica e se mostram uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com este tipo de corante.

IV. 8 – Aplicação em efluente têxtil.

Um efluente têxtil coletado após tintura de fibras de poliéster com corantes dispersos em indústria têxtil (Malhas Veneto, Farroupilha-RS) foi fortificado com o corante disperso azul 291 (12 mg L⁻¹) e submetido à técnica de fotoeletrocatalise em meio contendo sulfato de sódio.

A remoção da cor para este efluente foi acompanhada monitorando-se o espectro de absorvância e sua respectiva variação de absorvância *vs* tempo de fotoeletrocatalise os quais são apresentados nas Figuras 46 e 47 respectivamente.

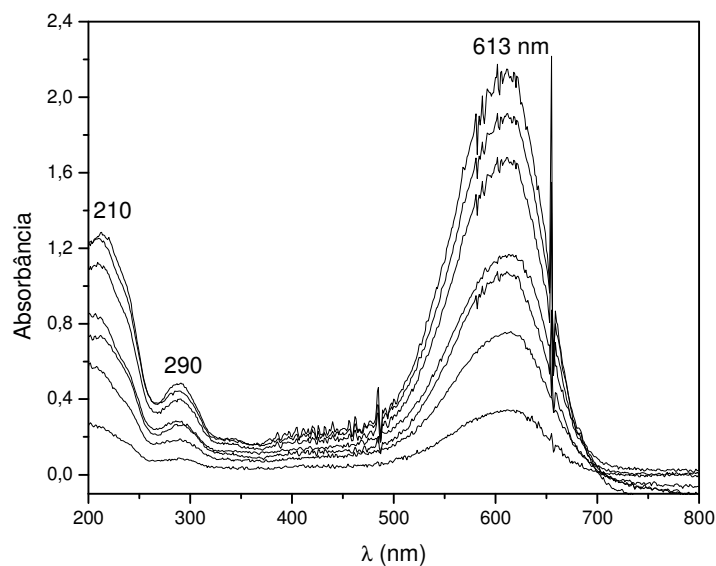


Figura 46: Espectro de absorvância na região do UV-VIS das alíquotas retiradas durante a degradação do efluente via fotoeletrocatalise em Na_2SO_4 0,2M, pH=6 e $E=+1,0\text{V}$, obtidos por detecção de arranjo de diodos para os picos dos componentes isolados do corante disperso azul 291.

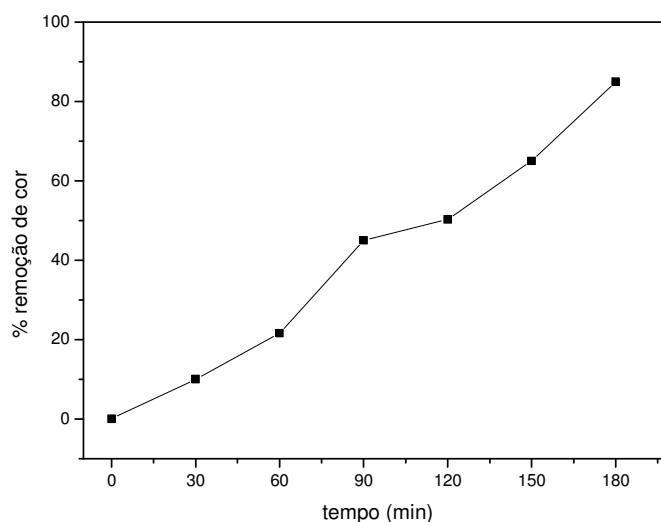


Figura 47: Porcentagem de remoção de cor do efluente contendo o corante disperso azul 291 no efluente de pH 8,07 por tempo de fotoeletrocatalise em meio de Na_2SO_4 0,2M, pH=6 e $E=+1,0\text{V}$.

A análise do espectro sugere uma ótima remoção de cor (83%) e a diminuição da absorbância na região do UV é significativa, indicando que a condição seria uma boa alternativa para a remoção da coloração do efluente.

Os respectivos cromatogramas CLAE/DAD obtidos para essa amostra antes e após tratamento estão representados na Figura 48. A análise mostra que a degradação do corante no efluente utilizando a fotoeletrocatalise não é totalmente eficaz para total degradação do corante, uma vez que há apenas 84% de redução da área do pico correspondente ao corante tempo de retenção de 8,30 minutos.

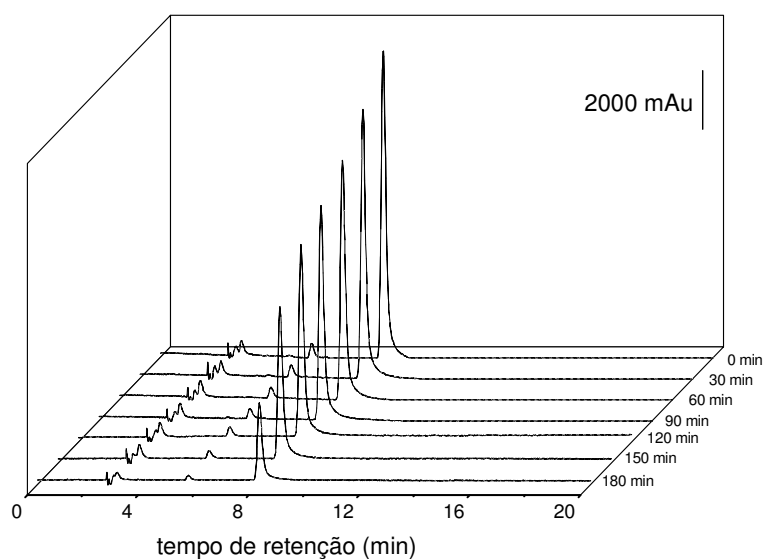


Figura 48: Perfil cromatográfico da amostra do corante disperso azul 291 no efluente durante fotoeletrocatalise em Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6 e $E=1,0\text{V}$, obtido a 613nm .

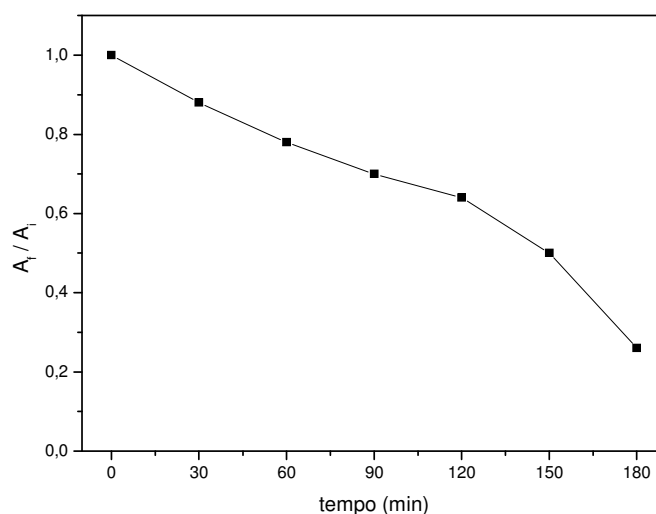


Figura 49: Gráfico de área final pela área inicial (A_f / A_i) versus tempo da fotoeletrocatalise do efluente contendo o corante disperso azul 291, sob potencial de + 1,0 V e fotoânodo de Ti/TiO₂.

A eficiência da técnica fotoeletrocatalítica foi ainda testada medindo-se a redução da demanda química e bioquímica de oxigênio. Neste quesito a fotoeletrocatalise foi comparada com a cloração química convencional. Para isso foi utilizado um efluente têxtil fortificado com 12 mg L⁻¹ do corante disperso azul 291. Foram realizados 180 minutos de cloração química e fotoeletrocatalítica. Os resultados estão expressos na tabela 12.

Tabela 12: Cálculo da redução da demanda química (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio durante tratamento de 360 minutos (fotoeletrocatalise e cloração convencional) de um efluente têxtil contendo o corante azul 291.

	DQO _{inicial} mgO ₂ .L ⁻¹	DQO _{final} mgO ₂ .L ⁻¹	DBO _{inicial} mgO ₂ .L ⁻¹	DBO _{final} mgO ₂ .L ⁻¹	DQO mgO ₂ .L ⁻¹	DBO mgO ₂ .L ⁻¹
Cloração Química	2400	2150	1504	1034	250	470
Fotoeletrocatalise NaCl 0,2 mol L ⁻¹	2400	1800	1504	973	600	531

A DQO (demanda química de oxigênio) consiste por definição prática como a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico [76].

De acordo com os valores apresentados na tabela 12 nota-se que a fotoeletrocatalise promoveu apenas 25% da DQO, enquanto que a cloração convencional promoveu apenas 10% da DQO, o que mostra o maior poder de oxidação da técnica de fotoeletrocatalise em relação a cloração convencional.

A DBO é a medida da quantidade de oxigênio consumido no processo biológico de oxidação da matéria orgânica na água [76]. De acordo com os valores apresentados na tabela 12 nota-se que a fotoeletrocatalise levou a 35% de remoção de DBO, enquanto que a cloração convencional levou a 31% de remoção de DBO. Visto que grandes quantidades de matéria orgânica utilizam grandes quantidades de oxigênio, quanto maior o grau de poluição, maior a DBO o que mostra o maior poder da técnica de fotoeletrocatalise em relação à cloração convencional neste quesito também.

Em geral, para verificar a biodegradabilidade das soluções, utiliza-se a razão entre a demanda bioquímica de oxigênio e a demanda química de oxigênio [77]. Para a degradação via cloração convencional à biodegradabilidade caiu de 0,65 para 0,50, enquanto que para a fotoeletrocatalise caiu de 0,63 para 0,54. Deste modo, esses resultados indicam que a remoção é preferencial em compostos biodegradáveis, visto que a remoção de DBO foi maior que a remoção de DQO, o que implica em diminuição da biodegradabilidade da solução. Estes resultados demonstram que a aplicabilidade da técnica em amostras de efluentes reais coletados da indústria têxtil contaminados pelo corante pode ser uma alternativa para tratamento do efluente, no entanto a amostra é muito mais complexa e merece novos estudos para otimização da metodologia para aumentar a eficiência do método.

V. – Conclusão

A análise dos resultados obtidos indica que a fotoeletrocatalise pode ser realizada na presença ou ausência de um eletrólito suporte, porém é muito mais eficiente na presença de um eletrólito suporte do tipo sulfato ou cloreto.

Observa-se também que a eficiência do processo não é muito dependente do pH da solução original. Para os valores de pH estudados, ácido, neutro e alcalino (4, 6 e 8), a fotoeletrocatalise foi eficaz para a degradação nos três pH estudados), para ambos os eletrólitos de suporte sem correção de pH durante o experimento, sendo ligeiramente mais não significativa mais eficiente no pH 6 para ambos os eletrólitos de suporte.

A utilização de cloreto de sódio ($k=0,0691 \text{ min}^{-1}$, pH 6) se mostrou um pouco mais eficiente do que a utilização de sulfato de sódio ($k=0,0477 \text{ min}^{-1}$, pH 6), sendo que isso pode estar relacionado com a geração de mais espécies oxidativas tais como os radicais cloro, potencializando a ação de radicais hidroxila formados pela oxidação da água.

Na cloração convencional via tratamento com hipoclorito de sódio, obteve-se remoção parcial de cor (52%) e do corante (49%), o que mostra que a fotoeletrocatalise foi bem mais eficiente que a cloração química, mostrando que este método utilizado em algumas estações de tratamento de água não é suficiente para eliminar resíduos deste tipo de substância orgânica da água que seria distribuída para a população.

No estudo da remoção do carbono orgânico total, após 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico para 12 mg L^{-1} do corante azul 291 observa-se 100% de remoção, enquanto que para a cloração via hipoclorito de sódio permitiu apenas 32 % de remoção.

Em relação à demanda química de oxigênio a fotoeletrocatalise diminuiu a DQO em $600 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ enquanto que a cloração convencional diminuiu em $250 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, enquanto que para a demanda bioquímica de oxigênio a fotoeletrocatalise diminuiu em $531 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e a cloração convencional diminuiu em $470 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Os testes de mutagênicidade realizados dos produtos da oxidação fotoeletrocatalítica sobre eletrodos de Ti/TiO₂ em NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ indicaram que após 2 horas o corante apresentou completa redução da atividade mutagênica para as linhagens TA98 e YG1041 de *Salmonella thyphimurium*, tanto na presença quanto na ausência de S9. Os testes realizados em Na₂SO₄ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ apresentaram um pequeno aumento na atividade mutagênica para a linhagem TA98 na presença de S9. No entanto, sob atuação da linhagem YG1041 na ausência de S9 há uma completa redução da atividade mutagênica, e na presença de S9 a atividade mutagênica diminuiu de 33,9 para 6,11 rev/ μg , uma diminuição de aproximadamente 5,5 vezes, sugerindo que este processo (principalmente na presença de íons cloreto) pode ser uma excelente opção para remover corantes do tipo azo dispersos de efluentes industriais.

Os resultados obtidos para a oxidação por cloração química, no entanto mostraram que o método não só não removeu totalmente a resposta mutagênica do corante (TA98 sem S9 e YG1041 com S9), mas gerou um produto mais tóxico que o corante original (TA98 com S9 e YG1041 sem S9).

Os processos de oxidação envolvidos foram submetidos à espectrometria de massas. Com estes resultados podemos concluir que a oxidação fotoeletrocatalítica realizada em meio contendo sulfato foi mais eficiente do que a realizada em meio de cloreto.

Os testes realizados em um efluente têxtil nas condições otimizadas mostraram resultados bastante satisfatórios levando-se em consideração que a amostra a ser tratada

era real. Mais para efluentes e outros tipos de amostras reais precisa-se de outro estudo para estudar as melhores condições a se realizar a fotoeletrocatalise.

Com estes resultados pode-se dizer que a fotoeletrocatalise é uma técnica promissora na remoção do corante em relação à técnica convencional de cloração.

Referências

- 1 RAJARAJESWARI, G. R. **Studies on advanced oxidation process for the treatment of textile dye-bearing wastewater and recycling the treated water**. 2001. 296 f. Tese (Doutorado em Química)-Anna University, Chennai, 2001.
- 2 ZOLLINGER, H. Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. **Color chemistry**. 2nd ed. New York: V.C.H. Publishers. 1991. 496 p.
- 3 HUNGER, K. On the toxicology and metabolism of azo dyes. **Chimia**, v. 48, n. 11, p. 520-522, 1994.
- 4 ZBAIDA, S. The mechanism of microsomal azoreduction: predictions based on electronic aspects of structure-activity relationships. **Drug Metabolism Reviews**, v. 27, n. 3, p. 497-516, 1995.
- 5 ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. .; FURLAN, M.; GUARATINI, C. C. I.; FOGG, A. G. Determination of the vinylsulfone azo dye, remazol brilliant orange 3R, by cathodic stripping voltametry. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1-3, p. 385-392, 1999.
- 6 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 7 ALCÂNTRA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- 8 GIUSTI, F.; MASSONE, F.; BERTONI, L.; PELLACANI, G.; SEIDENARI, S. Contact sensitization to disperse dyes in children. **Pediatric Dermatology**, v. 20, p. 5, 2003.
- 9 HUANG, W. Structural and computational studies of azo dyes in the hydrazone form having the same pyridine-2,6dione component (II): C.I. Disperse Yellow 119 and C.I. Disperse Yellow 211. **Dyes and Pigments**, v. 79, p. 69-75, 2008.
- 10 ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2767-2783, 1999.
- 11 ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- 12 TEIXEIRA, J. Cadeia volta a ter superávit. **Química e Derivados**, n. 412, fev. 2003.

13 UMBUZEIRO, G. A.; ROUBICEK, D.; RECH, C. M.; SATO, M. I.; CLAXTON, L. D. Investigating the sources of the mutagenic activity found in river using the *Salmonella* assay and different water extraction procedures. **Chemosphere**, v. 54, n. 11, p. 1589-1597, 2003.

14 UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S. H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAU, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais river. **Chemosphere**, v. 60, p. 55-64, 2005.

15 CARNEIRO, P. A.; RECH, C. M.; ZANONI, M. V. B.; CLAXTON, L. D.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. **Environmental Science Technology**, v. 40, n. 21, p. 6682-6689, 2006.

16 WATANABE, T.; TAKAHASHI, Y.; TAKAHASHI, H.; TERAU, Y.; HIRAYAMA, T.; WAKABAYASHI, K. Seasonal fluctuation of the mutagenicity of river water in Fukui, Japan, and contribution of 2-phenylbenzotriazole-type mutagens. **Mutation Research**, v. 519, p. 187-197, 2002.

17 RALFII, F.; HALL, J. D.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. **Food and Chemical Toxicology**, v. 35, p. 897-901, 1997.

18 HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation Research**, v. 227, p. 91-138, 1992.

19 RAJAGURU, P.; FAIRBAIRN, L. J.; ASHBY, J.; WILLINGION, M. A.; TURNER, S.; WOOLFORD, L. A.; CHINNASAMY, N.; RAFFERTY, J. A. Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. **Mutation Research**, v. 444, p. 175-180, 1999.

20 OHE, T.; WATANABE, T.; WAKAKAYASHI, K. Mutagens in surface water. **Mutation Research**, v. 567, p. 109-149, 2004.

21 ALSABTI, K. Chlorotriazine reactive Azo Red 120 textile dye induces micronuclei in fish. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 47, p. 149-155, 2000.

22 JAGER, I.; HAFNER, C.; SCHNEIDER, K. Mutagenicity of different textile dye products in *Salmonella typhimurium* and mouse lymphoma cells. **Mutation Research**, v. 561, p. 35-44, 2004.

23 YAN, J.; HARDY, W.; MOSLEY, C.; WANG, H. Y. Light-induced mutagenicity in *Salmonella* TA102 and genotoxicity/cytotoxicity in human T-cells by 3,3'-dichlorobenzidine: a chemical used in the manufactured of dyes and pigments and in tattoo inks. **Toxicology**, v. 207, p. 411-418, 2005.

24 GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. **Toxicology Letters**, v. 151, p. 203-210, 2004.

- 25 UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H.; WARREN, S. H.; KUMMROW, F.; CLAXTON, L. D. Mutagenicity evaluation of the commercial product C. I. Disperse Blue 291 using different protocols of the *Salmonella* assay. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 49-56, 2005.
- 26 UMBUZEIRO, G. A.; ROUBICEK, D. A.; SANCHEZ, P. S.; SATO, M. I. Z. The *Salmonella* mutagenicity assay in a surface water quality monitoring program based on a 20-year survey. **Mutation Research**, v. 491, p. 119-126, 2001.
- 27 UMBUZEIRO, G. A.; VARGAS, V. M. F. Teste de Mutagenicidade com *Salmonella typhimurium* (Teste de Ames) como indicador de carcinogenicidade em potencial para mamíferos. In: RIBEIRO, L. et al. **Mutagênese Ambiental**. Canoas: ULBRA, 2003. Cap. 4, p. 81-112.
- 28 CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. **Mutation Research**, v. 277, p. 201-220, 1992.
- 29 OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; RECH, C. M.; ZANONI, M. V. B.; CLAXTON, L. D.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo dyes and their presence in drinking water. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 6682-6689, 2006.
- 30 OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; SAKAGAMI, M. M.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. A. Chemical characterization of a dye processing plant effluent identification of the mutagenic components. **Mutation Research**, v. 626, p. 135-142, 2007.
- 31 LIMA, R. O. A.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research**, v. 626, p. 53-60, 2007.
- 32 OGURI, A.; SHIOZAWA, T.; TERAO Y.; NUKAYA, H.; YAMASHITA, J.; OHE, T.; SAWANISHI, T.; KATSUHARA, T.; SUGIMURA, K.; WAKABAYASHI, K. Identification of a 2-phenylbenzotriazole (PBTA)-type mutagen, PBTA-2, in water from the Nishitakase River in Kyoto. **Chemical Research Toxicology**, v. 11, p. 1195-1200, 1998.
- 33 OHE, T.; TEKEUCHI, N.; WATANABE, T.; TADA, A.; NUKAYA, H.; TERAO, Y.; SAWANISHI, H.; HIRAYAMA, T.; SUGIMURA, T.; WATANASHI, K. Quantification of two aromatic amine mutagens, PBTA-1 and PBTA-2, in the Yodo river system. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 701-704, 1999.
- 34 SHIOZAWA, T.; TADA, A.; NUKAYA, H.; WATANABE, Y.; TAKAHASHI, Y.; ASAMOMA, T.; OHE, T.; SAWANISHI, T.; KATSUHARA, T.; SUGIMURA, T.; WAKABAYASHI, K.; TERAO, Y. Isolation and identification a new 2-phenylbenzotriazole-type mutagen (PBTA-3) in the Nikko River in Aichi, Japan. **Chemical Research Toxicology**, v. 13, p. 535-540, 2000.

- 35 NUKAYA, H.; SHIOZAWA, T.; TADA, A.; TERAQ, Y.; OHE, T.; WATANABE, T.; ASANOMA, H.; SAWANISHI, T.; KATSUHARA, T.; SUGIMURA, T.; WAKABAYASHI, K. Identification of 2-[2-(acetylamino)-4-amino-5-methoxyphenyl]-5-amino-7-bromo-4-chloro-2H-benzotriazole (PBTA-4) as a potent mutagen in river water in Kyoto and Aichi prefectures, Japan. **Mutation Research**, v. 492, p. 73-80, 2001.
- 36 WATANABE, T.; NUKAYA, H.; TERAQ, Y.; TAKAHASHI, Y.; TADA, A.; TAKAMURA, T.; SAWANISHI, H.; OHE, T.; HIRAYAMA, T.; SUGIMURA, T.; WAKABAYASHI, K. Synthesis of 2-phenylbenzotriazole-type mutagens, PBTA-5 and PBTA-6, and their detection in river water from Japan. **Mutation Research**, v. 498, p. 107-115, 2001.
- 37 WATANABE, T.; SHIOZAWA, T.; TAKAHASHI, Y.; TAKAHASHI, T.; TERAQ, Y.; NUKUYA, H.; TAKAMURA, T.; SAWANISHI, H.; OHE, T.; HIRAYAMA, T.; WAKABAYASHI, K. Mutagenicity of two 2-phenylbenzotriazole derivatives, 2-[2-(acetylamino)-4-(diethylamino)-5-methoxyphenyl]-5-amino-7-bromo-4-chloro-2H-benzotriazole and 2-[2-(acetylamino)-4-(diallylamino)-5-methoxyphenyl]-5-amino-7-bromo-4-chloro-2H-benzotriazole and their detection in river water in Japan. **Mutagenesis**, v. 17, p. 293-299, 2002.
- 38 MILLER, J. A.; MILLER, E. C. The carcinogenicity of 3-methoxy-4-aminoazobenzene and its N-methyl derivatives for extrahepatic tissues of the rat. **Cancer Research**, v. 21, p. 1068-1074, 1961.
- 39 ASHBY, J.; LEFREVE, P. A.; CALLANDER, R. D. The possible role of azoreduction in the bacterial mutagenicity of 4-dimethylaminoazobenzene (DAB) and 2 of its analogues (6 BT and 5I). **Mutation Research**, v.116, p. 271-279, 1983.
- 40 DEGAWA, M.; MIYAIRI, S.; HASHIMOTO, Y. Electrophilic reactivity and mutagenicity of ring-methyl derivatives of N-acyloxy-N-aminoazobenzene and related azo dyes. **Grann**, v. 69, p. 367-374, 1978.
- 41 ESANCY, J. F.; FREEMAN, H. S.; CLAXTON, L. D. The effect of alkoxy substituent's on the mutagenicity of some aminoazobenzene dyes and their reductive-cleavage products. **Mutation Research**, v. 238, p. 1-22, 1990.
- 42 YAHAGI, T.; DEGAWA, M.; SEINO, Y.; MATSUSHIMA, T.; NAGAO, M.; SUGIMURA, T.; HASHIMOTO, Y. Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives. **Cancer Letters**, v. 1, p. 91-96, 1975.
- 43 MACEDO, L. C.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO₂: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 86-93, 2006.
- 44 HASHIMOTO, Y.; WATANABE, H.; DEGAWA, M. Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4-amino-azobenzenes and 4-nitroazobenzene. **Grann**, v. 68, p. 373-374, 1977.

- 45 MORTELMANS, K.; ZEIGER, E. The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. **Mutation Research**, v. 455, p. 29-60, 2000.
- 46 JARVIS, B. B.; WANG, S.; COX, C.; VARASCHIN, M. S.; BARROS, C. S. L. Brazilian *Baccharis* toxins: livestock poisoning and isolation of macrocyclic trichothecenes glucosides. **National Toxins**, v. 4, p. 58-61, 1996.
- 47 KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 28, p. 479-483, 1994.
- 48 CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. TiO₂-Mediated photoelectrocatalytic purification of water. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 3, p. 270-276, 1998.
- 49 CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 906-912, 1999.
- 50 MINERO, C.; MARIELLA, G.; MAURINO, V.; VIONE, D.; PELIZZETTI, E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. II. Competitive reactions of phenol and alcohols on titanium dioxide-fluoride system. **Langmuir**, v. 16, n. 6, p. 2632-2641, 2000.
- 51 PLESKOV, Y. U.; GUREVICH, Y. Y. Semiconductor photoelectrochemistry. **Consultants Bureau**, v. 138, 1986.
- 52 MARTIN, S. T.; HERMANN, H.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Time Resolved-Microwave Conductivity. Part 1. TiO₂ Photoreactivity and size quantization. **Transactions of the Faraday Society**, v. 91, p. 3315, 1994.
- 53 ANDERSON, M. A.; GIESELMAN, M. J. Titania and alumina ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 39, p. 243-258, 1988.
- 54 KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 94, p. 221-227, 1996.
- 55 CARNEIRO, P. A. ; OSUGI, M. E. ; FUGIVARA, C. S. ; BORALLE, N. ; ZANONI, M. V. B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of reactive blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, p. 431-439, 2005.
- 56 OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry an photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5261-5269, 2005.
- 57 SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water chemistry**. New York: John Wiley, 1980. 476 p.

- 58 STUM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. 3 rd ed. New York: John Wiley, 1996. 1022 p.
- 59 CALLAWAY, J. O. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17 th ed. Washington, DC: American Water Works Association, 1989.
- 60 ZANONI, M. V. B.; SELCUK, H.; SENE, J. J. Photoelectrocatalytic production of active chlorine on nanocrystalline titanium dioxide thin-film electrodes. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 3203-3208, 2004.
- 61 SENE, J. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO₂ and V-doped TiO₂ thin-film electrode materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 7, p. 1597-1603, 2003.
- 62 EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREEBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 th ed. Washington, DC: American Water Works Association, 2005.
- 63 VOGEL, A. I. **A text-book of quantitative inorganic analysis**. 3 rd ed. London: Longman, 1971. p. 364-365.
- 64 CORIEL INSTITUTE FOR MEDICAL RESEARCH. **Ames Salmonella mutagenicity assay protocol**. Camden: Department of Microbiology, 1986.
- 65 HAGIWARA, Y.; WATANABE, M.; ODA, Y.; SOFUNI, T.; NOHMI, T. Specificity and sensitivity of *Salmonella typhimurium* YG1041 and YG1042 strains possessing elevated levels of both nitroreductase and acetyltransferase activity. **Mutation Research**, v. 291, p. 171-180, 1983.
- 66 MARON, D. M.; AMES, B. N. Revised methods for the *Salmonella* Mutagenicity test. **Mutation Research**, v. 113, p. 173-215, 1983.
- 67 KEITH, L. H. **Environmental sampling and analysis: a practical guide**. Chelsea: Lewis Publishers, 1992.
- 68 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Orlando: Bookman, 2002.
- 69 REHOREK, A.; URBIG, K.; MEURER, R.; SCHAFFER, C.; PLUM, A.; BRAUN, G. Monitoring of azo dye degradation processes in a bioreactor by on-line high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v 949, p 263–268, 2002.
- 70 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n.3, p. 319-325, 1998.
- 71 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

72 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces – principles, mechanisms and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

73 UMBUZEIRO, G. A.; VARGAS, V. M. F.; FELZENSZWALB, I.; HENRIQUES, J. A. P.; VARANDA, E. **Teste de mutação reversa com *Salmonella typhimurium***: teste de Ames, ensaio *Salmonella*/microsoma. São Paulo: SBMCTA, 2004. Disponível em: <http://sbmcta.org.br/pagina.php?pg=pub_docs>. Acesso em: 31 out. 2008.

74 JARVIS, A. S.; HOKEYCETT, M. E.; McFARLAND, V. A.; BULICH, A. A.; BOUNDS, H. C. A comparison of the Ames assay and Mutatox in assessing the mutagenic potential of contaminated dredged sediment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 33, p. 193-196, 1996.

75 PINTO, L. F. R.; FELZENSZWALB, I.; RIBEIRO, L. R.; SALVADORI, E. K. M. (Ed.). **Mutagênese ambiental**. Canoas: ULBRA, 2003. Cap. 2.

76 VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD) demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, v. 22, 2008. doi: 10.1590/S0100-46701997000100005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46701997000100005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 11 set. 2008.

77 RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química)-Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.