



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DÉBORA NOBILE CLAUSEN

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZOCORANTE
DIRECT RED 23 (DR23) EM SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO**

Londrina
2006

DÉBORA NOBILE CLAUSEN

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZOCORANTE
DIRECT RED 23 (DR23) EM SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

Londrina
2006

DÉBORA NOBILE CLAUSEN

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO AZOCORANTE
DIRECT RED 23 (DR23) EM SUSPENSÃO DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO**

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Keiko Takashima (orientadora)

Prof. Dr. Patrício G. Peralta-Zamora – UFPR

Prof. Dr. Wagner José Barreto - UEL

Londrina, 18 de julho de 2006.

DEDICATÓRIA

- A Deus, por estar sempre ao meu lado, por ser a minha fonte de vida nas horas fáceis e difíceis e por me fazer enxergar que os dons que ELE me deu são maiores que os obstáculos que enfrentei e enfrentarei, pelas pessoas que colocou em minha vida, e principalmente pela minha saúde para que através do esforço do meu trabalho, consiga realizar todos meus sonhos;
- Aos meus pais, Waldemar e Maria Diva, meus exemplos de vida, determinação, amor, paciência, luta, pelas muitas vezes que abdicaram dos seus planos em favor dos meus e que não mediram esforços para o meu crescimento pessoal e profissional;
- Ao meu querido marido Guilherme pelo amor, dedicação, companheirismo, apoio, muita paciência, por todo amor dado ao nosso filho em minha ausência e principalmente por sua luz que torna minha vida cada dia mais feliz;
- Ao meu querido filhinho, Lucas, que apesar de pequeno, deu-me forças para concluir este trabalho através de seus gestos, sorrisos, suas pequenas palavras e infinito amor. Peço-te, meu filho, desculpas pelas tantas horas de ausência, mas no futuro entenderá os sacrifícios de tua mãe e verá que tudo o que fiz foi com amor.

AGRADECIMENTOS

- À minha orientadora Dra. Keiko Takashima pelas excelentes orientações, pelos exemplos de dedicação e competência, pela paciência diante das minhas dificuldades e especialmente por toda a ajuda dispensada durante o desenvolvimento deste trabalho.
- À minha co-orientadora Dra. Terezinha de Jesus Faria pelos ensinamentos e discussões que contribuíram para a finalização deste trabalho.
- À Profa. Dra. Ieda S. Scarmínio pelas sugestões valiosas que contribuíram no desenvolvimento e finalização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Henrique de Santana pelas sugestões e ensinamentos dados que contribuíram para a finalização desta dissertação.
- À Profa. Dra. Maria Cristina Solci pela discussão de alguns resultados na fase experimental deste trabalho.
- Ao colega Rômulo Augusto Ando, da IQUSP-SP, pela discussão de alguns resultados na fase final deste trabalho.
- A todos os professores do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, que contribuíram para a elevação dos nossos conhecimentos com muita dedicação e atenção a nós dispensada.
- A todos os funcionários e técnicos do Departamento, e em especial a Ivanira e ao Jurandir, pela colaboração indispensável no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos amigos Lízia, Eduardo, Taila, Luciana e Fernanda que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos companheiros e amigos do Mestrado: Luciana, Aline, Rosinei, Patrícia, Franke, Tiago, Vanessa, Tatiana, Fabiano, Cléverson, Maria, Sônia e João.
- A Degussa e a Chimical respectivamente, pela doação do dióxido de titânio P-25 e do azo corante Direct Red 23, sem os quais o desenvolvimento desta dissertação não teria sido possível.
- Aos meus irmãos, Denise e Paulo Henrique, ao meu cunhado Marcos Augusto e sobrinhos Santiago e Maria Luísa pelo apoio e carinho durante a realização deste trabalho.
- Aos meus queridos sogros Laércio e Rosângela por todo carinho, apoio e pelos cuidados com meu filho nos momentos de necessidade durante a realização deste trabalho.

- À minha auxiliar Maria Ventura, por ter realizado suas tarefas com competência, responsabilidade, pelo cuidado da minha família e especialmente pelo amor dado ao meu filho Lucas em minha ausência.
- A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, que tornaram possível minha caminhada.

Meus sinceros agradecimentos.

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Condições de temperatura e intensidade de radiação solar de 10 às 14h no período de 28 de março a 01 de abril de 2006.....	31
Tabela 2 – Condições de temperatura e intensidade de radiação solar de 10h10min às 14h10min no dia 03 de abril de 2006.....	32
Tabela 3 – Absorvância e percentagem de adsorção de DR23 na superfície de TiO ₂ após 45 minutos de agitação a 30,0°C	33
Tabela 4 – Constantes de velocidade obtidas a partir do planejamento fatorial 2 ³ através da variação das concentrações de TiO ₂ , de DR23 e de pH a 30,0°C	42
Tabela 5 – Constantes de velocidade obtidas a partir do planejamento fatorial 2 ³ , com ponto central, através da variação das concentrações de TiO ₂ , de DR23 e de temperatura	43
Tabela 6 – Análise elementar da amostra de DR23 em suspensão de TiO ₂ após irradiação de 360 min e constante de velocidade em pH natural a 30,0°C	44
Tabela 7 – Percentagem e tempo de descoloração de DR23 irradiado na presença de catalisador e oxidante a 30,0°C em pH natural. [DR23] = 1,50x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1,75 g L ⁻¹	54
Tabela 8 – Constantes de velocidade obtidas a partir das fontes de radiação artificial e solar, utilizadas na descoloração do azo corante Direct Red 23 na ausência e presença de TiO ₂	55
Tabela 9 – Constantes de velocidade de descoloração obtidas na solução e suspensão de corante com a variação de temperatura em 4 h de irradiação. [DR23] = 1,50x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 1,75 g L ⁻¹ ; pH 6,9	56

Lista de Figuras

Figura 1 – Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores	20
Figura 2 – Fórmula estrutural (a) e espectro eletrônico (b) de Direct Red 23.....	23
Figura 3 – Câmara de irradiação	29
Figura 4 – Curva analítica de calibração para concentrações de DR23 em função da absorvância.....	30
Figura 5 – Concentração de DR23 adsorvida em superfície de TiO ₂ (1,00 g L ⁻¹) em função do tempo de agitação a partir da concentração inicial de 1,00x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de azo corante a 30,0°C	35
Figura 6 – Constante de velocidade de descoloração de DR23 1,00x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em pH natural em função da concentração de TiO ₂ a 30,0°C	36
Figura 7 – Constante de velocidade de descoloração de TiO ₂ 1,25 g L ⁻¹ em pH natural em função da concentração de DR23 a 30,0°C.....	37
Figura 8 – Constante de velocidade de degradação em função do pH para DR23 1,00x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em suspensão de TiO ₂ 1,25 g L ⁻¹ a 30,0°C.....	39
Figura 9 – Mudanças espectrais decorrentes da descoloração e degradação do azo corante DR23 1,50x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , TiO ₂ 1,75 g L ⁻¹ , pH natural a 30,0°C em 360 min de irradiação	45
Figura 10 – Concentrações relativas das sete espécies químicas obtidas pela análise de fatores do tipo Q	47
Figura 11 – Loadings dos fatores obtidos pela análise de fatores do tipo Q	47
Figura 12 – Constante de velocidade de degradação de DR23 1,50x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em UV/K ₂ S ₂ O ₈ (●) e em suspensão de TiO ₂ /UV/ K ₂ S ₂ O ₈ (■) em função da concentração de íon persulfato em pH natural a 30,0°C	49
Figura 13 – Constante de velocidade de degradação de DR23 1,50x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em meio de UV/NaClO ₃ (●) e em TiO ₂ /UV/NaClO ₃ (■) em função da concentração de clorato de sódio em pH natural a 30,0°C.....	51

Figura 14 – Constante de velocidade de descoloração de DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de UV/H₂O₂ (●) e em TiO₂/UV/H₂O₂ (■) em função da concentração de peróxido de hidrogênio em pH natural a 30,0°C52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 JUSTIFICATIVA AMBIENTAL	14
1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS	15
1.2.1 Processos físicos e químicos	15
1.2.2 Processos biológicos	16
1.2.3 Processos de oxidação avançados	16
1.2.3.1 Processo H_2O_2/UV	17
1.2.3.2 Processo O_3/UV	18
1.2.3.3 Processo foto-Fenton	19
1.2.3.4 Fotocatálise heterogênea	19
1.3 TiO_2 COMO FOTOCATALISADOR	21
1.4 DIRECT RED 23 COMO SUBSTRATO	23
2 OBJETIVOS	24
2.1 GERAL	24
2.2 ESPECÍFICO	24
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 EQUIPAMENTOS	25
3.2 MATERIAIS	25
3.3 REAGENTES	26
3.4 PREPARO DE SOLUÇÕES E SUSPENSÃO	26
3.4.1 Solução de Direct Red 23	26
3.4.2 Suspensão de dióxido de titânio	27
3.4.3 Solução de oxidantes	27
3.4.3.1 Solução de peróxido de hidrogênio	27
3.4.3.2 Solução de persulfato de potássio	28
3.4.3.3 Solução de clorato de sódio	28
3.5 ADSORÇÃO DE DIRECT RED 23 SOBRE TiO_2	28

3.6 IRRADIAÇÃO DO CORANTE DIRECT RED 23	28
3.7 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIRECT RED 23 IRRADIADA.....	30
3.8 IRRADIAÇÃO SOLAR DE DIRECT RED 23 NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE TiO ₂	30
3.9 EFEITO TÉRMICO NA DESCOLORAÇÃO DE DIRECT RED 23	32
3.10 CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE DESCOLORAÇÃO	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Determinação da concentração de DR23 para adsorção em TiO ₂	33
4.2 Determinação do tempo de adsorção de Direct Red 23 sobre TiO ₂	34
4.3 DESCOLORAÇÃO DO CORANTE SOB RADIAÇÃO ARTIFICIAL UV	35
4.3.1 Condição exploratória.....	36
4.3.1.1 Efeito da concentração de TiO ₂	36
4.3.1.2 Efeito da concentração de Direct Red 23	37
4.3.1.3 Efeito do pH.....	38
4.3.2 Planejamento experimental	41
4.4 DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA IRRADIADA	44
4.4.1 Análise elementar.....	44
4.4.2 Intermediários e produtos.....	46
4.5 EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DOS OXIDANTES	48
4.5.1 Persulfato de potássio	49
4.5.2 Clorato de sódio	50
4.5.3 Peróxido de hidrogênio.....	51
4.6 COMPARAÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE DR23 NA PRESENÇA DE OXIDANTES.....	53
4.7 EFEITO DA FONTE DE RADIAÇÃO	54
4.8 EFEITO TÉRMICO NA DESCOLORAÇÃO DE DIRECT RED 23.....	56
5 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS.....	59

Clausen, Débora Nobile. **Degradação fotocatalítica do azo corante Direct Red 23 (DR23) em suspensão de dióxido de titânio**. 2006. Dissertação (Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina.

Resumo

O setor têxtil apresenta especial destaque na contaminação de águas naturais por gerar grandes volumes de efluentes altamente coloridos, devido à presença principalmente de azo corantes. Estes e seus subprodutos podem representar riscos tanto à saúde quanto ao meio ambiente, porque muitos são tóxicos, não biodegradáveis e resistentes à degradação. Este trabalho teve como objetivo investigar a influência dos parâmetros experimentais na descoloração e degradação do azo corante Direct Red 23 (DR23), utilizando-se TiO_2 em suspensão aquosa sob radiação artificial (lâmpada a vapor de Hg de 125 W) e solar. O comportamento cinético foi investigado a $30,0^\circ\text{C}$ sob condição de pseudo-primeira ordem. Foram variadas as concentrações de TiO_2 e DR23 e de pH em duas condições experimentais, uma exploratória e outra na qual se utilizou planejamento fatorial 2^3 , esta última baseada em dados pré-definidos pela condição exploratória. As maiores constantes de velocidade em pH 6,9 e $30,0^\circ\text{C}$ foram respectivamente iguais a $(6,58 \pm 0,39) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a condição exploratória, usando-se $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de azo corante e $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , e de $(5,47 \pm 0,55) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ utilizando-se $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de corante e $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 para a condição na qual se utilizou o planejamento experimental. As suspensões formadas por DR23 e TiO_2 foram agitadas por 45 min a 600 rpm no escuro e posteriormente irradiadas. As amostras coletadas durante a irradiação de 6 h foram filtradas ($0,22 \mu\text{m}$) e analisadas por espectrofotometria UV-Vis. As análises elementares de CHN nas amostras irradiadas por 6 h, mostraram que o carbono residual total foi de 0,21%, ou seja, o azo corante foi 99,2% degradado na condição utilizando-se o planejamento experimental contra 0,45% da exploratória, indicando que o corante foi degradado 97,9%. A análise de fatores do tipo Q, determinada a partir dos dados espectrais da condição com planejamento mostrou a formação de cinco intermediários e um produto no final de 6 h de irradiação. A adição de oxidantes como íon persulfato, íon clorato e peróxido de hidrogênio na suspensão formada por TiO_2 e azo corante aumentou a constante de velocidade de degradação de DR23. Destes, o íon persulfato demonstrou ser o oxidante mais favorável, já que dos três, a descoloração de 97,6% ocorreu em 1 min de irradiação quando foi utilizada a concentração de $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Na presença do íon clorato 95,9% do azo corante foi descolorido também em 1 min usando-se a concentração de $50,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O H_2O_2 foi o menos efetivo dos três, uma vez que para descolorir 97,8% foi necessária a adição de $50,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em 120 min de irradiação. A constante de velocidade de degradação do corante em TiO_2 sob as diversas condições experimentais foi cerca de três vezes mais rápida sob radiação solar do que sob iluminação artificial.

Palavras-chaves: Fotocatálise. Azo corante. Dióxido de titânio. Otimização. Análise de fatores.

Clausen, Débora Nobile. *Photocatalytic degradation of azo dye direct red 23 (DR23) in an aqueous suspension of titanium dioxide*. 2006. Dissertação (Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina.

Abstract

The textile industry has a special issue in natural water contamination for generating a large amount of highly colored wastewater due to the presence of some dyes and specially azo dyes. These dyes and their sub-products can represent risks to the human health as well as to the environment due to the toxicity, non-biodegradability and resistance to the degradation. The aim of this work was to investigate the influence of experimental parameters in the decolorization and degradation of the Direct Red 23 azo dye (DR23), using TiO_2 in aqueous suspension under artificial (125 W Hg vapor lamp) and solar radiation. The kinetic behavior was investigated at 30.0°C under pseudo-first order condition. The concentrations of DR23, TiO_2 and pH were varied using two experimental conditions, one exploratory and another one using factorial design 2^3 , both based on experimental data. The largest rate constant at natural pH 6.9 and 30.0°C was $(6.58 \pm 0.39) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the exploratory condition, using $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dye concentration and 1.25 g L^{-1} of TiO_2 and $(5.47 \pm 0.55) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the experimental design using $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dye concentration and 1.75 g L^{-1} of TiO_2 . The suspension formed by DR23 and TiO_2 were stirred for 45 min at 600 rpm in the dark and then, irradiated. The collected samples during 6 h irradiation were filtered ($0.22 \mu\text{m}$) and analysed by UV-Vis spectrophotometry. The CHN elemental analyses of 6 h irradiated samples showed that the total residual carbon was 0.21%, that is, the azo dye was 99.2% degraded for the experimental design and 0.45% for the exploratory one indicating a degradation of 97.9%. The Q mode factors were determined from the spectral data of the experimental design and showed the formation of five intermediates and one product. The addition of oxidants as persulfate, and chlorate ions and hydrogen peroxide increased the degradation rate constant of DR23. Among these oxidants, the persulfate ion showed to be the most favorable, because 97.6% decolorization performed in 1 min irradiation using $2.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ concentration. In the presence of chlorate ion 95.9% of the azo dye was also decolorized in 1 min for $50.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. The H_2O_2 was the least effective of the three, once to decolorize 97.8%, it was necessary 120 min irradiation and add $50.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ of this oxidant. The rate constants of dye decolorization in TiO_2 under several experimental conditions were about three times faster under solar radiation than in comparison to the artificial lighting.

Keywords: Photocatalysis. Azo dye. Titanium dioxide. Optimization. Factor analysis.

1 INTRODUÇÃO

Até a metade do século XIX, só existiam corantes naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram guardadas secretamente. A grande revolução na obtenção desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin, em 1856, descobriu o primeiro corante sintético, conhecido como Mauve, obtido acidentalmente pela oxidação de anilina com dicromato de potássio. Foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (Karkmaz et al., 2004). Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica, alimentícia, fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo (Arami et al., 2005).

Os corantes possuem estruturas moleculares complexas e são basicamente constituídos pelo grupo cromóforo, responsável pela cor e por um outro responsável pela fixação da cor. Uma grande variedade de grupos cromóforos tem sido utilizada na síntese de corantes, entre os quais se destacam aqueles que possuem os grupos azo, antraquinona e nitro em suas moléculas. Destes, o mais representativo e amplamente utilizado pertence à família dos azo corantes, os quais apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados aos sistemas aromáticos (Kunz et al, 2002). A fixação do corante à fibra envolve quatro tipos de interações como ligações covalente, iônica, de hidrogênio e de van der Waals. Existem várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácido, direto, básico, de enxofre e reativos (Kunz et al, 2002; Bizani et al., 2006).

O Colour Index, editado pela The Society of Dyers and Colourists, atribui a cada corante comercial um C.I. de nome genérico, que inclui classe de aplicação, cor e um número que indica a descoberta cronológica (<http://www.colour-index.org>). Este possui registros de mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados somente à indústria têxtil. Esta variedade se justifica pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam por processo de tintura. Para atender a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes de baixo custo com propriedades específicas, para obter boa fixação

nos tecidos, oferecendo alta resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (Guarantini & Zanoni, 2000).

1.1 JUSTIFICATIVA AMBIENTAL

A poluição ambiental seja ela do solo, do ar ou das águas é hoje um dos grandes desafios para a ciência, pois a minimização ou até mesmo a eliminação da poluição requer um aperfeiçoamento nos procedimentos atualmente realizados.

A legislação ambiental tem sido alterada de modo a não permitir a prática de ações lesivas ao meio ambiente, sem deixar que isto afete um modelo de desenvolvimento sustentável, permitindo o uso dos recursos hoje existentes pelas gerações presentes e futuras.

Todos os processos industriais produzem efluentes sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos, em maior ou menor quantidade, tornando-se imprescindível o tratamento destes, de modo que estes obedeçam aos padrões ambientais estabelecidos pela legislação (CONAMA).

A indústria têxtil representa extraordinário valor econômico, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas. No Brasil, há cerca de 5.000 indústrias têxteis, sendo 11% de grande porte, 21% de pequeno e 68% como micro-empresas. O setor têxtil brasileiro ocupa o 5º lugar em empregos diretos e o 6º em faturamento. Há grande demanda interna respectivamente por corantes diretos e reativos resultantes da grande produção de couros e algodão no país (Guarantini & Zanoni, 2000).

Os efluentes líquidos da indústria têxtil são altamente poluidores, pela presença de diversos compostos químicos utilizados na confecção do tecido. Os principais contaminantes dos efluentes têxteis são os azo corantes, resistentes à degradação natural e de efeitos carcinogênico e mutagênico comprovados, e representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo (Souza & Peralta-Zamora, 2005).

Estes efluentes apresentam coloração intensa, pois se estima que aproximadamente 20% da carga de corantes seja perdida para o recurso hídrico durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isto é alarmante, considerando o lançamento de cerca de 1,2 ton por dia para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis, representando um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (Guarantini & Zanoni, 2000).

Os efluentes provenientes do processo de tingimento, quando não tratados adequadamente podem causar sérios riscos ao meio ambiente e conseqüentemente a toda a cadeia produtiva. É importante ressaltar que dentro deste contexto, os órgãos de fiscalização tenham atuação permanente, para evitar problemas à população que entra em contato com as áreas contaminadas.

1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS

O tratamento de efluentes têxteis tem sido realizado através da combinação de processos físicos, químicos e biológicos, devido às características complexas e bio-resistentes. Nos últimos anos, os processos de oxidação têm recebido considerável atenção, pois pode facilmente descolorir e oxidar os compostos orgânicos tanto dos efluentes têxteis como de efluentes similares (Peralta-Zamora et al., 1998; Pekakis et al., 2006).

1.2.1 Processos físicos e químicos

Os processos de separação físicos como adsorção em carvão ativado, ultrafiltração e osmose reversa e os químicos como coagulação por agentes químicos, troca iônica em resinas de adsorventes sintéticos, entre outros, têm sido utilizados intensivamente e apresentam eficiência elevada na remoção de material

particulado. No entanto, estes processos por serem não destrutivos causam poluição secundária, pois simplesmente transferem os compostos orgânicos da fase aquosa para outro meio (Sauer et al., 2002; Konstantinou & Albanis, 2004).

Dentre os processos citados, o de adsorção em carvão ativado apresenta eficiência significativamente maior. Por outro lado, como a superfície química do carvão possui carga positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação a ser considerada (Kunz et al., 2002).

1.2.2 Processos biológicos

Os processos biológicos utilizados com maior frequência na indústria têxtil estão representados pelos sistemas de lodos ativados. Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar durante tempo necessário para metabolizar e floccular grande parte da matéria orgânica. O sistema tem apresentado eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Por outro lado, como o teor de corante adsorvido pelo lodo é bastante elevado, neste tipo de tratamento também há simplesmente uma transferência de problema, ou seja, como eliminar posteriormente o corante do lodo (Kunz et al., 2002). Além disso, o tratamento biológico não é efetivo na descoloração e na degradação, devido à presença de grupos aromáticos nas moléculas de corante (Behnajady et al., 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2006).

1.2.3 Processos de oxidação avançados

Um dos processos mais pesquisados para tratamento e purificação de águas contaminadas tem sido o processo de oxidação avançado (POA), baseado na geração de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Este radical é caracterizado pela não

seletividade específica de ataque, é forte ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) e possui tempo de vida curto (Hoffmann et al., 1995). Dentre os processos que produzem o radical hidroxila, os mais estudados são $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Legrini et al., 1993), O_3/UV (Legrini et al., 1993), foto-Fenton (Kuo, 1992; Neamtu et al., 2003), e fotocatalise heterogênea (Serpone et al., 1986; Hoffmann et al., 1995).

Nestes processos, o radical hidroxila é capaz de oxidar o composto orgânico RH através da abstração de hidrogênio (1):



e também por transferência de elétron para o composto orgânico como RX (2):



O radical orgânico $\text{R}\cdot$ gerado na equação 1, na presença de oxigênio molecular pode produzir o radical peroxila $\text{RO}_2\cdot$, segundo a equação 3:



Estes intermediários, $\text{R}\cdot$, $\text{RX}^{\cdot+}$ e $\text{RO}_2\cdot$, iniciam reações radicalares de degradação oxidativa conduzindo a formação de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (Legrini et al., 1993).

1.2.3.1 Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A velocidade da fotólise de peróxido de hidrogênio aquoso é dependente de pH (Legrini et al., 1993) e aumenta em condições alcalinas devido ao fato de o íon HO^- absorver mais radiação que o íon H^+ , segundo a equação 4:



O mecanismo mais aceito para a fotólise de peróxido de hidrogênio é a quebra da molécula em radicais hidroxila com eficiência quântica de dois radicais HO• por fóton de radiação absorvida (5):



Então, a degradação do composto orgânico (RH) ocorre após a formação de radicais R• (6):



Este processo apresenta algumas vantagens como disponibilidade comercial, baixo custo, estabilidade térmica, alta solubilidade em água. Além disso, não há problema de transferência de massa, pois dois radicais hidroxila são formados para cada molécula de H₂O₂ fotolisada (Legrini et al., 1993).

1.2.3.2 Processo O₃/UV

Neste processo ocorre inicialmente a fotólise de ozônio dissolvido em água, como mostra a equação 7:



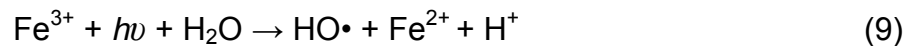
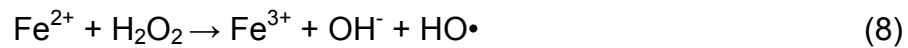
O peróxido de hidrogênio formado nesta reação ao ser exposto à radiação UV, decompõe-se de acordo com as equações 4 e 5 (Legrini et al., 1993).

É um método de tratamento efetivo para oxidação e destruição de compostos orgânicos tóxicos e refratários, bactérias e vírus em água. No entanto, devido à baixa solubilidade de ozônio em água e a consequente limitação na transferência de massa, além da toxicidade de alguns intermediários de reação, têm

sido apontados como algumas das dificuldades para o desenvolvimento desta técnica (Legrini et al., 1993; Tezcanli-Guyer & Ince, 2004).

1.2.3.3 Processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Vis}/\text{Fe}^{2+}$)

O radical hidroxila utilizado neste processo é formado pela reação Fenton (8), pela fotólise de peróxido de hidrogênio mostrada na equação 5, além da fotorredução do íon férrico (9):



Como é indicado em (8), a quantidade de $\text{HO}\cdot$ produzida no processo Fenton é afetada pelo pH, ou seja, pela produção de OH^- . Isto significa que a reação é mais favorável em condições ácidas (Kuo, 1992; Neamtu et al., 2003).

Este processo possui a vantagem de ser sensível à luz até comprimentos de onda, λ , menores ou iguais a 600 nm, podendo utilizar radiação solar, mas a desvantagem da necessidade de remoção do ferro da solução e da acidez das soluções (Kang et al., 2000; Malato et al., 2002; Meriç et al., 2004; Chacón et al., 2006).

1.2.3.4 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea tem se mostrado no decorrer das duas últimas décadas como um dos métodos mais promissores na destruição de uma variedade de compostos orgânicos (Serpone et al., 1986; Hoffmann et al., 1995; Ziolli & Jardim, 1998; Galindo et al., 2001; Evgenidou et al., 2005). Baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico do tipo n,

como TiO_2 , ZnO ou CdS , cuja energia do fóton ($h\nu$) deve ser maior ou igual a energia de “band gap” (E_{bg}) do semiconductor. Os elétrons são promovidos da banda de valência para banda de condução sob radiação, formando sítios oxidantes e redutores, oxidando os compostos orgânicos em CO_2 e H_2O e simultaneamente reduzindo os metais dissolvidos ou outras espécies presentes (Hoffmann et al., 1995; Gouvêa et al., 2000).

A Figura 1 ilustra a absorção da radiação ultravioleta pela partícula do fotocatalisador e os processos representativos de oxidação ($h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}^+$) e de redução ($\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$).

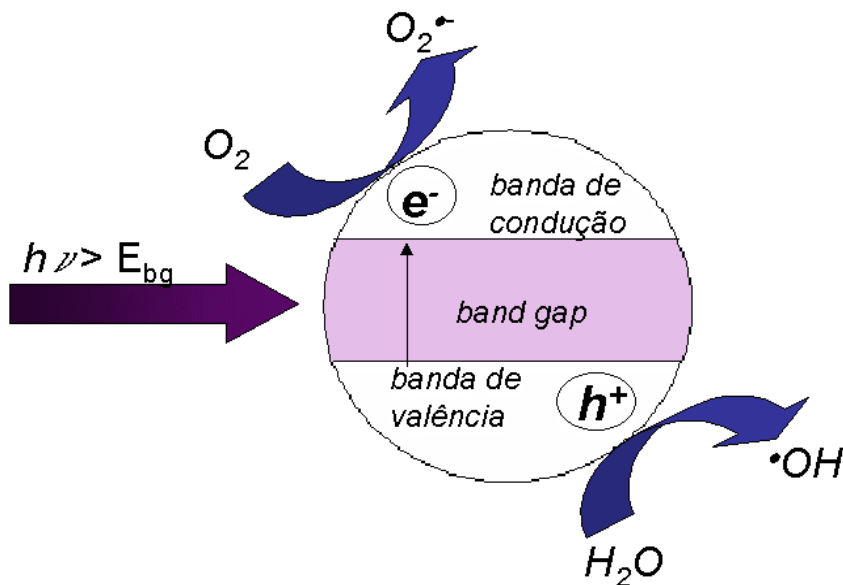


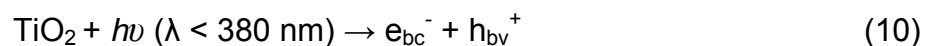
Figura 1.– Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores.

Possui vantagens com relação aos processos anteriormente descritos, pois permite excitação nas regiões UV-C (200-280 nm), UV-B (280-320 nm) e UV-A (320-400 nm) e gera oxidantes *in situ* a partir de oxigênio dissolvido ou água (Legrini et al., 1993).

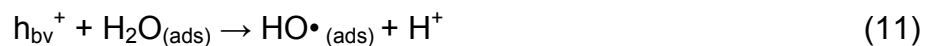
1.3 TiO₂ COMO FOTOCATALISADOR

O dióxido de titânio, TiO₂, pode ser constituído por três formas cristalinas como rutilo, anatase e brookita. Dentre estas formas as mais utilizadas são rutilo e anatase, sendo esta última a mais foto-reativa, pois sua energia de “band gap” (3,23 eV ou 384 nm) é maior que da forma rutilo (3,02 eV ou 411 nm). Isto significa que o rutilo apresenta maior frequência e probabilidade para recombinação do par e⁻/h⁺ (Litter, 1999). Além disso, o TiO₂ tem sido o fotocatalisador mais pesquisado em aplicações ambientais porque a energia de “band gap” é maior que o potencial redox da água (E^o = -2,8 eV) e estável por tempo longo (Fu et al., 1998; Legrini et al., 1993). Este composto, além da baixa toxicidade e baixo custo, é química e biologicamente inerte, estável à corrosão e fotocorrosão química (Hoffmann et al., 1995; Gonçalves et al., 1999; Garcia & Takashima, 2003; Pekakis et al., 2006). Por isso, as degradações fotocatalíticas têm sido pesquisadas tanto em suspensão aquosa quanto em filme imobilizado ambas com atividades catalíticas similares (Vinodgopal et al., 1994).

Como foi mencionado, o processo fotoquímico inicia-se quando a partícula de TiO₂ irradiada com luz de comprimento de onda menor que 380 nm forma o par elétron-buraco (10).



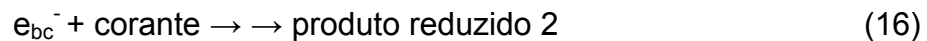
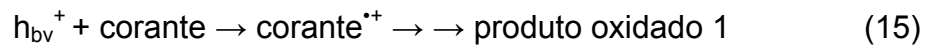
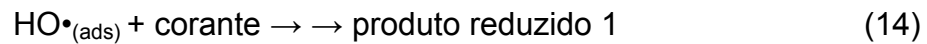
O potencial da banda de valência (h_{bv}⁺) é suficientemente positivo para gerar radicais HO• a partir da molécula de H₂O e de HO⁻ previamente adsorvidos na superfície do fotocatalisador (11 e 12):



e o potencial da banda de condução (e_{bc}^-) é negativo o suficiente para reduzir o oxigênio molecular com formação do ânion radical superóxido (13):



O radical hidroxila, um agente oxidante forte, ataca o corante presente ou perto da superfície de TiO_2 devido ao seu tempo de vida curto, de acordo com as reações (14 – 16) (Galindo et al., 2001; Daneshvar et al., 2003; Konstantinou & Albanis, 2004):



Um dos grandes desafios deste processo tem sido a minimização da recombinação do par elétron-buraco para aumentar a eficiência da oxidação e redução dos compostos orgânicos. Entre os diversos métodos propostos, o fotoeletroquímico impede a recombinação de cargas através da aplicação de campo elétrico externo sobre TiO_2 imobilizado (Vinodgopal et al., 1994). Este processo possui a vantagem sobre TiO_2 em suspensão por não necessitar do processo de filtração (Zainal et al, 2005), mas a desvantagem da diminuição da área superficial efetiva, já que a formação do par elétron-buraco apenas ocorre na superfície de TiO_2 iluminada.

No presente trabalho a fotocatalise heterogênea foi utilizada na interface TiO_2/H_2O como metodologia para descoloração e degradação do corante Direct Red 23.

1.3 DIRECT RED 23 COMO SUBSTRATO

O corante Direct Red 23, DR23, cujo Colour Index (C.I.) é 29160, é um diazo corante utilizado na indústria têxtil. A nomenclatura segundo CAS é ácido 3-[[4-(acetilamino)fenil]azo]-4-hidroxi-7-[[[5-hidroxi-6-(fenilazo)-7-sulfo-2-naftalenil]amino]carbonil]amino]-2-naftalenosulfonato de sódio, mostrada na Figura 2(a).

A fórmula molecular é $C_{35}H_{27}N_7O_{10}S_2Na_2$, $M = 815,73 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta coloração vermelha com absorção máxima em 505 nm e duas bandas em 240 e 310 nm correspondentes aos grupos aromáticos, como mostra o espectro eletrônico na Figura 2(b). É solúvel em água e a absorvidade molar, ϵ , é igual a $2,54 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

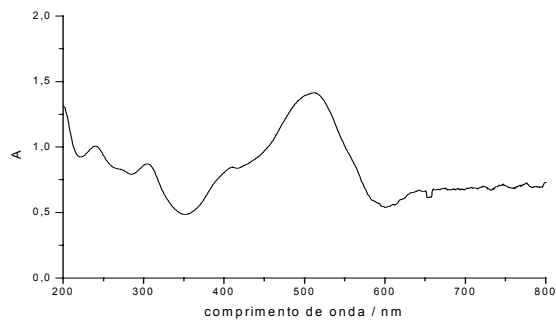
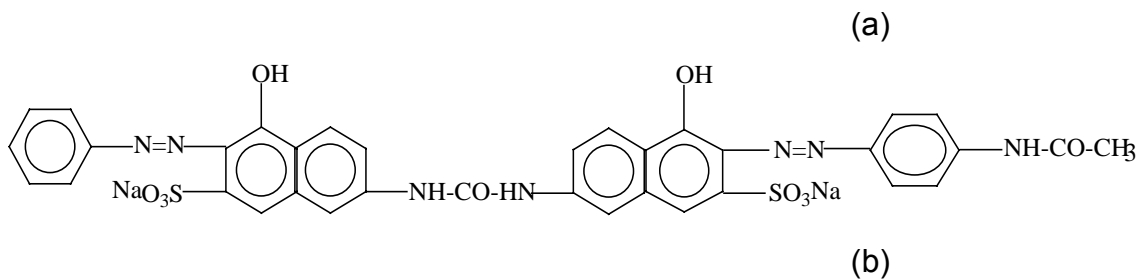


Figura 2 – Fórmula estrutural (a) e espectro eletrônico (b) de Direct Red 23.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar a descoloração e a degradação do corante Direct Red 23 (DR23) através da fotocatalise heterogênea mediada por dióxido de titânio.

2.2 ESPECÍFICO

Investigar a influência dos parâmetros experimentais como variação das concentrações de corante, semicondutor, oxidantes, pH e temperatura sob radiação artificial e solar na decomposição do azo corante Direct Red 23, utilizando-se TiO_2 em suspensão aquosa.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

A balança analítica (Ohaus Adventurer) foi usada para pesagem de todos os reagentes utilizados neste trabalho. A água usada no preparo das soluções foi purificada pelo ultrapurificador de água (USF Elga Máxima). O banho ultrassônico (Thornton Gastrinox T7) foi utilizado para dissolução das soluções de corante. A medida de pH de cada amostra antes e após a irradiação foi realizada através do pHmetro (Tecnal, TEC2). O agitador magnético (Fisaton Mod 752) foi utilizado na adsorção e homogeneização de DR23 em suspensão de TiO₂. A temperatura foi controlada no intervalo de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ através do banho termostático com refrigeração (Quimis Q 214M). Os espectros eletrônicos do corante foram registrados através dos espectrofotômetros UV-Vis (Hitachi U-3000 e Ocean Optic CHEM 2000). A intensidade de radiação da lâmpada a vapor de Hg foi medida através do radiômetro (Topcon UVR-2). As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas no analisador elementar (Elemental Analyser 2400 CHN, Perkin-Elmer). A secagem de vidrarias foi feita através da estufa de secagem e esterilização (FANEM, 315SE).

3.2 MATERIAIS

A lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem bulbo (Phillips, HPLN 125) foi utilizada nas irradiações. Um reator cilíndrico com parede lateral dupla em vidro borossilicato com tampa contendo dois orifícios (volume interno, 200 mL; 9 cm de altura e 6 cm de diâmetro interno) foi usado para irradiação. O termômetro digital (Custom, CT-280WR) foi usado para medir a temperatura da suspensão. Filtros de membrana de teflon não estéril e estrutura de polietileno (Gelman Sciences,

porosidade 0,22 μm e 25 mm diâmetro) foram usados para filtração das amostras irradiadas. Tubos de reação (1,5 mL) foram usados para armazenar as alíquotas. O intervalo entre as coletas foi controlado através do cronômetro digital (Ricoh 806 Chrono). A alíquota filtrada foi transferida para cubeta UVONIC (1,5 mL de capacidade e 10 mm de caminho ótico) para medida de absorvância. As micropipetas de volume ajustável (Biohit Proline pipetor, 50-200 μL e 200-1000 μL ; Boeco Germany, 10-100 μL e Petcelm, 1,0 mL) foram utilizadas nas diluições e nas adições de oxidantes.

3.3 REAGENTES

O azo corante Direct Red 23 ($\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Na}_2$), C.I. 29160, usado sem prévia purificação, foi gentilmente doado pela Chemical S/A. O dióxido de titânio (TiO_2) P-25, usado como fotocatalisador, foi doação da Degussa/Brasil, o qual é constituído por uma mistura de anatase (80%) e rutilo (20%), com área específica de 50 m^2g^{-1} .

Todos os outros reagentes foram de grau analítico: hidróxido de sódio (NaOH, Quimex, 98%, P.A.); ácido clorídrico (HCl, Nuclear, 36,50%, P.A.); peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Nuclear, 50–60%, P.A.); oxalato de sódio (NaC_2O_4 , Vetec, 99,5%, P.A.); permanganato de potássio (KMnO_4 , Vetec, 99%, P.A.); ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Nuclear, 95-98%, P.A.); persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Synth, 98%, P.A.); clorato de sódio (NaClO_3 , Vetec, 99%, P.A.).

3.4 Preparo de soluções e suspensão

3.4.1 Solução de Direct Red 23

A solução estoque contendo $2,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de Direct Red 23 foi preparada adicionando-se 0,1631 g em 1,0 L de água ultrapura. Todas as soluções

deste trabalho foram diluídas adequadamente através da lei de diluição ($cV = c'V'$) e armazenadas em frascos cobertos com papel alumínio a temperatura ambiente e em local seco. O pH da solução, medido antes de cada irradiação, foi denominado como pH natural nesta dissertação.

3.4.2 Suspensão de dióxido de titânio

A suspensão formada por DR23 e TiO_2 foi obtida, adicionando-se uma determinada quantidade de TiO_2 em 150,0 mL da solução de corante de concentração conhecida e agitada a 600 rpm a 30,0°C durante 45 min no escuro.

3.4.3 Soluções de oxidantes

Volumes adequados de peróxido de hidrogênio e massas adequadas de persulfato de potássio e clorato de sódio foram adicionados respectivamente em 150,0 mL de corante $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ na presença e ausência de TiO_2 .

3.4.3.1 Solução de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , 50-60% (v/v) foi determinada por titulação permanganométrica de acordo com procedimento descrito em Borsato et al., 2004, e a percentagem em massa de H_2O_2 foi de 56% (m/v). As concentrações de H_2O_2 foram variadas em $0,50 \times 10^{-4}$; $2,50 \times 10^{-4}$; $5,00 \times 10^{-4}$; $25,00 \times 10^{-4}$; $50,00 \times 10^{-4}$; $125,0 \times 10^{-4}$; $200,0 \times 10^{-4}$ e $500,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

3.4.3.2 Solução de persulfato de potássio

Foram adicionadas concentrações de $K_2S_2O_8$ correspondentes a $0,10 \times 10^{-4}$; $0,50 \times 10^{-4}$; $1,00 \times 10^{-4}$; $1,50 \times 10^{-4}$; $2,00 \times 10^{-4}$; $2,50 \times 10^{-4}$; $3,00 \times 10^{-4}$; $4,00 \times 10^{-4}$ e $5,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

3.4.3.3 Solução de clorato de sódio

As concentrações de $NaClO_3$ foram variadas em $1,00 \times 10^{-4}$; $3,00 \times 10^{-4}$; $5,00 \times 10^{-4}$; $10,00 \times 10^{-4}$; $20,00 \times 10^{-4}$; $35,00 \times 10^{-4}$; $40,00 \times 10^{-4}$; $50,00 \times 10^{-4}$ e $60,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

3.5 ADSORÇÃO DE DIRECT RED 23 SOBRE TiO_2

Antes de submeter à irradiação, o reator contendo a suspensão de TiO_2 e DR23, foi coberto com papel alumínio e agitado a 600 rpm a 30,0°C por 45 min, como descrito em 3.4.2., para permitir a adsorção máxima do corante sobre TiO_2 .

3.6 IRRADIAÇÃO DO CORANTE DIRECT RED 23

As irradiações artificiais foram realizadas no interior de uma câmara de madeira com dimensões iguais a 50x50x50 cm mostrada na Figura 3. A parte frontal é provida de uma cortina de tecido preto para evitar a dispersão da radiação emitida pela lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem bulbo (1), fixada na parte

central e superior a uma distância de 13 cm do reator (9 cm de altura e 6 cm de diâmetro). O reator em vidro borossilicato com tampa (2), contendo 150,0 mL da solução de azo corante em suspensão de TiO_2 , foi colocado sobre o agitador magnético e posicionado na parte central da base da câmara (3). Após 45 min, uma alíquota de 1,2 mL foi removida para verificar a ocorrência da adsorção. Na seqüência, ligou-se a lâmpada e após cerca de 5 min para estabilização da mesma, retirou-se o papel alumínio iniciando-se assim a irradiação. A temperatura da suspensão ($30,0^\circ\text{C}$) foi mantida constante no intervalo de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ através da circulação de água proveniente do banho termostático com refrigeração (4). Durante a irradiação de 6 h, a coleta da amostra foi feita através de uma cânula de silicone (55 cm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro) imersa na suspensão e conectada na outra extremidade por uma seringa de plástico (5) de 5,0 mL (BD Plastipak) fixada na parte superior de uma das paredes. As alíquotas de 1,2 mL foram removidas em tempos pré-determinados, ou seja, 0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 e 360 min, respectivamente. A amostra foi filtrada e transferida ao tubo de reação e imediatamente analisada por espectrofotometria UV-Vis. Após a leitura da absorvância foi medido o pH da amostra. A intensidade de radiação foi medida através do radiômetro, posicionado a 25 cm do centro na base da câmara de irradiação e cerca de 43 cm da parte inferior do bulbo da lâmpada. A intensidade da lâmpada sem bulbo foi verificada e medida durante as irradiações e apresentou o valor de $(227 \pm 10) \mu\text{W cm}^{-2}$ em 365 nm.

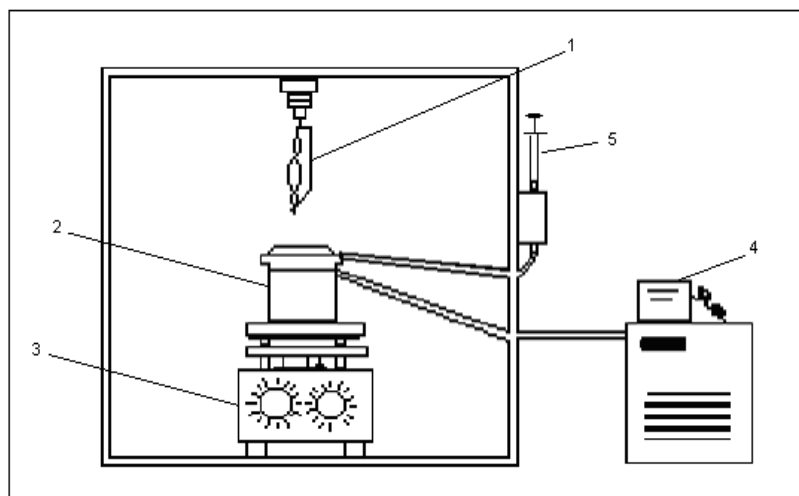


Figura 3 – Câmara de irradiação

3.7 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIRECT RED 23 IRRADIADA

A concentração de corante em cada amostra irradiada foi determinada por espectrofotometria UV-Vis em 505 nm e pela curva analítica de calibração, construída no intervalo de $0,50 \times 10^{-5}$ a $5,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em duplicata (N = 2), obtendo-se r^2 igual a 0,999, conforme mostra na Figura 4.

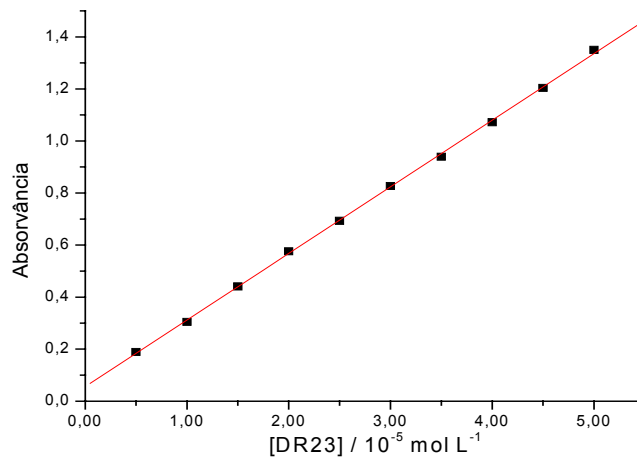


Figura 4 – Curva analítica de calibração para concentrações de DR23 em função da absorvância.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio residuais totais em DR23 após 360 minutos de irradiação, foram determinados por microanálise, na Central Analítica do Instituto de Química da USP – SP.

3.8 IRRADIAÇÃO SOLAR DE DIRECT RED 23 NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE TiO₂

Os experimentos que envolveram irradiações solares foram realizadas nos dias 28 e 31 de março e 01 de abril de 2006 das 10:00 às 14:00 h no Campus da Universidade Estadual de Londrina-PR, Centro de Ciências Exatas, Departamento de

Química (latitude 23°19'39" S e longitude 51°11'59" W). Os reatores contendo a solução de DR23 $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e a suspensão de DR23 $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e 1,75 g L⁻¹ de TiO₂ foram agitados a 600 rpm. O reator contendo a suspensão foi envolto com papel alumínio antes da exposição e agitado por 45 min. Alíquota de 1,2 mL foi removida para verificar a ocorrência da adsorção após este tempo, como descrito em 3.6. Na seqüência, retirou-se o papel alumínio da suspensão e ambos os reatores contendo a solução e a suspensão, foram expostos à radiação solar. Durante a irradiação de 4 h, alíquotas de 1,2 mL foram removidas em tempos pré-determinados, ou seja, 0; 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210 e 240 min, respectivamente. As amostras coletadas foram filtradas e transferidas aos tubos de reação, como descrito em 3.6. e imediatamente analisadas. As condições climáticas experimentais, como temperaturas iniciais e finais da solução e da suspensão dentro do reator e intensidades de radiação solar medidas a 365 nm (radiômetro), são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de temperatura e intensidade de radiação solar de 10 às 14h no período de 28 de março a 01 de abril de 2006.

Dia	Experimento	t _{inicial} / °C	t _{final} / °C	Rad. solar / $\mu\text{W m}^{-2}$
28/03	1 ^a	26,8	43,7	3665 ± 275
28/03	2 ^b	26,7	40,7	3665 ± 275
31/03	3 ^c	27,5	38,0	3776 ± 250
01/04	4 ^d	24,0	46,7	3398 ± 220

a. [DR23] = $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹

b. [DR23] = $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [TiO₂] = 1,75 g L⁻¹

c. [DR23] = $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [TiO₂] = 1,75 g L⁻¹, [S₂O₈⁻²] = $0,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [ClO₃] = $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [H₂O₂] = $0,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹

d. [DR23] = $1,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [S₂O₈⁻²] = $0,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [ClO₃] = $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [H₂O₂] = $0,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

3.9 EFEITO TÉRMICO NA DESCOLORAÇÃO DE DIRECT RED 23

O efeito térmico foi investigado na solução de corante $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e na suspensão formada por DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$ no dia 03 de abril de 2006 das 10:10 às 14:10 h, seguindo os mesmos procedimentos das irradiações solares. Os reatores foram cobertos com duas folhas de papel alumínio durante o período de adsorção e às quatro horas de irradiação. As condições climáticas experimentais, como temperaturas iniciais e finais da solução e da suspensão dentro do reator e intensidades de radiação solar medidas a 365 nm (radiômetro), são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições de temperatura e intensidade de radiação solar de 10h10min às 14h10min no dia 03 de abril de 2006.

Experimento	$t_{\text{inicial}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{final}} / ^\circ\text{C}$	Rad. solar / $\mu\text{W m}^{-2}$
1 ^a	25,6	33,8	3320 ± 380
2 ^b	25,1	33,6	3320 ± 380

a. $[\text{DR23}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

b. $[\text{DR23}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$.

3.10 Cálculo das constantes de velocidade de descoloração

As constantes de velocidade de descoloração, k_{obs} , apresentadas neste trabalho, foram determinadas sob condições de pseudo-primeira ordem (Atkins, De Paula, 2002), ou seja, mantendo-se a concentração de TiO_2 muito maior que a de corante. Estes valores foram calculados graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da absorvância do corante descolorido, A_t , em função do tempo de irradiação, t , conforme a equação 17:

$$\ln A_t = -k_{\text{obs}} t + \ln A_0 \quad (17)$$

em que A_0 corresponde à absorvância no tempo zero.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DR23 PARA ADSORÇÃO EM TiO₂

Antes de expor à radiação, a suspensão de TiO₂ contendo DR23 foi agitada no escuro para obter o tempo necessário para atingir o equilíbrio adsorção-desorção das moléculas de azo corante e a superfície do fotocatalisador, conforme descrito em 3.5.

Diversos experimentos foram realizados com o objetivo de obter as concentrações adequadas de TiO₂ e de corante para submeter posteriormente à irradiação e acompanhar a descoloração de DR23. As absorvâncias máximas, $A_{\text{máx}}$, em 505 nm e as percentagens de adsorção de DR23 na superfície de TiO₂ após 45 minutos de agitação estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Absorvância e percentagem de adsorção de DR23 na superfície de TiO₂ após 45 minutos de agitação a 30,0°C.

[DR23] / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	TiO ₂ / g L ⁻¹	$A_{\text{máx}}$	% adsorção
1,00	0,50	1,33	59,1
1,00	0,75	0,88	65,2
1,00	1,00	0,59	79,3
1,00	1,50	0,22	93,8
2,00	1,00	0,35*	32,0
2,00	1,50	0,30*	41,5
2,00	2,00	0,25*	48,5
2,00	2,50	0,23*	54,5
2,00	3,00	0,20*	59,5

* diluição de 10 vezes

A partir desta Tabela, observa-se que para DR23 2,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ variando-se a concentração de TiO₂ de 1,00 a 3,00 g L⁻¹, a adsorção do azo

corante foi pequena, constatado pelos valores elevados de absorvância. Para DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a absorvância foi maior que 1,00 quando se utilizou $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e menor que 1,00 em concentrações de $0,75$ a $1,50 \text{ g L}^{-1}$ do fotocatalisador. A condição experimental escolhida para verificar o tempo de equilíbrio adsorção/dessorção e para determinar espectrofotometricamente a constante de velocidade de descoloração do azo corante foi DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $1,00 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DE DIRECT RED 23 SOBRE TiO_2

Uma vez escolhidas as concentrações adequadas, $150,0 \text{ mL}$ de suspensão formada por TiO_2 e DR23 em pH natural a $30,0^\circ\text{C}$, foi agitada em reator de vidro borossilicato envolto em papel alumínio por 90 min . Seis alíquotas de $1,2 \text{ mL}$ foram removidas em $0, 15, 30, 45, 60$ e 90 min respectivamente. A concentração de corante adsorvida no fotocatalisador foi calculada por balanço de massa, de acordo com a equação 18:

$$[\text{DR23}]_{\text{ads}} = [\text{DR23}]_0 - [\text{DR23}]_t \quad (18)$$

em que

$[\text{DR23}]_{\text{ads}}$ = concentração do corante adsorvido na superfície de TiO_2

$[\text{DR23}]_0$ = concentração inicial de Direct Red 23 igual a $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{DR23}]_t$ = concentração de corante não adsorvido na superfície de TiO_2 no tempo t

Como a concentração de DR23 adsorvida sobre TiO_2 atingiu um valor praticamente constante a partir de 30 min , conforme pode ser observado na Figura 5, todas as suspensões foram agitadas por 45 min antes de serem submetidas às irradiações.

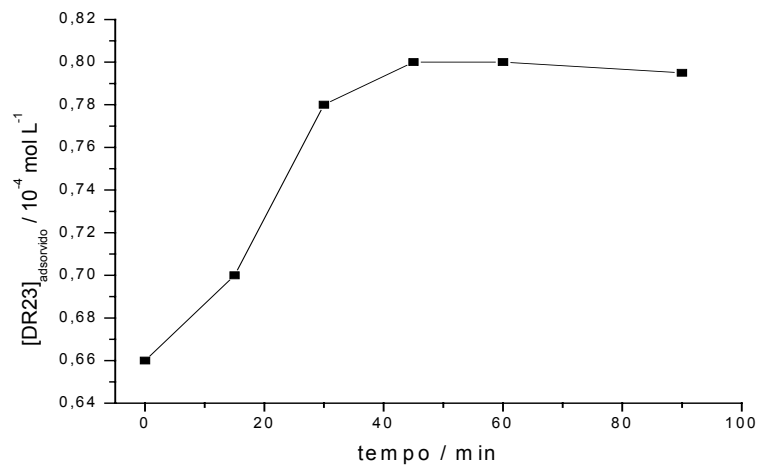


Figura 5 – Concentração de DR23 adsorvida em superfície de TiO_2 ($1,00 \text{ g L}^{-1}$) em função do tempo de agitação a partir da concentração inicial de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de azo corante a $30,0^\circ\text{C}$.

4.3 DESCOLORAÇÃO DO CORANTE SOB RADIAÇÃO ARTIFICIAL UV

Após 45 min sob agitação constante no escuro a suspensão foi exposta à radiação UV. Considerando-se que apenas as moléculas de corante adsorvidas sobre TiO_2 sofrem degradação sob radiação, pode-se afirmar que à medida que as moléculas de corante adsorvidas são degradadas, estas são desorvidas e substituídas por outras moléculas. Este processo ocorre até a completa degradação do corante.

Foram utilizadas duas condições para verificar os efeitos dos parâmetros experimentais na degradação de DR23, uma exploratória baseada em dados experimentais, e outra através do planejamento experimental. Este procedimento possibilita a interpretação dos resultados considerando todos os parâmetros envolvidos, além de fornecer o efeito das possíveis interações entre as variáveis selecionadas (Bruns et al, 2006). O planejamento experimental foi realizado usando os valores das variáveis obtidos, ou seja, pré-definidos pela condição exploratória.

As variáveis estudadas na degradação de DR23 em ambas as condições foram as concentrações de substrato e fotocatalisador e pH sob radiação artificial UV. O efeito da temperatura foi verificado somente na condição na qual se utilizou planejamento experimental.

4.3.1 Condição exploratória

4.3.1.1 Efeito da concentração de TiO_2

O efeito do fotocatalisador foi investigado mantendo-se constante a concentração de DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH natural a $30,0^\circ\text{C}$ variando-se a concentração de TiO_2 de 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,50 g L^{-1} e representado na Figura 6.

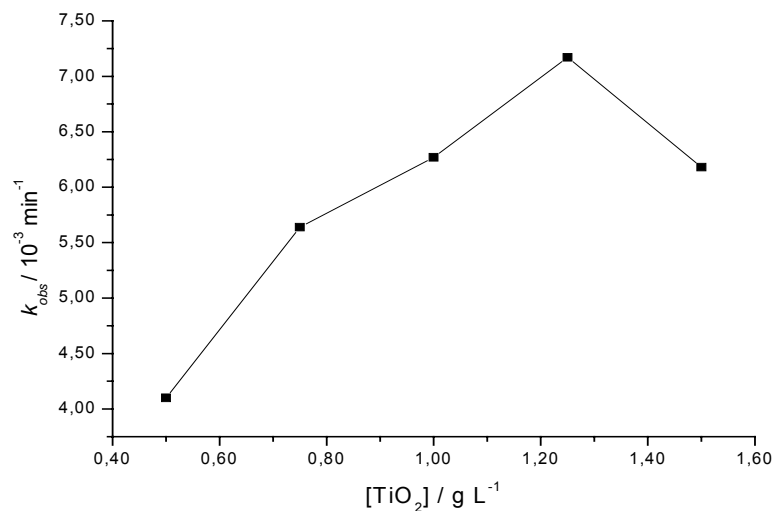


Figura 6 – Constante de velocidade de descoloração de DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,9 em função da concentração de TiO_2 a $30,0^\circ\text{C}$.

A adição de $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 à solução de DR23 resultou em uma constante de velocidade de $4,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a qual atingiu o máximo de $7,17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $1,25 \text{ g L}^{-1}$ e diminuiu para $6,18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em $1,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

O aumento da constante de velocidade de descoloração do azo corante no intervalo de 0,50 a 1,25 g L⁻¹ indica maior produção dos pares elétron-buraco com o aumento da concentração de TiO₂, os quais promovem simultaneamente os processos oxidativos e redutores no semicondutor quando irradiado (So et al., 2002; Hu et al., 2003). Por outro lado, a diminuição da constante de velocidade para 1,50 g L⁻¹ de TiO₂, sugere que a eficiência da fotocatalise é diminuída devido às partículas de TiO₂ se agregarem e sedimentarem, diminuindo a área interfacial entre o catalisador e o corante e também impedindo a penetração de luz, causando espalhamento da mesma (Sauer et al., 2002; Habibi et al., 2005; Muruganandham & Swaminathan, 2006).

4.3.1.2 Efeito da concentração de Direct Red 23

O efeito da concentração do diazo corante foi verificado para 0,85x10⁻⁴; 1,00x10⁻⁴; 1,25x10⁻⁴; 1,50x10⁻⁴; 1,75x10⁻⁴ e 2,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ através da adição de 1,25 g L⁻¹ de TiO₂ a 30,0° C, representado na Figura 7.

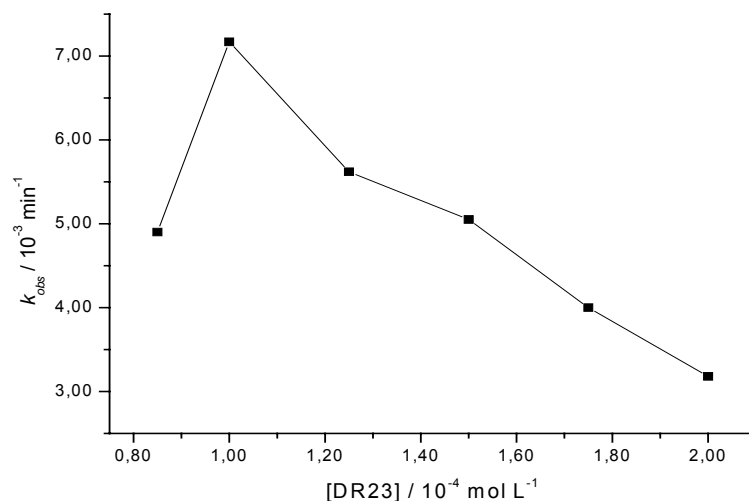


Figura 7. Constante de velocidade de descoloração de TiO₂ 1,25 g L⁻¹ em pH 6,9 em função da concentração de DR23 a 30,0°C.

Através da Figura 7, observa-se que em 0,85x10⁻⁴ mol L⁻¹ de DR23 a constante de velocidade (4,90x10⁻³ min⁻¹) foi menor que em 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹

($7,17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Esperava-se que fosse maior, uma vez que em concentrações menores de substrato há um grande número de partículas de TiO_2 disponível em suspensão capaz de adsorver rapidamente as moléculas de corante (San et al., 2002; Garcia & Takashima, 2003). Então, este menor valor para a constante de velocidade indica que as moléculas estariam dispersas como moléculas de gás, ou seja, quanto menor a concentração, menor será a constante de velocidade. Isto é atribuído ao pequeno número de interações do fóton com os sítios adsorvidos pelo corante disperso na suspensão de TiO_2 .

A maior constante de velocidade de descoloração de $7,17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ocorreu em DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, mostrando que nesta concentração houve maior interação dos radicais $\text{HO}\cdot$ na superfície do catalisador com as moléculas de corante. Entre $1,25 \times 10^{-4}$ a $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ocorreu uma diminuição gradativa na constante de velocidade de $5,62 \times 10^{-3}$ a $3,18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Isto pode ser explicado considerando-se que a geração de radical hidroxila na superfície do catalisador seria diminuída, porque os sítios ativos do TiO_2 estariam ocupados por íons do corante. Outra alternativa seria que, as moléculas de DR23 absorveriam a radiação UV mais que as partículas de TiO_2 , reduzindo a eficiência na fotocatalise devido a diminuição das concentrações de $\text{HO}\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Daneshvar et al., 2003; Konstantinou & Albanis, 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2006).

Isto mostra que para se obter maior eficiência na velocidade de descoloração, ou seja, maior interação dos radicais hidroxila $\text{HO}\cdot$ na superfície do catalisador com as moléculas de corante, são necessárias proporções adequadas de corante e TiO_2 , como podem ser observadas nas Figuras 6 e 7. Em concentrações menores e maiores que $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de corante e $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , as constantes de velocidade foram menores.

4.3.1.3 Efeito do pH

O efeito da variação de pH sobre DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em suspensão de TiO_2 $1,25 \text{ g L}^{-1}$ a $30,0^\circ \text{ C}$ foi investigado em 5,0; 6,0; 6,9 (pH natural) e

11,0. O pH da solução foi ajustado através da adição de quantidades adequadas de NaOH 0,10 M e/ou HCl 0,10 M. Nestes pHs, durante a agitação por 45 min antes da irradiação, as percentagens de corante adsorvido na superfície de TiO₂ foram respectivamente iguais a 95,4; 95,0; 87,0 e 41,9 % respectivamente. As constantes de velocidade obtidas nos pHs mencionados foram respectivamente iguais a $3,13 \times 10^{-3}$; $3,32 \times 10^{-3}$; $7,17 \times 10^{-3}$ e $2,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, conforme pode ser observado na Figura 8.

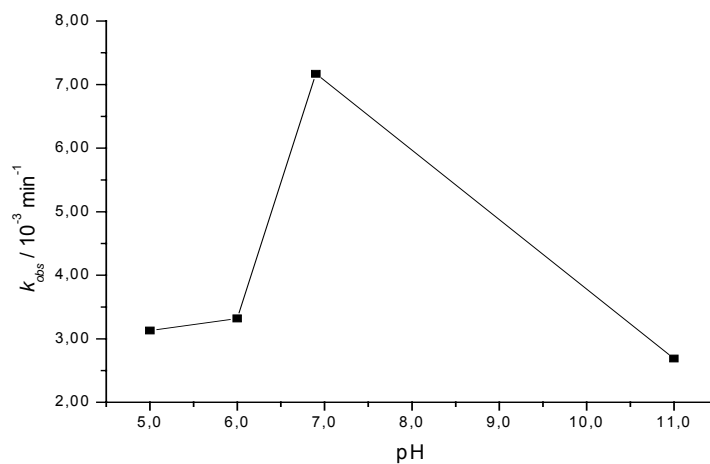
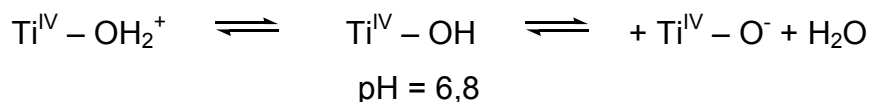


Figura 8 – Constantes de velocidade de degradação em função do pH para DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em suspensão de TiO₂ $1,25 \text{ g L}^{-1}$ a $30,0^\circ\text{C}$.

É bem estabelecido que o dióxido de titânio possui caráter anfótero, ou seja, espécies iônicas dependentes do pH. O pH de carga zero (pH_{CZ}) de TiO₂ Degussa P25 ocorre em 6,8 (Hoffmann et al, 1995). Logo, em pH inferiores possui carga positiva (TiOH₂⁺) e negativa (TiO⁻) em pH superiores, conforme o Esquema 1:



Esquema 1 – Espécies de dióxido de titânio em equilíbrio ácido-base.

O azo corante DR23, por outro lado, devido à presença de dois grupos hidroxinaftalenosulfônicos ligados pelo grupo carbonilamida, além de dois grupos azo ligados respectivamente aos grupos benzênicos e benzenoacetilamida, esperava-se que em pH ácido, em princípio, a velocidade de descoloração de DR23 fosse maior, como ocorreu na adsorção, pois os grupos sulfônicos seriam atraídos pela carga positiva do fotocatalisador. No entanto, como mostra a Figura 8, a maior constante de velocidade de descoloração foi obtida em 6,9, ou seja, em pH neutro e próximo ao ponto de carga zero de TiO_2 . Este comportamento pode ser atribuído aos grupos amidas e sulfônicos do corante DR23. As cargas positivas dos dois grupos amidas e as negativas dos dois sulfônicos tornam complexas as interações entre moléculas do azo corante e do fotocatalisador tanto em pHs ácido quanto em alcalino. No ponto isoelétrico de TiO_2 , as moléculas de corante chegam mais facilmente à superfície do fotocatalisador aumentando a velocidade de reação (Evgenidou et al., 2005). Isto também pode ser atribuído ao fato de que em solução neutra a alcalina, a espécie predominante seja o radical $\text{HO}\cdot$, o qual é facilmente gerado pela oxidação de íons hidróxidos disponíveis na superfície de TiO_2 . Por outro lado, em condições ácidas a espécie predominante é o buraco, h_{bv}^+ , menos reativo que $\text{HO}\cdot$ (Konstantinou & Albanis, 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2006). Outra justificativa para a constante de velocidade ser maior em pH natural é o fato de a solução ter sido acidificada usando HCl, aumentando a quantidade de íons Cl^- , que poderiam competir com o corante no processo de adsorção, além de poderem agir como seqüestradores de $\text{HO}\cdot$ através da reação 19:



Como $\text{Cl}\cdot$ é menos reativo que o radical hidroxila, o excesso de Cl^- inibe a descoloração de DR23 (Wang et al., 2004; Behnajady et al., 2004). Uma outra explicação seria que no azo corante DR23, a ligação (-N=N-) é particularmente susceptível ao ataque eletrofílico do radical hidroxila. Mas em pH baixo, há excesso de H^+ e estes interagem e diminuem a densidade eletrônica do grupo azo. Consequentemente, a reatividade do radical hidroxila pelo mecanismo eletrofílico diminui (Muruganandham & Swaminathan, 2004).

Em pH 4,0 como a adsorção foi de quase 100 % e a absorvância foi muito pequena ($A = 0,09$), não foi possível monitorar a descoloração de DR23 por espectrofotometria UV-Vis.

Em pHs 8,0 e 9,0 não foi possível fazer a irradiação porque o pH da solução não permaneceu estável. Já em pH 11,0 a velocidade de descoloração foi menor devido à repulsão, pois ambas as espécies, corante e dióxido de titânio, estão negativamente carregadas.

4.3.2 Planejamento experimental

A influência dos parâmetros experimentais como pH, temperatura, concentrações de substrato e semicondutor na degradação fotocatalítica de DR23, foi avaliada pelo planejamento fatorial 2^3 (Bruns et al, 2006), ou seja, realizando um conjunto de oito ensaios, utilizando-se a constante de velocidade de descoloração de DR23 como resposta analítica.

No primeiro planejamento os parâmetros avaliados foram o pH e as concentrações de azo corante e semicondutor. Para as concentrações de DR23 e TiO_2 , os níveis inferiores (-) e os superiores (+), relativos às variações dos parâmetros experimentais foram de $0,50 \times 10^{-4}$ e $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e 0,75 e $1,75 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que para o pH 4,0 foi inferior e 6,9 superior. Todos os experimentos foram realizados a $30,0^\circ\text{C}$ e as respostas analíticas obtidas neste planejamento são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes de velocidade obtidas a partir do planejamento fatorial 2^3 através da variação das concentrações de TiO_2 , DR23 e de pH a $30,0^\circ\text{C}$.

Ensaio	TiO_2	DR23	pH	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	-	-	-	0,05
2	+	-	-	0,27
3	-	+	-	1,49
4	+	+	-	0,35
5	-	-	+	0,30
6	+	-	+	0,65
7	-	+	+	2,90
8	+	+	+	5,59

A partir da Tabela 4, pode-se concluir que as concentrações de substrato, semicondutor e o pH influem na velocidade de descoloração do azo corante DR23. A melhor resposta, ou seja, a maior constante de velocidade equivalente a $5,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ foi obtida quando se irradiou DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em suspensão contendo $1,75 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em pH natural de 6,9 a $30,0^\circ\text{C}$.

Através do planejamento experimental também pôde ser comprovado que para se obter maior eficiência na velocidade de descoloração do azo corante são necessárias concentrações adequadas de corante e TiO_2 , como descrito em 4.2.1.2., mostrando que nas concentrações mencionadas no parágrafo anterior, há maior interação dos radicais hidroxila $\text{HO}\cdot$ na superfície do catalisador com as moléculas de corante.

Como estes resultados foram obtidos em temperatura constante, foi realizado um segundo planejamento para verificar o efeito da mesma na constante de velocidade de descoloração de DR23 na presença de luz UV. Neste planejamento além da variação de temperatura e das concentrações de azo corante e semicondutor, foi considerado o ponto central, obtido pela média dos valores inferiores e superiores de cada parâmetro, para verificar se há ou

não falta de ajuste para um modelo linear (Barros et al., 2001). Os níveis inferiores (-), pontos centrais (o) e superiores (+) para as concentrações de DR23 e TiO_2 , foram respectivamente iguais a $1,50 \times 10^{-4}$; $2,25 \times 10^{-4}$ e $3,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e 1,75; 2,50 e 3,25 g L^{-1} . A temperatura de 20,0°C foi usada ao nível inferior, 30,0°C ao ponto central e 40,0°C ao superior. As respostas analíticas obtidas neste planejamento estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Constantes de velocidade obtidas a partir do planejamento fatorial 2^3 , com ponto central, através da variação das concentrações de TiO_2 , DR23 e de temperatura.

Ensaio	TiO_2	DR23	temperatura	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	-	-	-	5,32
2	+	-	-	3,33
3	-	+	-	1,37
4	+	+	-	2,98
5	-	-	+	5,40
6	+	-	+	3,31
7	-	+	+	1,01
8	+	+	+	2,20
9	o	o	o	2,71
10	o	o	o	2,35
11	o	o	o	2,58

A Tabela 5 mostra que para ambos os ensaios 1 e 5 a concentração de DR23 correspondente a $1,50 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} contendo TiO_2 1,75 g L^{-1} em pH natural, não houve diferença significativa nas constantes de velocidade quando se elevou a temperatura de 20,0 a 40,0°C. Isto mostra que, a velocidade de descoloração deste azo corante não é influenciada pela variação de temperatura. Considerando que a temperatura ambiente local esteja entre estes valores, optou-se por 30,0°C, como foi utilizado na condição exploratória, para verificar a influência dos oxidantes persulfato de potássio, clorato de sódio e peróxido de hidrogênio na descoloração de DR23.

4.4 Degradação da amostra irradiada

Considerando-se que a descoloração não indica necessariamente a degradação do corante foram realizadas análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio totais, assim como a análise de fatores do tipo Q de Imbrie seguida pelas rotações varimax e oblíqua de Imbrie (Joreskog et al., 1976; Davis, 1983; Scarmínio et al., 1998) para verificar a formação de intermediários e produtos de degradação de DR23.

4.4.1 Análise elementar

As análises elementares foram realizadas nas amostras coletadas após 360 min de irradiação em ambas as condições, ou seja, na exploratória e na qual se utilizou planejamento experimental, cujas constantes de velocidade calculadas pela média de cinco degradações (N = 5) realizadas em dias diferentes, estão ilustradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise elementar da amostra de DR23 em suspensão de TiO₂ após irradiação de 360 min e constante de velocidade em pH natural a 30,0°C.

Condição	[DR23]/ 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	[TiO ₂]/ g L ⁻¹	C _{total} / %	H _{total} / %	N _{total} / %	k _{obs} / 10 ⁻³ min ⁻¹
Exploratória	1,00	1,25	0,45	10,35	0,06	6,58±0,39
Planejamento Experimental	1,50	1,75	0,21	10,58	0,06	5,47±0,55

A Tabela 6 indica que a maior constante de velocidade de DR23 em suspensão de TiO_2 foi obtida na condição exploratória, ou seja, utilizando-se DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, TiO_2 $1,25 \text{ g L}^{-1}$ em pH 6,9 a $30,0^\circ\text{C}$. Foi feito o teste t no nível de 95% e verificou-se que há diferença significativa nas constantes de velocidade em ambas as condições, ou seja, na exploratória e na qual se utilizou o planejamento experimental. Por outro lado, ao observar o valor de carbono residual total, a condição na qual se utilizou o planejamento experimental contendo DR23 de $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$ em pH 6,9 a $30,0^\circ\text{C}$, a degradação do azo corante foi de 99,2%, obtendo-se 0,21% de carbono residual total, contra 97,9% obtida na condição exploratória, ou seja, 0,45% de carbono residual total, considerando-se que a concentração de carbono total inicial foi de 21,5%. A descoloração e a degradação da condição com planejamento experimental podem ser acompanhadas na Figura 9.

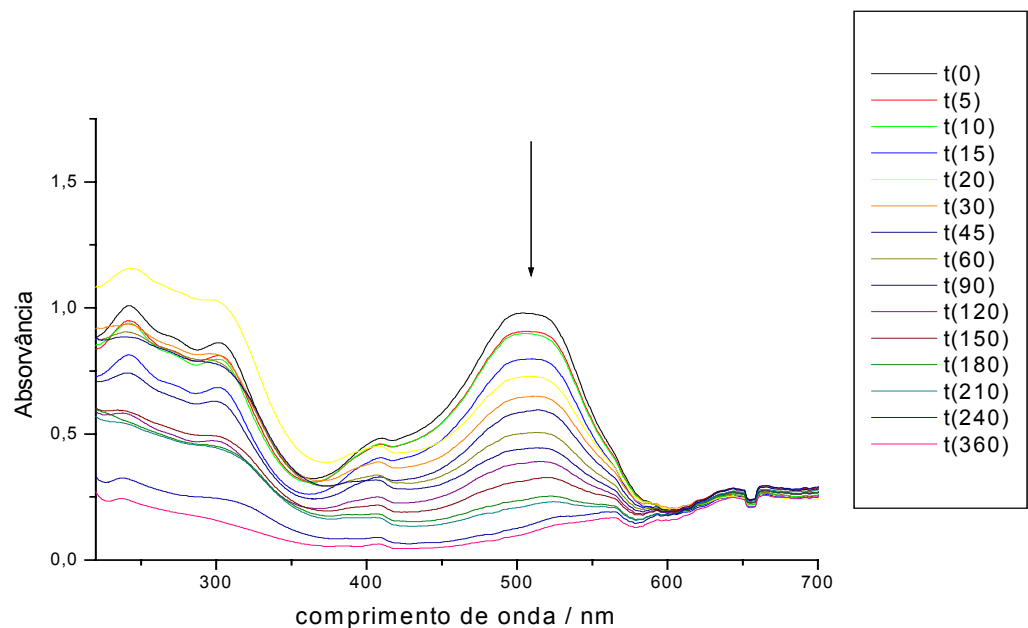


Figura 9 – Mudanças espectrais decorrentes da descoloração e degradação do corante DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$, pH natural a $30,0^\circ\text{C}$ em 360 min de irradiação.

O espectro de DR23 na região do visível exibe uma banda principal com um máximo de absorção em 505 nm. A diminuição dos picos de absorção de DR23 indica a descoloração do azo corante. A diminuição é atribuída à cisão da ligação dupla de nitrogênio para nitrogênio ($-N=N-$) do azo corante, a qual serve de sítio ativo para o ataque oxidativo (Daneshvar et al., 2003). A diminuição nas bandas em comprimentos de onda entre 240 e 310 nm indicam o desaparecimento de grupos aromáticos. A análise de carbono residual total e o desaparecimento do pico de absorção e dos grupos aromáticos indicam a degradação quase completa de DR23. Com base nestas considerações, foi utilizada a condição com planejamento experimental para verificar a influência dos oxidantes na fotodegradação do azo corante DR23.

4.4.2 Intermediários e produtos

Para verificar a formação de intermediários e produtos de degradação de DR23, foi usada a análise de fatores do tipo Q de Imbrie seguida pelas rotações varimax e oblíqua de Imbrie.

A análise de fatores do tipo Q mostrou que seis fatores explicam em torno de 99% da variância total dos dados espectrais. Este resultado mostra a existência de sete espécies químicas na degradação de DR23, como pode ser observado nas Figuras 10 e 11.

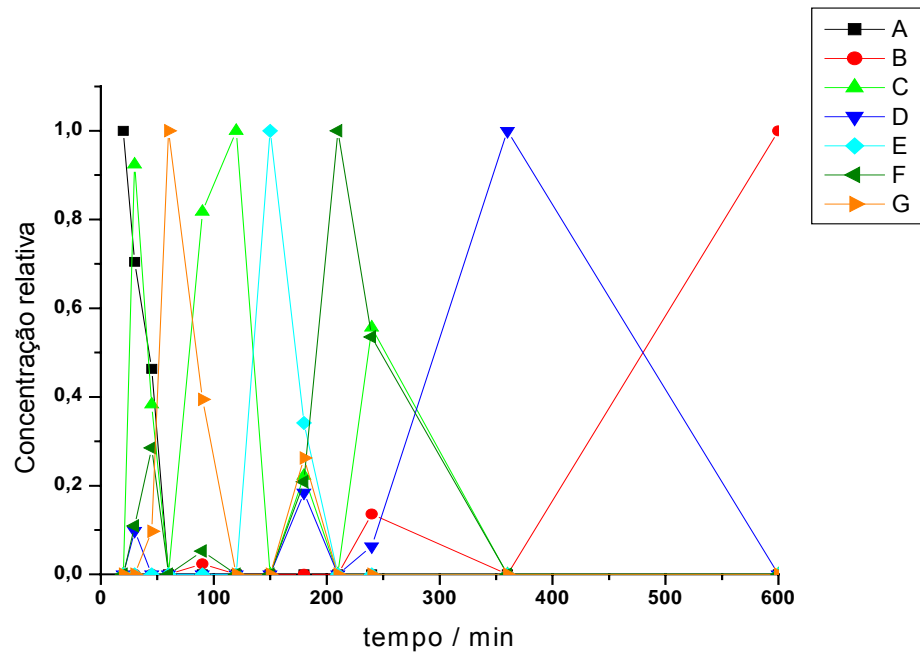


Figura 10 – Concentrações relativas das sete espécies químicas obtidas pela análise de fatores do tipo Q.

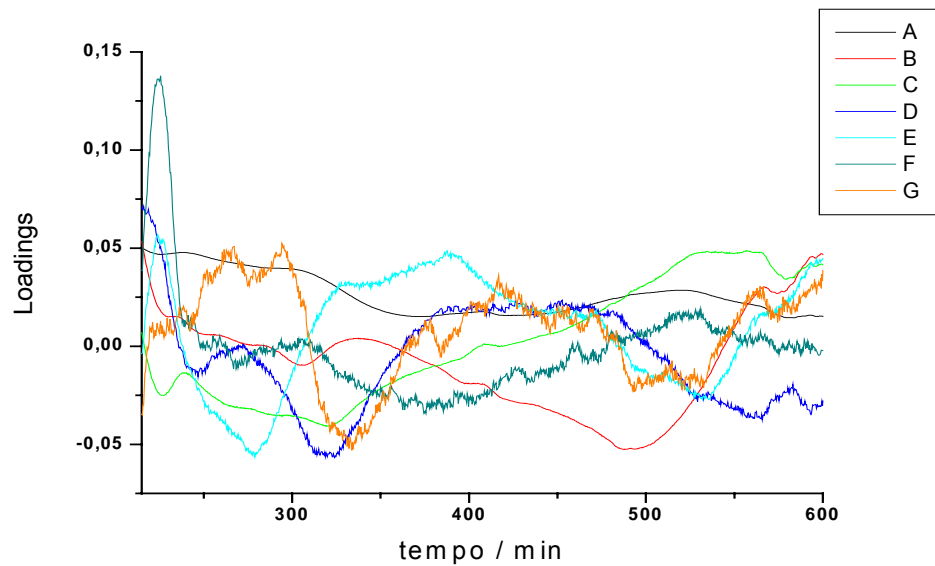


Figura 11 – Loadings dos fatores obtidos pela análise de fatores do tipo Q.

Através das Figuras 10 e 11, observa-se que existe informação nos sete fatores, ou seja, A representa o azo corante e C, D, E, F, G os intermediários que desaparecem com o tempo e B o produto. A partir do oitavo fator o loading apresentou ruído.

4.5 EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DOS OXIDANTES

O efeito da adição de oxidantes tem sido investigado na degradação de diversas substâncias orgânicas em suspensão de TiO_2 como meio para aumentar a velocidade de oxidação, através da inibição da recombinação do par elétron-buraco do semiconductor formado na suspensão aquosa (Malato et al., 1998; Mills & Valenzuela, 2004).

A adição de oxidantes como persulfato de potássio, clorato de sódio e peróxido de hidrogênio foi investigada na descoloração do azo corante sob irradiação artificial na presença de TiO_2 . A fim de comparar a capacidade de oxidação destes oxidantes, as irradiações foram realizadas sob mesmas condições e na ausência de TiO_2 .

Sob radiação UV, as soluções do azo corante na presença destes oxidantes, apresentaram constantes de velocidades cerca de dez a vinte vezes menores quando comparadas com as de suspensão, mostrando que o azo corante é resistente a fotólise direta, conforme podem ser constatadas nas Figuras 12, 13 e 14. Isto pode ser atribuído ao fato de o corante possuir dois grupos sulfônicos e átomos de oxigênio e nitrogênio com pares isolados que não favorecem a interação com os oxidantes.

4.5.1 Persulfato de potássio

Considerando que o íon persulfato seja um oxidante forte ($E^{\circ} = 2,6 \text{ V}$) foi estudado o efeito da presença de persulfato de potássio na constante de velocidade de descoloração de DR23. A adição deste oxidante foi variada de $0,10 \times 10^{-4}$ a $3,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na suspensão formada por TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$ e DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $30,0^{\circ}\text{C}$, como mostra a Figura 12.

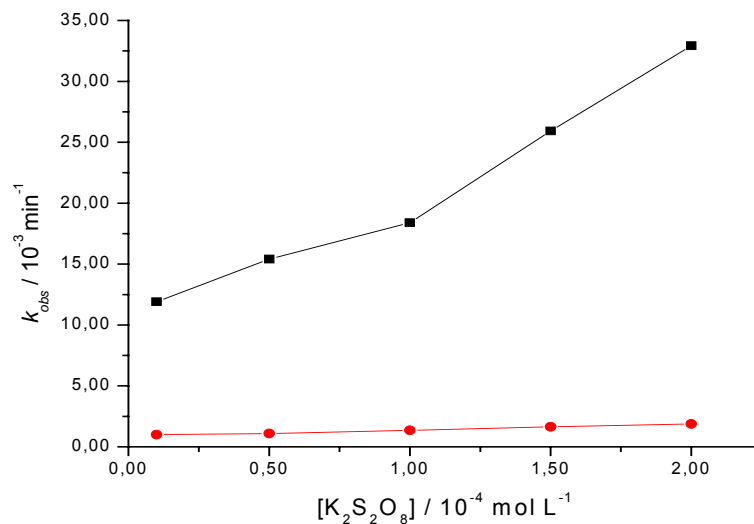
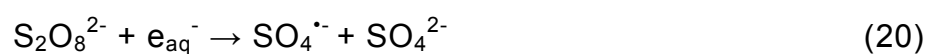
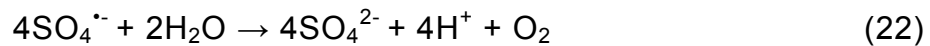
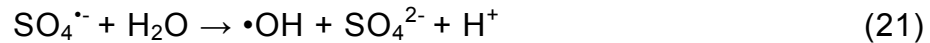


Figura 12 – Constante de velocidade de degradação de DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (●) e em suspensão de TiO_2 /UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (■) em função da concentração de íon persulfato em pH natural a $30,0^{\circ}\text{C}$.

O aumento gradual da constante de velocidade através da adição de persulfato de potássio no intervalo de $0,10 \times 10^{-4}$ a $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na suspensão de TiO_2 , pode ser atribuído à geração do ânion radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ a partir do íon persulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como mostra a equação 20:



O ânion radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ao reagir com H_2O pode produzir radicais hidroxila $\text{HO}\cdot$ (21), e ainda formar oxigênio molecular (22), que pode também contribuir na oxidação do corante (Malato et al., 1998; Mills & Valenzuela, 2004).



Isto significa que, a produção do radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ é efetiva mesmo em concentrações superiores a $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato, porque se verificou que após a adição de $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do oxidante, o azo corante foi 97,60% descolorido em 1 minuto de irradiação.

4.5.2 Clorato de sódio

Para verificar a influência de clorato de sódio na descoloração de DR23, variou-se a concentração deste oxidante de $1,00 \times 10^{-4}$ a $50,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na suspensão formada por TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$ e DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $30,0^\circ \text{ C}$. Assim como no caso de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a adição de NaClO_3 na suspensão de TiO_2 aumentou a constante de velocidade gradativamente, conforme pode ser observada na Figura 13.

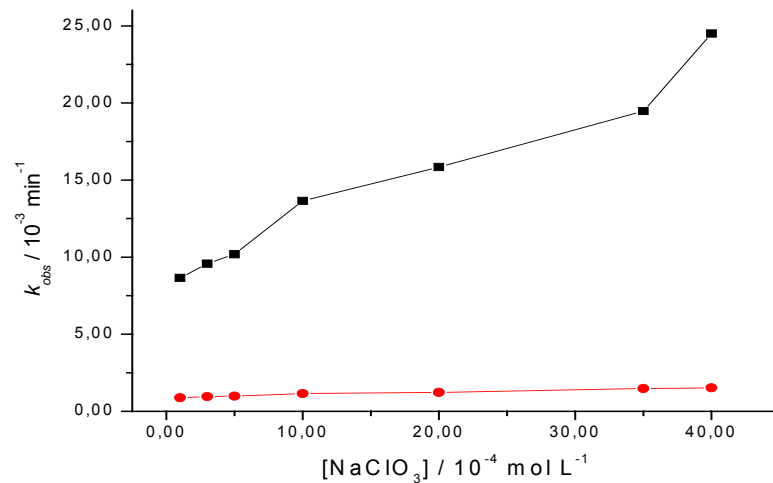
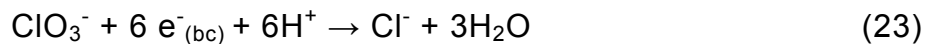


Figura 13 – Constante de velocidade de degradação de DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de UV/ NaClO_3 (●) e em TiO_2 /UV/ NaClO_3 (■) em função da concentração de clorato de sódio em pH natural a $30,0^\circ\text{C}$.

Isto pode ser atribuído à reação entre o íon ClO_3^- e o elétron da banda de condução (23), que reduz a recombinação do par elétron-buraco:



Em concentração superior a $40,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ deste oxidante, observou-se comportamento similar ao descrito para $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ou seja, a cinética da reação não pôde ser controlada espectrofotometricamente, pois em 1 minuto de irradiação o azo corante foi 95,90% descolorido, mostrando que a recombinação elétron-buraco continua sendo impedida mesmo a concentrações maiores de clorato de sódio.

4.5.3 Peróxido de hidrogênio

O efeito de adição de peróxido de hidrogênio foi estudado variando-se a concentração de $0,50 \times 10^{-4}$ a $500,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na suspensão

formada por TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$ e DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $30,0^\circ \text{ C}$, representado na Figura 14.

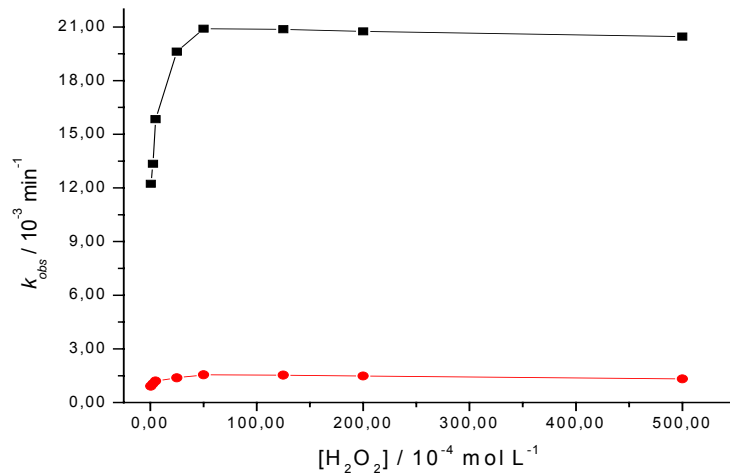
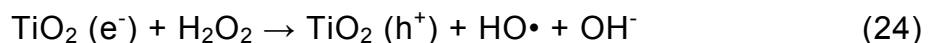


Figura 14 – Constante de velocidade de descoloração de DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em UV/ H_2O_2 (●) e em TiO_2 /UV/ H_2O_2 (■) em função da concentração de peróxido de hidrogênio em pH natural a $30,0^\circ \text{ C}$.

A partir da Figura 14, observa-se que à medida que se adiciona H_2O_2 na presença do fotocatalisador, aumenta gradualmente a constante de velocidade atingindo o máximo de k_{obs} igual a $20,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $50,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de oxidante. Este aumento na constante de velocidade de descoloração de DR23 ocorre porque o peróxido de hidrogênio exerce um efeito triplo na velocidade de oxidação de moléculas orgânicas em processos fotocatalíticos. Como é um oxidante forte, o peróxido de hidrogênio captura elétrons da banda de condução de TiO_2 e gera a espécie altamente oxidativa h^+ , na superfície do catalisador, como mostra a equação 24:



Este oxidante também pode reagir com os elétrons emitidos da banda de valência para gerar radicais hidroxila e ânions hidroxila inibindo o processo de recombinação e^-/h^+ (25):



Para concentrações superiores a $50,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de oxidante, mesmo aumentando a concentração em 10 vezes, ou seja, em $500,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, não ocorreu mudança significativa na constante de velocidade. Ao contrário, houve um pequeno decréscimo porque em altas concentrações o peróxido de hidrogênio pode se tornar um sequestrador tanto de buracos da banda de valência (26) como de radicais hidroxila (27 e 28) (Legrini et al., 1993; Malato et al., 1998; Bizani et al., 2006).



Além disso, o peróxido de hidrogênio pode competir com o composto orgânico, neste caso, o corante, pelos sítios de adsorção no fotocatalisador e também modificar as camadas superficiais do semicondutor e consequentemente diminuir sua atividade catalítica (Malato et al., 1998; Zioli & Jardim, 1998).

4.6 COMPARAÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE DR23 NA PRESENÇA DE OXIDANTES

Com a finalidade de verificar a eficiência de descoloração de DR23 é apresentada na Tabela 7 a percentagem de descoloração e o respectivo tempo de irradiação na ausência e na presença de oxidantes. As constantes de velocidade não foram calculadas nas concentrações de persulfato de potássio de $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e clorato de sódio de $50,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pois em 1 minuto após a adição destes oxidantes sob radiação, o azo corante foi praticamente descolorido.

Tabela 7 – Percentagem e tempo de descoloração de DR23 irradiado na presença de catalisador e oxidante a 30,00°C em pH natural. [DR23] = $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$

Oxidante	[Oxidante] / $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Descoloração / %	Tempo irradiação / min
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,50	97,6	1,0
ClO_3^-	50,00	95,9	1,0
H_2O_2	50,00	97,8	120,0
--	--	98,6	360,0

A partir desta tabela, pode-se concluir que o íon persulfato é o mais eficiente dos três oxidantes porque quando se utilizou a concentração de $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ descoloriu 97,3% da solução de DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em suspensão de TiO_2 em 1 min de irradiação. Na sequência, o íon clorato descoloriu 95,7% em 1 min como no caso do íon persulfato, usando uma concentração 20 vezes maior ($50,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Por último, $50,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio descoloriu 97,8% em 120 min. Estes resultados mostram que a adição de oxidantes como íons persulfato e clorato diminuem o tempo de irradiação por um fator de 360, enquanto que o peróxido de hidrogênio foi menos eficiente, com uma razão de 3 com respeito a descoloração de DR23 na ausência dos mesmos.

Diante destes resultados, os íons persulfato e clorato na presença de TiO_2 e radiação UV representam como alternativas promissoras para tratamento e purificação de ambientes aquáticos contaminados por azo corantes.

4.7 EFEITO DA FONTE DE IRRADIAÇÃO

A irradiação das suspensões foi realizada somente na menor concentração dos três oxidantes com o único objetivo de mostrar o efeito da

radiação solar na descoloração de DR23 e não estudar o efeito da variação da concentração dos oxidantes como descrito em 4.4. A irradiação solar foi realizada das 10 às 14 h, considerando-se que a radiação solar apresenta maior ângulo de incidência na Terra neste período. A influência das fontes de radiação solar e artificial foi investigada, medindo-se as constantes de velocidade de descoloração de corante $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH natural na ausência e presença de TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$ e de oxidantes, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Constantes de velocidade obtidas a partir das fontes de radiação artificial e solar, utilizadas na descoloração do azo corante Direct Red 23 na ausência e presença de TiO_2 . [DR23] = $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

[TiO ₂] / g L ⁻¹	Oxidante	[Oxidante] / 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	<i>k</i> _{obs} / 10 ⁻³ min ⁻¹ (luz artificial)	<i>k</i> _{obs} / 10 ⁻³ min ⁻¹ (luz solar)
1,75	-	-	5,47	15,65
1,75	H ₂ O ₂	0,50	12,23	40,36
1,75	K ₂ S ₂ O ₈	0,50	11,91	33,40
1,75	NaClO ₃	1,00	8,65	32,20
-	-	-	0,41	0,54
-	H ₂ O ₂	0,50	0,91	1,42
-	K ₂ S ₂ O ₈	0,50	0,99	1,33
-	NaClO ₃	1,00	0,88	1,26

Através da análise da Tabela 8, nota-se que a constante de velocidade de descoloração de DR23 aumentou de $0,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $5,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para radiação artificial na presença de TiO_2 e de $0,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $15,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a radiação solar mostrando que o azo corante é resistente à fotólise direta como mencionado em 4.2.4.

Isto indica que a radiação solar é mais eficiente na descoloração de DR23. Considerando-se que a intensidade da radiação solar e da lâmpada a vapor de Hg medidas durante os experimentos sejam iguais a $(3613 \pm 248) \mu\text{W cm}^{-2}$ (Tabela 1) e $(227 \pm 10) \mu\text{W cm}^{-2}$ respectivamente, mostra que a descoloração de DR23

depende da intensidade da luz, pois sob radiação solar, a quantidade de fótons emitida pelo sol e absorvida pela suspensão é maior, fazendo com que mais partículas de TiO_2 sejam ativadas. Pode ainda ser constatada que a presença dos oxidantes aumentou as constantes de velocidade de 3 a 4 vezes na presença de catalisador sob radiação solar. Isto pode indicar que além da intensidade, a energia da radiação aumenta a inibição da recombinação do par elétron-buraco e a produção de radical hidroxila.

4.8 EFEITO TÉRMICO NA DESCOLORAÇÃO DE DIRECT RED 23

A influência da variação térmica foi investigada, medindo-se as constantes de velocidade de descoloração de corante $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH natural na ausência e presença de TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$, como descrito em 3.7. As constantes de velocidade de descoloração do corante em solução e em suspensão à temperatura ambiente em um dia ensolarado, são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 – Constantes de velocidade de descoloração de DR23 obtidas em solução e suspensão de TiO_2 com a variação de temperatura ambiente no período de 4 h de irradiação. $[\text{DR23}] = 1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1,75 \text{ g L}^{-1}$; pH 6,9

corante	$t_{\text{inicial}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{final}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta t / ^\circ\text{C}$	Descoloração / %	$k_{\text{obs}} / 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
solução	25,60	33,80	8,20	2,50	0,2
suspensão	25,10	33,60	8,50	3,90	0,3

A partir da Tabela 9 pode se observar que a solução de DR23 e a suspensão formada por corante e TiO_2 foram respectivamente 2,5 e 3,9% descoloridos com a variação de temperatura ambiente de 8 a 9°C , ou seja, a descoloração foi muito pequena com o aumento de temperatura. As constantes de velocidade da suspensão e da solução foram aproximadamente de $0,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $0,2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ respectivamente, ou seja, cerca de 200 e 20 vezes menores quando

comparada com a suspensão e a solução irradiadas com luz artificial e cerca de 500 e 25 vezes menores quando se utilizou radiação solar. Isto indica que é necessária à utilização de radiação artificial ou solar na presença do fotocatalisador para descolorir DR23.

5 CONCLUSÃO

- O equilíbrio de adsorção/dessorção de DR23 na superfície de TiO_2 é atingido em 45 minutos de agitação no escuro.
- O azo corante DR23 é descolorido e degradado na presença de TiO_2 seguindo comportamento cinético de primeira ordem.
- O efeito da variação térmica é desprezível na constante de velocidade de descoloração de DR23 tanto em solução quanto em suspensão de TiO_2 .
- O processo UV/ TiO_2 é influenciado pelas concentrações do substrato, catalisador e pH e não é influenciado pela mudança de temperatura.
- A maior constante de velocidade de descoloração de DR23 em suspensão de TiO_2 ocorreu quando se utilizou as concentrações de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,25 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente, em pH natural a $30,0^\circ \text{ C}$ para:
 - variação de DR23 de $0,85 \times 10^{-4}$ a $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$;
 - variação de TiO_2 de $0,50$ a $1,50 \text{ g L}^{-1}$
 - variação de pH de 4 a 11
- A maior degradação ocorreu na condição em que se utilizou o planejamento experimental, ou seja, DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em TiO_2 $1,75 \text{ g L}^{-1}$, pH natural 6,9 a $30,0^\circ \text{ C}$, apresentando 0,21% de carbono residual total contra 0,45% da condição exploratória.
- O oxidante mais favorável na descoloração de DR23, utilizado em menor quantidade e em menor tempo de irradiação foi persulfato de potássio, seguido do clorato de sódio e por último o peróxido de hidrogênio.
- As maiores constantes de velocidade de descoloração de DR23 $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH natural) em TiO_2/UV ocorreram na presença de oxidantes e sob radiação solar.
- Os íons persulfato e clorato na presença de TiO_2 e radiação UV representam como alternativas promissoras para tratamento e purificação de ambientes aquáticos contaminados por azo corantes.

REFERÊNCIAS

- Arami, M.; Limaee, N. Y.; Mahmoodi, N. M.; Tabrizi, N.S. "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies". *J. Coll. Interf. Sci.* **288** (2005) 371-376.
- Atkins, P. W.; De Paula, J., Physical Chemistry. 7th ed. 2002, Oxford: University Oxford Press: Oxford, p. 871-873.
- Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Editora Unicamp, 2001, p. 105-113.
- Bauer, C.; Jacques, P.; Kalt, A. "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **140** (2001) 87-92.
- Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Shokri, M. "Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operacional parameters". *Chemosphere* **55** (2004) 129-134.
- Bizani, E.; Fytianos, K.; Poulios, I.; Tsiridis, V. "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide". *J. Hazard. Mater.* **136** (2006) 85 – 94.
- Borsato, D.; Moreira, I.; Galão, O. F. Detergentes naturais e sintéticos. 2ª ed. 2004, Eduel: Londrina, p. 134, 154.
- Bruns, R. E.; Scarmínio, I. S.; Barros Neto, B. Statistical Design – chemometrics. Elsevier: Amsterdam, 2006, Cap. 5.
- Chacón, J. M.; Leal, M. T.; Sánchez, M.; Bandala, E. R. "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process". *Dyes Pigm.* **69** (2006) 144-150.
- CONAMA. "Legislação Federal sobre Classificação das Águas (potabilidade / balneabilidade) e Poluição das Águas". Resoluções N° 274/2000.

Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **157** (2003) 111-116.

Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **162** (2004) 317-322.

Davis, J. C.; *Statistics and Data Analysis in Geology*; John Wiley, New York, 1983.

Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poulios, I. "Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **175** (2005) 29-38.

Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poulios, I. "Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts". *Appl. Catal.* **59** (2005) 83-91.

Fu, H.; Lu, G.; Li, S. "Adsorption and photo-induced reduction of Cr (VI) ion in Cr (VI)-4CP-(4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO₂ as photocatalyst". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **114** (1998) 81-88.

Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case of acid blue 74 (AB74)". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **141** (2001) 47-56.

Garcia, J. C.; Takashima, K. "Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **155** (2003) 215-222.

Gonçalves, M. S. T.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Pinto, E. M. M. S.; Plasência, P. M. S.; Queiroz, M. J. R. P. "Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂". *Chemosphere.* **39** (1999) 781-786.

Gouvêa, C. A. K.; Wypych, F.; Moraes, S. G.; Durán, N.; Nagata, N.; Peralta-Zamora, P. "Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution". *Chemosphere* **40** (2000) 433 – 440.

Guarantini, C. C. I.; Zanoni, M. V. "Corantes Têxteis". *Quím. Nova* **23** (2000) 71 – 78.

Habibi, M. H.; Hassanzadeh, A.; Mahdavi, S. "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **172** (2005) 89-96.

Hoffmann, M. R.; Martin, S. C.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.

<http://www.colour-index.org>T, acessado em maio de 2006.

Hu, C.; Yu, J. C.; Hao, Z.; Wong, P. K. "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes". *Appl. Catal. B: Environ.* **46** (2003) 35-47.

Joreskog, K. G.; Klovan, J. E.; Reyment, R. A.; Geological Factorial Analysis; Elsevier, Amsterdam, 1976.

Kang, S. F.; Liao, C. H.; Po, S. T. "Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology". *Chemosphere* **41** (2000) 1287-1294.

Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. "Photocatalytic degradation of alimentary azo dye amaranth. Mineralization of the azo group to nitrogen". *Appl. Catal. B: Environ.* **51** (2004) 183-194.

Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. A review". *Appl. Catal. B: Environ.* **49** (2004) 1-14.

Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Quím. Nova* **25** (2002) 78-82.

Kuo, W. G. "Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent". *Wat. Res.* **26** (1992) 881-886.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.

Litter, M. "Heterogeneous photocatalysis". *Appl. Catal. B: Environ.* **23** (1999) 89-114.

Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M. I. "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species". *Appl. Catal. B: Environ.* **17** (1998) 347-356.

Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B: Environ.* **37** (2002) 1-15.

Meriç, S.; Kaptan, D.; Olmez, T. "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process". *Chemosphere* **54** (2004) 435-441.

Mills, A.; Valenzuela, M. A. "The photo-oxidation of water by sodium persulfate, and other electron acceptors, sensitised by TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **165** (2004) 25-34.

Muruganadhan, M.; Swaminathan, M. "Solar photocatalytic degradation of reactive azo dye in TiO₂-suspension". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **81** (2004) 439-457.

Muruganadhan, M.; Swaminathan, M. "Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process". *Dyes and Pigm.* **68** (2006) 133-142.

Neamtu, M.; Yeadler, A.; Siminiceanu, H.; Hettrup, A. "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **161** (2003) 97-93.

Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D. "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis". *Wat. Res.* **10** (2006) 1276-1286.

Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Pelegrini, R.; Freire Jr., M.; Reyes, J.; Mansilla, H.; Duran, N. "Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents". *Chemosphere* **36** (1998) 2119 – 2133.

San, N.; Hatipoglu, A.; Koçturk, G.; Çinar, Z. "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of intermediates". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **146** (2002) 189-197.

Sauer, T.; Neto, G. C.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **149** (2002) 147-154.

Scarmínio, I. S.; Ishikawa, D. N.; Barreto, W. J.; Paczkowski, E. L.; Arruda, I. C. "Calibração multivariada para sistemas com bandas sobrepostas através da análise de fatores do tipo Q". *Quím. Nova* **21** (1998) 590 – 596.

Serpone, N.; Borgarello, E.; Harris, R.; Cachill, P.; Borgarello, M. "Photocatalysis over TiO₂ supported on glass substrate". *Sol. Energy Matter* **14** (1986) 121-127.

So, C. M.; Cheng, M. Y.; Yu, J. C.; Wong, P. K. "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation". *Chemosphere* **46** (2002) 905-912.

Tezcanli-Guyer, G.; Ince, N. H. "Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes". *Ultrasonics* **42** (2004) 603-609.

Vinodgopal, K.; Stafford, U.; Gray, K. A.; Kamat, P. V. Electrochemically Assisted Photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-Chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films". *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6797-6803.

Wang, K.; Zhang, J.; Lou, L.; Yang, S.; Chen, Y. "UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **165** (2004) 201-207.

Zainal, Z.; Lee, C. Y.; Hussein, M. Z.; Kassim, A.; Yusof, N. A. "Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO₂ thin films: investigation on the effect of operational parameters". *J. Hazard. Mater. B* **118** (2005) 197-203.

Ziulli, R. L.; Jardim, W. F. "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂". *Quím. Nova* **21** (1998) 319 – 325.