



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES

**FOTOELECTROCATÁLISE SOBRE Ti/TiO₂:
APLICAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE MISTURA DE
CORANTES SINTÉTICOS**

THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES

FOTOELETROCATÁLISE SOBRE Ti/TiO₂:
APLICAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE MISTURA DE
CORANTES SINTÉTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação – Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química. Linha de pesquisa: Processos Oxidativos, Adsorção e Aplicações.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana
Coorientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia

Londrina
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C419F Cervantes, Thiago Nogueira Marques.
Fotoeletrocatalise sobre Ti/TiO₂: aplicação na descoloração de
mistura corantes sintéticos / Thiago Nogueira Marques Cervantes.
– Londrina, 2012.
97 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de
Londrina, Programa de Pós-Graduação - Mestrado em Química, 2012.
Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana.
Coorientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia.

1. Fotoeletrocatalise. 2. Mistura de azocorantes. 3. Dióxido de
Titânio. I. Universidade Estadual de Londrina. Programa de Pós-
Graduação – Mestrado em Química. II. De Santana, Henrique. III. Zaia,
Dimas A. M. IV. Título.

CDU 541.183

THIAGO NOGUEIRA MARQUES CERVANTES

FOTOELETROCATÁLISE SOBRE Ti/TiO₂:
APLICAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES
SINTÉTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação – Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Henrique de Santana
UEL – Londrina - PR

Profª. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran
USP - Presidente Prudente - SP

Londrina, 24 de janeiro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta importante etapa na vida acadêmica, faz-se de fundamental importância dar o devido reconhecimento as pessoas que tornaram este sonho em uma meta alcançada:

Aos meus orientadores Prof. Dr. Henrique de Santana e Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia pela paciência, orientação, confiança, pelo apoio, conhecimentos transmitidos e todo tempo despendido durante a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Paulo Sérgio Parreira e Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pelas análises de EDXRF e Raman.

A Fundação Araucária e ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido à pesquisa e a bolsa de mestrado.

A toda a minha família que serve de modelo de empenho, honestidade e perseverança, além de sempre me incentivar e proporcionar as condições necessárias para meus estudos.

A Sabrina por suportar-me nos momentos de dificuldade, não refutando seu amor, carinho e auxílio imprescindíveis.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Mra. Ivanira Moreira, que auxiliaram nos experimentos necessários para a realização desta pesquisa.

Aos colegas do Laboratório 339 pela amizade e auxílio nos experimentos.

Aos colegas do Programa de Mestrado em Química e Doutorado Associado em Química, especialmente à Renata, Adriana, Elaine, Cláudio e Renan pela amizade, companheirismo e apoio.

A Manoela pela gentileza de fazer a revisão ortográfica deste trabalho.

A todo grupo de jovens Frutos da Paz pelas orações, pelo companheirismo, amizade e incentivo.

Acima de tudo a Deus que me deu o dom da vida, amparou-me em todas as situações e abençoou-me com seu amor infinito, dando sentido a todos passos de minha história.

*Contudo, seja qual for o grau a que chegamos,
o que importa é prosseguir decididamente (Fl 3,16)*

CERVANTES, Thiago Nogueira Marques. **Fotoeletrocatalise sobre Ti/TiO₂**: aplicação na descoloração de misturas de azocorantes sintéticos. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

RESUMO

Diversos poluentes químicos, provenientes de inúmeras atividades produtivas, demandam uma ação preventiva aos recursos naturais. A preocupação iminente é o que estes agentes podem acarretar ao meio ambiente e a contaminação do mesmo tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Com isto, novas normas e legislações cada vez mais rígidas têm sido adotadas em todo o mundo com a finalidade de minimizar o impacto dos poluentes aos recursos naturais do planeta. As indústrias de couro, em conjunto com as indústrias têxteis, são exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais. Isso se deve ao fato destas atividades produzirem grande quantidade de efluentes provenientes de tingimentos com corantes reativos considerados não tóxicos, mas sofrerem uma degradação parcial biológica, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais. Desta forma, constituem-se em um grupo de compostos orgânicos que apresentam crescente perigo ambiental. Neste trabalho pretendeu-se avaliar quais fatores fotoeletrocatalíticos, dentro daqueles estudados, podem afetar a eficiência da descoloração de misturas dos azocorantes Alaranjado Reativo 16, Preto Reativo 5 e Vermelho Reativo 198 no sistema Ti/TiO₂/KCl. Após a descoloração, as soluções foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, utilizando as funções gaussianas e, posteriormente, analisadas por espectroscopia no infravermelho e, algumas, por Raman. O TiO₂ suportado na placa de Ti foi caracterizado por difração de raios-X e fluorescência de raios-X por dispersão em energia para avaliar o tratamento químico realizado. Os resultados demonstraram que a concentração do azocorante na mistura é determinante no seu tempo de descoloração e o aumento na velocidade de agitação da solução foi responsável pela diminuição no tempo de irradiação e uma maior degradação dos azocorantes, possibilitando o uso de maiores concentrações destas espécies no estudo. Além disso, com o auxílio das técnicas de difração raios-X e fluorescência de raios-X por dispersão em energia foi verificado que o método de preparação do filme particulado preservou as formas cristalinas do semicondutor (anatase/rutilo) e não houve incorporação de impurezas. Através da espectroscopia Raman, constatou-se que os íons Cl⁻, presentes na interface eletrodo/solução, podem sofrer a oxidação nas condições de estudo para gerar as espécies ClO₃⁻. Estas espécies demonstraram serem poderosos agentes oxidantes, que em conjunto com os radicais hidroxilas, atuam na eficiência do processo fotoeletrocatalítico. Apesar da alta porcentagem observada na descoloração dos corantes (acima de 66 %), os espectros FTIR demonstraram a formação de agrupamentos intermediários, provenientes da quebra de ligação preferencial na estrutura química dos azocorantes, indicando que não houve a completa degradação/mineralização pretendida.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalise. Mistura de azocorantes. Dióxido de Titânio.

CERVANTES, Thiago Nogueira Marques. **Photoelectrocatalysis on Ti/TiO₂: application to decolorization reactivities dyes mixtures**. 2012. 97 p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

ABSTRACT

Several chemical pollutants from many productive activities require a pre-emptive action to natural resources. The imminent concern is that these agents may lead to contamination of the environment and it has been identified as one of the biggest problems of modern society. With this, new standards and increasingly stringent laws have been adopted around the world in order to minimize the impact of polluting the planet's natural resources. The leather industries, together with the textile industries are examples of productive activities responsible for the contamination of natural waters. This is because these activities produce large quantities of effluents from dyeing with reactive dyes considered non-toxic, but suffer a partial biological degradation, making the partly degraded molecules to bind to other molecules, leading to formation of more toxic compounds the original colors. Thus, constitute themselves into a group of organic compounds has become a growing environmental hazard. This work was intended to assess which photoelectrocatalytic factors, within those studied, could affect the efficiency of decolorization of Reactive Orange 16, Reactive Black 5 and Reactive Red 198 azo dyes mixtures on Ti/TiO₂/KCl system. After decolorization, the solutions were analyzed by UV-Vis spectrophotometry, using Gaussian functions and then analyzed by infrared spectroscopy, and some, by Raman. The TiO₂ supported on Ti plate was characterized by X-ray diffraction and energy dispersive X-ray fluorescence to assess the chemical treatment carried out. The results showed that the concentration of the azo dye mixture is determinant in decolorization time and the increase in solution agitation speed was responsible for the decrease in the time of irradiation and further azo dye degradation, enabling the use of higher concentrations of these species in the study. Moreover, with the help of X-ray diffraction and energy dispersive fluorescence X-ray techniques was found that the method of preparation of the film retained the particulate semiconductor crystalline forms (anatase / rutile) and no incorporation of impurities. Through Raman spectroscopy, it was found that Cl⁻ ions, present at the interface electrode/solution may undergo oxidation under the conditions of study to generate species ClO₃⁻. These species proved to be powerful oxidizing agents, which together with the hydroxyl radical, work in photoelectrocatalytic process efficiency. Despite the high percentage observed in discoloration of the dyes (above 66%), the FTIR spectra showed the formation of intermediate groups, break from the preferential binding of the azo dye chemical structure, indicating that there was not a complete degradation/mineralization required.

Key words: Photoelectrocatalysis. Azo dye mixtures. Titanium dioxide.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Azocorante Alaranjado Reativo 16
AO52	Ácido Alaranjado 52
AO7	Ácido Alaranjado 7
APO	Processes Advanced Photochemical Oxidation Processes (Processos Fotoquímicos Oxidativos Avançados)
CETESB	Centro de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CL-MS	Cromatografia Líquida acoplada ao Espectrômetro de Massa
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
eCB-	Elétron fotogerado
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios-X por dispersão em energia)
FTIR	Fourier Transform Infrared (Infravermelho por Transformada de Fourier)
¹ HNMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio)
hVB+	buraco/lacuna fotogerada
P	Azocorante Preto Reativo 5
POA's	Processos Oxidativos Avançados
RPE	Ressonância Paramagnética eletrônica
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Azocorante Vermelho Reativo 198
Vis	Visível
VUV	Photolysis Vacum Ultraviolet Photolysis (Fotólise por Ultravioleta a Vácuo)
XRD	X-Ray Diffraction (Difração de raios-X)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios-X)

B	Deformação angular fora do plano
Y	Estiramento
us	Estiramento simétrico
uas	Estiramento assimétrico

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Estrutura molecular do (a) Alaranjado Reativo 16 (A); Preto Reativo 5 (P); (c) Vermelho Reativo 198 (V).	44
Figura 2 –	Esquema geral para o procedimento experimental	46
Figura 3 –	Esquema do reator para os experimentos fotoeletrocatalíticos	47
Quadro 1 –	Esquemática dos experimentos fotoeletrocatalíticos realizados.	48
Gráfico 1 –	Espectros de absorção UV-Vis da solução dos corantes Alaranjado Reativo 16 (A), Preto Reativo 5 (B) e Vermelho Reativo 198 (C) após 0 h, 2 h, 4,5 h, 5 h e 6 h da irradiação, sendo a concentração inicial de cada corante $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Foi mantida a t em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V e pH de 3,35	52
Gráfico 2 –	Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) após (a) 0,0 h, (b) 2,0 h, (c) 4,5 h, (d) 5,0 h e (e) 6,0 h da irradiação. Foi mantida a temperatura em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V e pH de 3,35. Nos espectros são apresentadas as bandas características de cada corante, após o processo de deconvolução dos espectros pelo método das gaussianas.	54
Gráfico 3 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas do azocorante Alaranjado após o processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 1).	55
Gráfico 4 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas do azocorante Preto após o processo fotoeletrocatalítico, em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 2).	57
Gráfico 5 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas do azocorante Vermelho após o processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 3).	58
Gráfico 6 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura dos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho após o processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 4).	59

Gráfico 7 –	Espectros Raman das amostras sólidas obtidas após liofilização dos azocorantes (a) Preto, (b) Vermelho, (c) Mistura e (d) Alaranjado submetidos ao processo fotoeletrocatalítico nos tempos de irradiação de 5,0 h, referentes aos dados obtidos na Tabela 2 e 3 (Ensaio 1, 2, 3 e 4). Radiação do laser = 785 nm.	62
Gráfico 8 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de corantes demonstrando a evolução processo fotoeletrocatalítico, em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 5).	64
Gráfico 9 –	Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL ⁻¹), Preto (0,20 mg mL ⁻¹) e Vermelho (0,10 mg mL ⁻¹) após (a) 0,5 h, (b) 1 h (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h, (f) 5 h de irradiação. Foi mantida a temperatura em 30,1 (±0,85) °C, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V, no pH de 3,35 e a solução foi agitada à 7800 rpm. Nos espectros são apresentadas as bandas características de cada corante, após o processo de deconvolução dos espectros pelo método das gaussianas (Ensaio 6).	67
Gráfico 10 –	Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL ⁻¹), Preto (0,20 mg mL ⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL ⁻¹) após (a) 0 h, (b) 2 h (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h, (f) 6 h de irradiação. Foi mantida a temperatura em 30,1 (±0,85) °C, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V, no pH de 3,35 e a solução foi agitada à 7800 rpm. Nos espectros são apresentadas as bandas características de cada corante, após o processo de deconvolução dos espectros pelo método das gaussianas (Ensaio 7).	70
Gráfico 11 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de corantes demonstrando a evolução processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 6).	73
Gráfico 12 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de azocorantes (a) antes e (b) após o processo fotoeletrocatalítico (6 h de irradiação) – Ensaio 7.	75
Gráfico 13 -	Difratogramas de raios-X da placa de titânio e do eletrodo de Ti/TiO ₂	77
Gráfico 14 -	Espectros de fluorescência de raios-X por dispersão em energia do eletrodo de Ti/TiO ₂ e do TiO ₂ puro. Obs: * pico relativo ao Ar do ar.	78

Gráfico 15 –	Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) em KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após (a) 0 h, (b) 2 h (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h, (f) 6 h de irradiação. Foi mantida a temperatura em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V, no pH de 3,35 e a solução foi agitada à 7800 rpm.	80
Gráfico 16 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de azocorantes (a) antes e (b) após o processo fotoeletrocatalítico (6 h de irradiação) – Ensaio 8.	82
Gráfico 17 –	Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de azocorantes (a) antes e após o processo fotoeletrocatalítico com a adição de (b) 0,001; (c) 0,01 e (d) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KClO_3 (Ensaio de 9 a 11).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Caracterização e indexação dos azocorantes Alaranjado Reativo 16 (A), Preto Reativo 5 (P) e Vermelho Reativo 198 (V).	45
Tabela 2 –	Porcentagem de descoloração das soluções dos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$, com potencial de 5 V (Ensaio 1, 2 e 3)	53
Tabela 3 –	Porcentagem de descoloração dos corantes na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$, com potencial de 5 V (Ensaio 4).	53
Tabela 4 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos de 3 a 6 (Ensaio 1, 2, 3 e 4, respectivamente) antes e após o processo fotoeletrocatalítico com suas respectivas atribuições.	60
Tabela 5 –	Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado ($0,15 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,15 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$ com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 5).	63
Tabela 6 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 8 antes e após o processo fotoeletrocatalítico, com suas respectivas atribuições.	65
Tabela 7 –	Porcentagem de descoloração dos corantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$ com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 6).	66
Tabela 8 –	Porcentagem de descoloração dos corantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$ com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 7).	69
Tabela 9 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 11 antes e após o processo fotoeletrocatalítico com suas respectivas atribuições (Ensaio 6).	74

Tabela 10 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 12 antes e após o processo fotoeletrocatalítico, com suas respectivas atribuições.....	76
Tabela 11 –	Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL ⁻¹), Preto (0,20 mg mL ⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL ⁻¹) na mistura em KCl 0,2 mol L ⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 8).	79
Tabela 12 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 16 antes e após o processo fotoeletrocatalítico com suas respectivas atribuições.	83
Tabela 13 –	Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL ⁻¹), Preto (0,20 mg mL ⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL ⁻¹) na mistura em KCl 0,1 mol L ⁻¹ e KClO ₃ 0,001 mol L ⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 9).	84
Tabela 14 –	Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL ⁻¹), Preto (0,20 mg mL ⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL ⁻¹) na mistura em KCl 0,1 mol L ⁻¹ e KClO ₃ 0,01 mol L ⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 10).	84
Tabela 15 –	Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL ⁻¹), Preto (0,20 mg mL ⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL ⁻¹) na mistura em KCl 0,1 mol L ⁻¹ e KClO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 11).	85
Tabela 16 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5, 17 a e 17 b antes e após o processo foto eletrocatalítico com suas respectivas atribuições.....	87
Tabela 17 –	Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5, 17 a, 17 c e 17 d antes e após o processo fotoeletrocatalítico, com suas respectivas atribuições.....	88

SUMÁRIO

1	REFERENCIAL TEÓRICO	17
1.1	CORANTES REATIVOS VERSUS RECURSOS NATURAIS	17
1.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)	18
1.2.1	Fotólise por Ultravioleta a Vácuo	19
1.2.2	Processo Fenton	20
1.2.3	Processos H ₂ O ₂ /UV	22
1.2.4	Processos Oxidativos Avançados Sensibilizados	23
1.2.4.1	Processo oxidativo avançado sensibilizado por corante	23
1.2.4.2	Fotocatálise heterogênea.....	23
1.3	FATORES QUE INFLUENCIAM A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA	26
1.3.1	Efeito da Concentração Inicial do Corante	26
1.3.2	Efeito da Concentração de TiO ₂	27
1.3.3	Efeito do Ph	28
1.3.4	Efeito da Intensidade de Luz e do Tempo de Irradiação	29
1.3.5	Efeito dos Oxidantes	30
1.4	MINERALIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS CORANTES.....	31
1.4.1	Análise dos Produtos Finais	31
1.4.2	Natureza e Formação dos Compostos Intermediários Orgânicos	34
1.5	AZOCORANTES	35
1.5.1	Monoazocorantes	35
1.5.2	Diazocorantes e Triazocorantes	37
1.6	FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS	37
1.6.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	37
1.6.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman e de Absorção no Infravermelho.....	38
1.6.3	Fluorescência de Raios-X (XRF – X-Ray Fluorescence)	39
1.6.4	Difração de Raios-X (XRD- X-Ray Diffraction)	40
1.6.4.1	Lei de Bragg	40
2	OBJETIVOS	42
2.1	OBJETIVO GERAL.....	42
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42

3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	REAGENTES.	43
3.2	EQUIPAMENTOS	45
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
3.3.1	Preparação das Placas de Ti.....	46
3.3.2	Preparação do Filme Particulado de TiO ₂ sobre Ti	46
3.3.3	Reator Fotoeletrocatalítico.....	46
3.3.4	Parâmetros Experimentais Fotoeletrocatalíticos	48
3.3.5	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	48
3.3.6	Espectroscopia de Espalhamento Raman	49
3.3.7	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3.8	Fluorescência de raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF)	49
3.3.9	Difração de Raios-X	49
3.3.10	Análise Estatística.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1.	ESTUDO DO PROCESSO FOTOELETROCATALÍTICO APLICADO ÀS SOLUÇÕES DOS AZOCORANTES ALARANJADO, PRETO E VERMELHO NA CONCENTRAÇÃO DE 0,1 MG ML ⁻¹ EM KCL 0,1 MOL L ⁻¹	51
4.1.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise	51
4.1.2	Espectros de Absorção FTIR Antes e Após a Degradação Fotocatalítica	55
4.1.3	Espectros de Espalhamento Raman Após a Degradação Fotocatalítica	61
4.2	EFEITO DO AUMENTO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO NO PROCESSO FOTOELETROCATALÍTICO (ENSAIO 5).....	62
4.2.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após Fotoeletrocatalise.....	62
4.2.2	Espectros de Absorção FTIR Antes e Após a Degradação Fotocatalítica	62
4.3	EFEITO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DOS AZOCORANTES NA MISTURA (ENSAIOS 6 E 7)	65
4.3.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após Fotoeletrocatalise.....	72
4.3.2	Espectroscopia de Absorção FTIR Antes e Após Fotocatalítica	72
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO FILME PARTICULADO DE TIO ₂ SOBRE TI	76

4.5	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NO PROCESSO FOTOELETROCATALÍTICO	78
4.5.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise	78
4.5.2	Espectroscopia de Absorção FTIR Antes e Após Fotocatalítica	81
4.6	EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORATO DE POTÁSSIO NOS EXPERIMENTOS FOTOELETROCATALÍTICOS	84
4.6.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise	84
4.6.2	Espectroscopia de Absorção FTIR Antes e Após a Fotoeletrocatalise.....	85
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
	REFERÊNCIAS	90

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 CORANTES REATIVOS *VERSUS* RECURSOS NATURAIS

Diversos poluentes químicos, provenientes de inúmeras atividades produtivas, demandam uma ação preventiva aos recursos naturais. Há algum tempo, medidas de minimização desses compostos têm sido efetivamente implementadas pela comunidade científica. A preocupação iminente é o que estes agentes podem acarretar ao meio ambiente e a contaminação do mesmo aparecem como um dos maiores problemas da sociedade moderna (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Com isto, novas normas e a legislação cada vez mais rígidas têm sido adotadas em todo o mundo com a finalidade de minimizar o impacto dos poluentes aos recursos naturais do planeta. No Brasil, esta forma de controle tem-se mostrado insuficiente e este fato, somado à ausência de processos de tratamento adequados, é uma realidade preocupante. Segundo dados da CETESB, a geração de resíduos perigosos atinge 820.000 toneladas por ano, sendo que 376.000 são geradas apenas na região metropolitana de São Paulo (CERVANTES; ZAIA; DE SANTANA, 2009).

As indústrias de couro, em conjunto com as indústrias têxteis, são exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais. Isso se deve ao fato destas atividades produzirem grande quantidade de efluentes provenientes de tingimentos com corantes reativos considerados mutagênicos e carcinogênicos. No entanto, estes corantes podem sofrer uma degradação parcial biológica, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais (BELTRAME, 2006). Desta forma, constituem-se em um grupo de compostos orgânicos que apresentam crescente perigo ambiental.

Os corantes reativos representam uma importante fração na produção mundial dos corantes sintéticos comercializados, estimada como mais de 7×10^5 toneladas/ano, sendo que o Brasil é responsável pelo uso de 26.500 toneladas/ano (ENAYATZAMIR *et al.*, 2009; GOMEZ; LARRECHI; CALLAO, 2007; ROBINSON *et al.*, 2001). Dentre eles, os mais utilizados na indústria, cerca de 50% de todo o montante, consistem nos azocorantes, caracterizados por apresentarem em sua estrutura duplas ligações entre nitrogênios ($-N=N-$), denominados por *azo*. Em geral, apresentam de um a quatro grupos *azo* ligados a estruturas aromáticas. Sua coloração é determinada pela associação da ligação *azo* a grupos cromóforos e auxocromos (TANG; AN, 1995). A indústria têxtil é a

maior consumidora destes produtos, correspondendo a dois terços do mercado de tintas (RÀFOLS; BARCELÓ, 1997). Sua ampla aplicabilidade neste ramo industrial é, primordialmente, devido a sua excelente capacidade de ligação, decorrente da formação covalente entre os grupos reativos do corante e os superficiais das fibras têxteis (WANG; KU, 2006). Entretanto, recentes estimativas indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos utilizados são perdidos nas águas residuais durante a fabricação e os processos operacionais, sendo que 20% deste montante adentram no meio ambiente através dos resíduos provenientes das estações de tratamento de águas residuais (RÀFOLS; BARCELÓ, 1997; MADHAVAN; GRIESER; ASHOKKUMAR, 2010). Estes, quando lançados em direção aos cursos dos rios, sem tratamento prévio eficiente, são capazes de colorir parcialmente um aquífero, permanecendo na água em quantidade ínfimas (YU *et al.*, 2002). Como resultado, a luz solar não atinge as folhas das plantas aquáticas, o que as impede de realizar a fotossíntese e se reproduzir apropriadamente. Por consequência, também, os peixes têm a oferta de alimentos e oxigênio reduzida (NEPPOLITAN *et al.*, 2002). Além disso, os corantes reativos podem atingir uma estação de tratamento de água, comprometendo o abastecimento populacional, além de contaminar o solo próximo ao manancial. A este respeito surge, ainda, outro problema: eles são resistentes a degradação aeróbica e, em condições anaeróbicas, algumas bactérias presentes no solo podem reduzi-los a amins aromáticas potencialmente carcinogênicas (KIRIAKIDOU; KONDARIDES; VERYKIOS, 1999).

1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Os métodos usualmente empregados para a remoção de poluentes, tais como extração, adsorção em carvão ativado, incineração, ultra-filtração, osmose reversa, não são destrutivos e meramente transferem os poluentes (no caso os corantes) de uma fase (aquosa) para outra (adsorvente, por exemplo). A biodegradação, por sua vez, é lenta, ineficiente para muitos azocorantes e não efetivas para outros, como o Ácido Alaranjado 7. Cloração e ozonação também são ineficientes e o último apresenta ainda alto custo operacional (RAJESHWAR *et al.*, 2008). Estes são os motivos que levaram à realização de pesquisas para a utilização de processos alternativos, com destaque para os Processos Oxidativos Avançados (POA's), capazes de lidar com este problema, degradando os corantes residuais em sistemas aquosos (KONSTANTINOOU; ALBANIS, 2004).

Os POA's, geralmente, envolvem a geração e utilização de espécies oxidantes com alto potencial de redução, mas relativamente transientes e não-seletivas,

principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Em alguns processos oxidativos, em fase vapor, o oxigênio singlete $\text{O} (^1\text{D})$ foi identificado como espécie oxidante dominante (LORAINE; GLAZE, 1992). Porém, a grande capacidade oxidante do radical hidroxila (potencial de redução do $\cdot\text{OH}$: $E_{\text{ENH}}^{\circ} = 2,8 \text{ V}$) aliado às altas constantes de velocidade encontradas nas reações envolvendo contaminantes orgânicos e este radical, despertaram sua utilização nas pesquisas da área de tecnologia de oxidação avançada. Assim, sendo constatadas reações de 1 milhão a 10 bilhões de vezes mais rápidas daquelas utilizando outros oxidantes, como o O_3 (GONÇALVES, 2005).

As principais vantagens ao uso de processos fundamentados no processo de oxidação avançados são: a não seletividade dos processos oxidativos avançados que viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química; a possibilidade de aplicá-los no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa (ppb); com exceção de alguns processos que envolvem precipitação, estes processos não geram resíduos e evitam execução de processos complementares de tratamento e disposição (HASEGAWA, 2009).

Alguns POA também são chamados de processos avançados de oxidação fotoquímica (*APO Processes - Advanced Photochemical Oxidation Processes*). Neste tipo de processo, a energia luminosa é um dos componentes essenciais. Dependendo do tipo de processo, radiações de comprimentos de onda de 100 a 400 nm (ou radiação UV) ou radiação no visível (400 a 700 nm) são utilizadas para produzir radicais $\cdot\text{OH}$ (GONÇALVES, 2005).

O comprimento de onda necessário para que um determinado POA ocorra é definido pelo princípio envolvido na produção do radical $\cdot\text{OH}$. Por exemplo, para a tecnologia TiO_2/UV (fotocatálise), luz com comprimento de onda menor do que 387,5 nm é necessária, uma vez que o TiO_2 (na forma anatase) possui um gap de 3,2 eV e é ativado pela radiação ultravioleta (UV) de comprimento de onda menor do que 387,5 nm (GONÇALVES, 2005).

De uma forma geral, os POA podem ser agrupados nos seguintes tipos (USEPA, 1998): fotólise por ultravioleta a vácuo; processos de oxidação por ultravioleta; processo foto-Fenton; processos oxidativos avançados sensibilizados.

1.2.1 Fotólise por Ultravioleta a Vácuo

A alta energia associada com a radiação UV de um comprimento de onda menor do que 190 nm pode promover a fotólise da H_2O produzindo radicais $\cdot\text{OH}$ e radicais H , no processo denominado fotólise UV no vácuo (*VUV Photolysis*) (GONZALEZ *et al.*, 1994). A degradação do contaminante em água ou em uma corrente de ar com alta umidade pode ser

realizada através da oxidação pelo $\cdot\text{OH}$ ou redução por $\cdot\text{H}$, pois a fotólise por ultravioleta a vácuo da água produz espécies oxidantes $\cdot\text{OH}$ e espécies redutoras $\cdot\text{H}$. Este processo é particularmente útil no tratamento de efluentes contaminados com compostos de difícil oxidação. Como exemplo, pode-se citar a constante de velocidade da reação do $\cdot\text{OH}$ para o CHCl_3 é de $5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, enquanto a constante de velocidade da reação do $\cdot\text{H}$ para o CHCl_3 é $1,1 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (BUXTON *et al.*, 1988).

Sistemas em escala comercial de fotólise por ultravioleta a vácuo não são comumente encontrados. Entretanto, estudos em escala de bancada indicam que quando são utilizadas lâmpadas de Xenônio com um pico de emissão em 172 nm, a fotólise da H_2O é eficiente no tratamento de água contaminada (JACOB *et al.*, 1993; GONZALEZ *et al.*, 1994).

1.2.2 Processo Fenton

A reação de Fenton, conhecida desde 1894, consiste na reação, em ausência de luz, entre Fe^{2+} e H_2O_2 . A Equação 1, mostra a reação de Fenton, conhecida há mais de um século (GONÇALVES, 2005).



O radical $\cdot\text{OH}$ formado pode reagir, tanto com o Fe^{2+} para produzir Fe^{3+} , Equação 2, como pode reagir com os poluentes e iniciar a sua oxidação. Este processo é eficaz em níveis de pH menores ou iguais a 3,0.



A decomposição do H_2O_2 também é catalisada pelo Fe^{3+} (PIGNATELLO, 1992). Neste processo, o H_2O_2 é decomposto em H_2O e O_2 , e a concentração de Fe^{2+} no equilíbrio é mantida durante a decomposição, como mostrado nas Equações 3 a 5.



A velocidade de remoção de substâncias orgânicas poluentes pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é menor do que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, talvez por causa da menor reatividade do Fe^{3+} em relação ao H_2O_2 . Este processo só é eficaz em pH ácido, menor do que 2,8 (PIGNATELLO, 1992).

As taxas de remoção dos poluentes orgânicos e a extensão da mineralização com os reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ são melhoradas, consideravelmente, pela irradiação UV-próximo e luz visível (RUPPERT; BAUER; HEISLER, 1993). Este processo é chamado de reação foto-Fenton.

O aumento das taxas de reação pela absorção de luz pode ser atribuído a: 1) fotoredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ; 2) fotodescarboxilação de complexos carboxilato-férrico; 3) fotólise do H_2O_2 .

A irradiação do Fe^{3+} hidroxilado ou ferrihidroxilato $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$ em solução aquosa produz Fe^{2+} e $\cdot\text{OH}$ (FAUST; HOIGNÉ, 1990), conforme a Equação 6:



Esta é uma reação dependente do comprimento de onda. O rendimento quântico de formação do íon ferrihidroxilato diminui com o aumento do comprimento de onda, por exemplo, o rendimento quântico do $\cdot\text{OH}$ é 0,14 a 313 nm e 0,017 a 360 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990). Além disso, quando o $\cdot\text{OH}$ é produzido pela reação mostrada na Equação 6, o Fe^{2+} gerado, pode participar da reação de Fenton (Equação 1), gerando mais $\cdot\text{OH}$ e, desta forma, acelerar a taxa de remoção dos contaminantes orgânicos.

Os íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos (por exemplo, ânion do ácido oxálico). Estes complexos são fotoquimicamente ativos e quando irradiados geram íons Fe^{2+} , como mostra a Equação 7 (BALZANI; CARASSITI, 1970).



O radical $\text{R}\cdot$ pode reagir com O_2 dissolvido e degradar ainda mais. Os íons Fe^{2+} por sua vez, participam da reação de Fenton e geram mais $\cdot\text{OH}$. Os carboxilatos são formados durante a oxidação fotocatalisada dos poluentes orgânicos, como demonstrado na Equação 7. Assim, estes compostos exercem um importante papel no tratamento e mineralização dos contaminantes orgânicos.

Safarzadeh-Amiri, Bolton e Carter (1997) demonstraram que a irradiação UV/visível foi bastante eficiente no tratamento de água residuária contaminada por tolueno, xileno e metiletilcetona, quando utilizado o sistema ferrioxalato/H₂O₂ e que a quantidade de energia necessária foi 20% menor do que no processo foto-Fenton.

Muitas águas residuárias apresentam alta absorvância em comprimentos de onda abaixo de 300 nm. A competição pela luz UV pela água residuária e a pobre absorção de luz UV, em 254 nm pelo H₂O₂, torna o processo H₂O₂/UV menos indicado nestas situações. Nestes casos, o processo H₂O₂/UV visível/ferrioxalato pode ser mais apropriado. Como o ferrioxalato tem um alto coeficiente de absorção molar em comprimentos de onda acima de 200 nm, absorvendo intensamente a luz em comprimentos de onda acima de 450 nm, gera ·OH com o máximo rendimento quântico (ZEPP; FAUST; HOIGNÉ, 1992).

Apesar do grande interesse dos pesquisadores pelo processo Fenton fotoassistido, poucas indicações têm sido encontradas sobre suas aplicações industriais. Este fato pode ser atribuído à estreita faixa de pH que o processo necessita e à formação de lodo, o qual terá que ser posteriormente descartado (GONÇALVES, 2005).

1.2.3 Processo H₂O₂/UV

O mecanismo mais comum para a fotólise de H₂O₂ ocorre pela clivagem da molécula em radical hidroxila, OH, na iniciação, Equação 8, pela produção do radical hidroperoxila, HO₂·, e de propagação (Equações 9 e - 11) e a formação de espécies estáveis na terminação (Equações 12 e 13) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



Este processo é eficiente quando a solução do poluente contendo H₂O₂ é irradiada com luz UV com comprimentos de onda menores do que 280 nm, ocorrendo a fissão homolítica (Equação 8) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

As lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, com um pico de emissão em 254 nm, são tipicamente utilizadas para produzir radiação UV, mas estas lâmpadas podem não ser a melhor escolha para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, porque a absorvância máxima da radiação UV pelo H_2O_2 ocorre em 220 nm e porque o coeficiente de absorvidade molar do H_2O_2 em 254 nm é baixo ($19,6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Se forem usadas lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, é necessária uma alta concentração de H_2O_2 no meio para gerar $\cdot\text{OH}$ suficiente, devido à sua baixa absorvidade molar.

Entretanto, altas concentrações de H_2O_2 podem reagir com $\cdot\text{OH}$, tornando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ menos eficiente. Para contornar essa situação, alguns fornecedores da tecnologia fotoquímica avançada utilizam lâmpadas de média pressão, de alta intensidade e de faixa UV mais ampla, como as lâmpadas de “flash” de Xenônio, cuja emissão pode ser ajustada para atender às características de absorção do H_2O_2 ou outro composto alvo (GONÇALVES, 2005).

1.2.4 Processos Oxidativos Avançados Sensibilizados

1.2.4.1 Processo Oxidativo Avançado Sensibilizado por Corante

Em um POA sensibilizado por corante, a luz visível é absorvida pelo corante, que faz com que a molécula de corante excitada atinja uma condição de maior energia. A molécula do corante, então, transfere parte do seu excesso de energia para outras moléculas presentes na água, produzindo uma reação química. Quando o oxigênio dissolvido recebe energia de um sensibilizador (por exemplo, azul de metileno) é convertido em $\text{O} (^1\text{D})$, um oxidante poderoso (LORAINE; GLAZE, 1992).

1.2.4.2 Fotocatálise heterogênea

Dentre os POA's, a fotocatálise heterogênea, que utiliza óxidos semicondutores como fotocatalisadores, aparece como a tecnologia mais emergente na degradação dos poluentes (BIZANI *et al.*, 2006). A principal vantagem da técnica é sua inerente natureza destrutiva: não envolve transferência de massa e pode levar a completa mineralização do carbono orgânico a CO_2 (DE SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA, 2003). Uma grande quantidade de óxidos semicondutores tem sido utilizados no processo fotocatalítico, tais como ZnO , WO_3 , SrO_3 , Fe_2O_3 . Contudo, o dióxido de titânio (TiO_2) tem

sido preferido por causa de sua grande disponibilidade, não toxicidade, baixo custo e por apresentar alta estabilidade química (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Dentre os diferentes fabricantes, o dióxido de titânio produzido pela Degussa, TiO₂ P25[@] (anatase/rutilo: 70/30) é o mais comumente usado devido sua alta fotoatividade quando comparada com outras fontes. Tal fotoatividade é decorrente de sua grande área superficial, 56 m² g⁻¹, e sua complexa microestrutura cristalina resultada de seu método de preparação que promove uma melhor separação de cargas, inibindo sua recombinação (BICKLEY *et al.*, 1991). A recombinação do par elétron/lacuna é identificada como a maior limitação no rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar esta recombinação têm sido estudadas, como a incorporação de metais a estrutura cristalina ou a sua superfície (BALDRIAN *et al.*, 2006).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semiconductor (usualmente TiO₂) que atua como sensibilizador para processos de redução pela luz devido a sua estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência totalmente preenchida por elétrons e outra de condução vazia. A separação entre elas é denominada de “bandgap” (lacuna entre bandas). Quando um fóton com energia $h\nu$ possui ou excede o “bandgap”, E_G , do semiconductor um elétron, e_{CB^-} , é promovido da banda de valência, BV , para a banda de condução, BC , deixando uma lacuna, h_{VB^+} . Os elétrons da banda de condução no estado excitado podem reagir tanto com as moléculas do corante quanto com aceptores de elétrons; como exemplo, moléculas de oxigênio na superfície do semiconductor ou dissolvidos na água, criando superóxidos ($O_2^{\cdot-}$). As lacunas das bandas de valência podem oxidar moléculas orgânicas para formar R^+ ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando-os a radicais $\cdot OH$ (KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004).

O mecanismo detalhado do processo foi discutido previamente na literatura e será apenas brevemente resumido aqui. A seguir é demonstrado o mecanismo usualmente proposto (KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004; HASNAT *et al.*, 2007; HOUAS *et al.*, 2001).

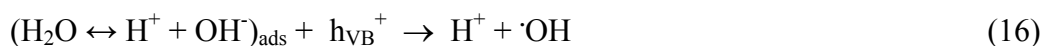
1. Absorção de fótons eficientes ($h\nu \geq E_G = 3,2 \text{ eV}$) pelo dióxido de titânio



2. Ionosorção do oxigênio (primeira etapa da redução do oxigênio; estado de oxidação do oxigênio passa de 0 a -1/2)



3. Neutralização dos grupos OH^- pelas fotolacunas que irão produzir radicais $\cdot\text{OH}$



4. Neutralização de $\text{O}_2^{\cdot-}$ pelos prótons



5. Formação de peróxido de hidrogênio transiente e dismutação de oxigênio



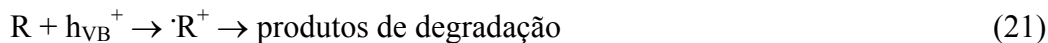
6. Decomposição de H_2O_2 e segunda redução de oxigênio



7. Oxidação de reagentes orgânicos via sucessivos ataques de radicais hidroxilas



8. Oxidação direta pela reação com a lacuna



Um dos fatores que diminui a eficiência do processo fotocatalítico é a recombinação do par elétron/lacuna (inverso da reação 1) antes de sua interação com o corante. Uma maneira atrativa de se aumentar a eficiência da fotocatalise consiste em introduzir uma diferença de potencial através do fotoanodo no qual o catalisador está suportado. Esta configuração permite uma separação mais efetiva das cargas fotogeradas, aumentando o tempo de vida dos pares elétron/lacuna. A este processo denominamos de fotoeletrocatalise (CARNEIRO *et al.*, 2004).

Experimentos utilizando suspensões de dióxido de titânio são demasiadamente trabalhosos, pois requerem sucessivas filtrações para separar os reagentes do dióxido de titânio. A fixação do catalisador em um suporte estacionário torna a técnica mais prática, eliminando a etapa de filtração (DE SANTANA, BONANCÊA, TAKASHIMA, 2003). Desta maneira, reatores tubulares e materiais cerâmicos têm sido fabricados para a criação de sistemas fechados de tratamento de água (MATTHEWS, 1988; SABATE *et al.* 1991).

Alguns parâmetros estudados separadamente, com o objetivo de aumentar a eficiência fotocatalítica, têm sido de grande importância: intensidade da radiação ultravioleta

(BOUZAZA; LAPLANCHE, 2002); tempo de irradiação (KONSTANTINOUS; SAKKAS; ALBANIS, 2002); dióxido de titânio dopado com diferentes metais de transição (DI PAOLA *et al.*, 2002); natureza e espessura do filme (PALOMBARI *et al.*, 2002); potencial aplicado (JIANG *et al.*, 2001); influência do pH (AN *et al.*, 2002). Entretanto, a determinação da configuração ideal do reator e das condições operacionais continuam a ser as maiores preocupações para o desenvolvimento e aplicação do processo fotocatalítico (WANG; KU, 2006).

1.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

1.3.1 Efeito da Concentração Inicial do Corante

Tanto para uma aplicação quanto para o mecanismo do processo, torna-se de vital importância estudar a dependência da constante de reação fotocatalítica na concentração do substrato. Em geral, observa-se que a constante de degradação aumenta com o aumento da concentração do substrato até um determinado nível. Após este determinado “platô”, um novo aumento na concentração do corante leva a um decréscimo na constante de degradação. A constante de degradação está relacionada à probabilidade da formação de radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície do catalisador e a probabilidade destes radicais reagirem com as moléculas do corante (SAQUIB; MUNEER, 2003). Como o aumento da concentração inicial do corante aumenta a probabilidade de reação entre as moléculas do corante e as espécies oxidantes, este fato também ocasiona um aumento na constante de descoloração. Ao contrário, a eficiência na degradação dos corantes diminui com o aumento de sua concentração. A provável explicação para tal efeito consiste em que altas concentrações de corante ocasionam uma redução na geração de radicais $\cdot\text{OH}$, uma vez que os sítios ativos do fotocatalisador estão cobertos por íons do corante. Outra causa provável para estes resultados são as auto-absorções de radiação UV. Em altas concentrações de corante, uma quantidade significativa de radiação UV pode ser absorvida pelas próprias moléculas do corante, em vez das partículas de TiO_2 , reduzindo a eficiência da reação catalítica porque as concentrações de radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ decrescem (BAIOCCHI *et al.*, 2002).

A maior parte da degradação ocorre na região próxima ao “lado irradiado” (denominado como zona de reação), onde a intensidade da radiação é muito maior do que no outro lado. Assim, com o aumento na concentração do corante, a degradação decresce a distâncias suficientemente grandes da fonte de luz ao da zona de reação devido à dificuldade

na penetração da luz. Assim, conclui-se que um aumento na concentração inicial do corante requer um aumento na área superficial do fotocatalisador (SAKTHIVEL *et al.*, 2003).

1.3.2 Efeito da Concentração de TiO_2

Seja em reatores estáticos, dinâmicos ou em fluxo; a constante de reação inicial foi diretamente proporcional a concentração do catalisador, indicando o regime heterogêneo. Entretanto, observou-se que acima de um determinado valor de concentração, a constante de reação diminui e se torna independente da concentração do catalisador. Muitos estudos reportam um aumento nas constantes de degradação para concentrações de catalisador entre 400 e 500 mg L^{-1} (SO *et al.*, 2002). Apenas um ligeiro aumento ou diminuição foi observado quando se aumentou a concentração de TiO_2 até 2000 mg L^{-1} . Isto pode ser racionalizado em termos de disponibilidade de sítios ativos na superfície de TiO_2 e da penetração de luz na fotoatividade da suspensão. A disponibilidade de sítios ativos aumenta com o acréscimo na concentração do fotocatalisador, mas a penetração de luz e, portanto, o volume de partículas fotoativas da suspensão diminui. Além disso, a diminuição do percentual de degradação em altas concentrações de fotocatalisador pode ser devido à desativação das moléculas no estado ativado pela colisão com aquelas do estado fundamental. Aglomeração e sedimentação das partículas de TiO_2 foram observadas em outros trabalhos quando 2000 mg L^{-1} foi adicionado à solução de corante. Em tal condição, parte da superfície do catalisador provavelmente ficou indisponível para a absorção de fótons e adsorção de corantes, trazendo pouco estímulo para a reação catalítica. Pelo contrário, o contínuo aumento da constante de degradação fotocatalítica foi encontrado para o corante Preto Reativo 5 quando aumentou-se a concentração do fotocatalisador até 3500 mg L^{-1} . A concentração ideal depende da geometria, das condições de funcionamento e do tipo de lâmpada UV (potência, comprimento de onda). A quantidade ideal de TiO_2 tem de ser adicionada a fim de evitar excesso de catalisador e também assegurar absorção de fótons para uma eficiente fotomineralização. Além disso, a quantidade de fotocatalisador tem sido encontrada como dependente da concentração inicial de soluto (BANDARA *et al.*, 2001).

1.3.3 Efeito do pH

A interpretação do efeito do pH na eficiência no processo de fotodegradação dos corantes é uma difícil tarefa devido a seus múltiplos papéis. Primeiramente, está relacionado ao estado de ionização da superfície, de acordo com as reações 22 e 23;



bem como os de corantes reativos e outros produtos tais como ácidos e aminas. Alterações no pH podem, assim, influenciar na adsorção das moléculas de corante na superfície do TiO_2 , passo importante para que a oxidação fotocatalítica ocorra. Heltz, Zepp e Crosby (1994) já demonstrou que as propriedades ácido-base da superfície do óxido metálico podem ter implicações consideráveis sobre sua atividade fotocatalítica. O ponto de carga zero do TiO_2 (Degussa P 25[®]) é em pH 6,8. Portanto, a superfície do TiO_2 é carregada positivamente em pH em meio ácido ($\text{pH} < 6,8$) e, negativamente, em condições alcalinas ($\text{pH} > 6,8$) (PASPALTSIS *et al.*, 2009).

Além disso, radicais hidroxilas podem ser formados pela reação entre íons hidróxidos e lacunas positivas. As lacunas positivas são consideradas as principais espécies oxidantes em pH baixos, enquanto radicais hidroxilas são consideradas espécies dominantes em pH elevados ou neutro. Afirmou-se que, em soluções alcalinas OH^- são geradas mais facilmente pela maior oxidação de íons hidróxidos disponíveis na superfície do TiO_2 , logo, a eficiência do processo é logicamente maior. Resultados similares foram encontrados na degradação fotocatalítica de azocorantes ácidos e triazinas contendo azocorantes, entretanto, foi notado que em soluções alcalinas houve uma repulsão Coulômbica entre a carga negativa do catalisador e dos ânions hidróxidos. Este fato poderia impedir a formação de radicais hidroxilas e, portanto, diminuir a fotooxidação. Altos valores de pH têm sido encontrados favoráveis mesmo quando azocorantes aniônicos possivelmente dificultam a adsorção na superfície negativamente carregada do semicondutor. Em pH baixos, redução pelos elétrons na banda de condução pode desempenhar um papel muito importante na degradação de corantes devido à clivagem redutora das ligações azo (MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993).

Outro fator a ser considerado reside no fato de que as partículas de TiO_2 tendem a aglomerar-se sob condições ácidas e área superficial disponível para adsorção do

corante e a foto adsorção é reduzida. Assim, o pH desempenha um papel importante tanto nas características dos efluentes têxteis quanto nos mecanismos de reação, podendo contribuir na degradação do corante, seja pelo ataque do radical hidroxila, oxidação direta da vacância positiva, ou, ainda, pela redução provocada pelos elétrons da banda de condução (SOUTSAS *et al.*, 2010)

A constante de degradação de alguns azocorantes aumenta com o decréscimo do pH. Em $\text{pH} < 6$, a forte adsorção do corante as partículas de TiO_2 é observada como resultado da atração eletrostática entre a carga positiva da superfície do TiO_2 e o corante. Em $\text{pH} > 6,8$ como as moléculas do fotocatalisador estão negativamente carregadas (meio alcalino), espera-se que sua adsorção também seja afetada pelo aumento na densidade de grupos TiO^- na superfície do semicondutor. Assim, devido à repulsão Coulômbica, os corantes são pouco adsorvidos. Por estas razões, a atividade fotocatalítica de corantes aniônicos (principalmente corantes sulfonados) atinge seu máximo em condições ácidas, seguida por um decréscimo na faixa de pH de 7-11. Além disso, a maior constante de degradação em pH ácido é visto também em experimentos, utilizando Vis/TiO_2 devido ao eficiente processo de transferência de elétrons decorrente da forte complexação com a superfície. Este efeito é menos pronunciado em pH neutro e básico (BANDARA *et al.*, 2001).

Por outro lado, diferentes valores de pH's ótimos (6-7) têm sido observados para a degradação fotocatalítica de outros azocorantes, sendo relatado, também, um decréscimo na degradação em condições alcalinas e ácidas. Os efeitos inibitórios parecem ser mais pronunciados em pH alcalino ($\text{pH} = 11-13$). Em altos valores de pH, os radicais hidroxilas são rapidamente decompostos, não tendo a oportunidade de reagir com os corantes. Outra explicação para os efeitos do pH são relacionados quanto a especificação do corante, isto é, sua protonação ou desprotonação pode influenciar na sua adsorção e na atividade redox (BANDARA *et al.*, 2001).

Como a influência do pH é dependente do tipo de corante e das propriedades da superfície do TiO_2 , seu efeito deve ser rigorosamente apurado antes de qualquer aplicação (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004).

1.3.4 Efeito da Intensidade de Luz e do Tempo de Irradiação

Ollis, Sauer e Hale (2009) revisaram os estudos apresentados para o efeito da intensidade luminosa sobre a cinética do processo de fotocatalise e constatou que: (i) em baixas intensidades ($0-20 \text{ mW}/\text{cm}^2$), a constante de degradação deve aumentar linearmente

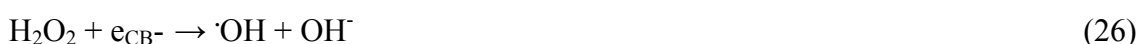
com o aumento da intensidade de luz (primeira ordem); (ii) em intensidades de luz intermediárias, acima de um certo valor (aproximadamente 25 mW/cm²), a constante deve depender da raiz quadrada da intensidade luminosa (reação de ordem ¹/₂); (iii) em altas intensidades luminosas, a constante é independente da intensidade de luz.

Isto é devido, basicamente, ao fato de que, em reações com baixas intensidades de luz, a formação do par elétron-buraco é predominante e a recombinação elétron-buraco é negligenciável. Entretanto, com o aumento da intensidade de luz, há um aumento na competição entre a separação do par elétron-buraco e a sua recombinação, causando menor efeito na constante da reação. Em alguns estudos, entretanto, demonstram um aumento na constante da reação com o aumento na intensidade luminosa (OLLIS; SAUER; HALE, 2009).

É evidente que o percentual de descoloração e fotodegradação aumenta com o aumento no tempo de irradiação. A constante da reação decresce com o tempo de irradiação, pois segue uma reação de pseudo-primeira ordem e, adicionalmente, a competição pela degradação pode ocorrer entre o reagente e os produtos intermediários. A baixa cinética de degradação, após certo tempo limite, é devida à dificuldade na conversão de átomos de nitrogênio do corante em compostos nitrogenados oxidados, a reação lenta de compostos alifáticos de cadeias curtas com radicais hidroxilas e o curto tempo de vida do fotocatalisador por causa da desativação de seus sítios ativos pelos produtos de deposição (BANDARA *et al.*, 1997).

1.3.5 Efeito dos Oxidantes

Foi observado que a adição de H₂O₂ e S₂O₈²⁻ foi benéfica para a foto-oxidação dos corantes de diferentes grupos químicos, inclusive os azocorantes. Os radicais intermediários reativos ([•]SO₄⁻ e [•]OH), formados por esses oxidantes pelas reações com elétrons foto-gerados, podem exercer dupla função: como forte oxidantes (por si mesmos) e como receptores de elétrons, inibindo, portanto, a recombinação elétron-buraco na superfície do semicondutor, de acordo com as seguintes reações (BAIOCCHI *et al.*, 2002):





Além disso, pode haver a formação de oxigênio nativo devido ao baixo consumo de oxigênio ou pela baixa transferência de massa. A adição de peróxido, entretanto, aumenta a taxa de oxigenação, suprimindo a oferta da quantidade de oxigênio. A presença de $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ influencia positivamente a taxa de mineralização, apesar da diminuição do pH, bem como as propriedades oxidantes do sistema que, provavelmente, prevalecem sobre o efeito da redução do pH. Ao contrário, na medida em que o substrato é concentrado, há um aumento na constante de degradação, possivelmente, devido tanto à diminuição do pH e da ação oxidante do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (OLLIS; SAUER; HALE, 2009).

No entanto, H_2O_2 também pode-se tornar um receptor de vacâncias positivas da banda de valência (h_{VB}^+) e $\cdot\text{OH}$, quando se encontra em altas concentrações,



Como, tanto h_{VB}^+ e $\cdot\text{OH}$ são forte oxidantes para corantes, a oxidação fotocatalítica será inibida quando o nível de H_2O_2 ficar muito alto. Além disso, H_2O_2 pode ser adsorvido sobre as partículas de TiO_2 para modificar as superfícies e, subsequentemente, diminuir sua atividade catalítica.

Desde que a influência dos aditivos acima, em particular H_2O_2 , têm sido, em alguns casos, controversa e esta parecia dependente do tipo de substrato, em vários parâmetros experimentais, estes aditivos devem ser verificados antes da aplicação (AUGUGLIARO *et al.*, 2002).

1.4 MINERALIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS CORANTES

1.4.1 Análise dos Produtos Finais

Com o objetivo de estudar os passos da mineralização durante o tratamento fotocatalítico, geralmente se determina a formação de CO_2 e íons inorgânicos. No entanto, devido à presença de resíduos dos efluentes, o monitoramento de íons inorgânicos e do dióxido de carbono apenas oferece uma estimativa global do bom funcionamento do

tratamento, mas não fornece a real informação do decaimento dos contaminantes. Em alguns casos, a determinação do carbono orgânico total (COT) e/ou a medição da demanda química de oxigênio (DQO) ou a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da solução irradiada é geralmente utilizada para monitorar a mineralização do corante. Em geral, em baixos níveis de reagentes ou compostos que não formam intermediárias de grande relevância, a completa mineralização e o desaparecimento dos reagentes seguem tempos similares de meia vida, mas em altos níveis de reagentes, onde importantes compostos intermediários são formados, a mineralização possui tempo de meia vida maior que a degradação do composto precursor. A total mineralização dos azocorantes tem sido obtida quando as soluções são submetidas a longos períodos de irradiação. Apenas no caso dos corantes contendo triazinas a mineralização não foi completa devido à alta estabilidade dos núcleos de triazina e do ácido cianúrico formado, como no caso dos herbicidas *s*-triazina, cujo composto, felizmente, não é tóxico (YANG *et al.*, 2000).

Usualmente, os valores de COT e DQO decrescem com o tempo de irradiação em que, concomitantemente, há um acréscimo na quantidade de íons NH_4^+ e NO_3^- com o tempo de irradiação. No entanto, a formação de Cl^- e SO_4^{2-} aumenta e, subsequentemente, permanece inalterada. As curvas de COT e DQO têm função exponencial ou sigmoideal. O formato da curva sigmoideal indica que o processo de formação destes compostos depende da tolerância dos produtos. Este padrão indica que durante a primeira etapa do processo, quando a solução ainda é colorida, há apenas um decréscimo do parâmetro medido (COT, DBO ou DQO) devido ao fato de que as moléculas dos corantes são decompostas a compostos de baixo peso molecular e os intermediários resultantes, ainda contribuem para a DQO da solução. Depois da descoloração da solução, a DQO decresce nitidamente (o seguimento linear da curva em S) atingindo um platô que corresponde à oxidação da maioria dos compostos estáveis indicando a mineralização quase completa dos intermediários (SAKTHIVEL *et al.*, 2003).

Para as moléculas de corantes cloradas, os íons Cl^- são facilmente liberadas em solução e são os primeiros íons que aparecem durante o processo de degradação fotocatalítico. Isto pode ser interessante para o processo, já que a fotocatalise pode ser associada ao tratamento biológico; este geralmente ineficaz para compostos clorados. O Nitrogênio é mineralizado em NH_4^+ , NO_3^- e N_2 e a proporção depende, principalmente, do grau de oxidação do nitrogênio, da estrutura do substrato e do tempo de irradiação. Pela comparação das constantes de velocidade iniciais, o NH_4^+ aparece como produto primário, em relação ao NO_3^- , no caso de amino compostos. Os átomos de nitrogênio, dos grupos amino

presentes nos corantes, podem levar à formação de NH_4^+ pelos sucessivos ataques de espécies de hidrogênio (BANDARA *et al.*, 1997).



A quantidade de íons nitrogênio presente em solução ao final dos experimentos é, usualmente, menor que aquela esperada pela estequiometria, indicando que espécies contendo nitrogênio permanecem adsorvidas na superfície do fotocatalisador ou, muito provavelmente, quantidades significativas de N_2 e/ou NH_3 foram produzidas e transferidas para a fase gasosa. A formação de N_2 em azocorantes pode ser explicada pelos mesmos processos responsáveis pela formação do NH_4^+ :



Quando o nitrogênio se encontra no estado de oxidação -3, como em aminogrupos ou em anéis pirazolônicos, este é, espontaneamente, levado a cátions NH_4^+ ; com o mesmo estado de oxidação sendo, após, oxidado, de modo lento, a nitrato. As ligações azo de cada átomo de nitrogênio se encontram no estado +1, sendo o mesmo favorável para a formação de gás nitrogênio pelas duas etapas de redução já descritas. A formação de N_2 constitui o caso ideal de reação de descontaminação envolvendo compostos de nitrogênio, produzindo resíduos inorgânicos totalmente inócuos (BANDARA *et al.*, 1997).

Os corantes contendo átomos de enxofre são mineralizados a íons sulfatos. Nos estudos envolvendo a formação de sulfato, na maioria dos casos, observa-se a formação estequiométrica do íon nas etapas finais da fotoreação quando intermediários orgânicos ainda estavam presentes. Constata-se que estes íons são os primeiros a serem produzidos, resultantes do ataque inicial ao grupo sulfonila. A sua liberação, em decorrência da degradação do corante, é um pouco menor que a descoloração, mas muito mais rápida que a redução COT. Formações não-estequiométricas de íons sulfato são, usualmente, explicadas pela sua forte adsorção ao fotocatalisador. Esta forte interação pode inibir parcialmente a constante da reação, entretanto, continua-se aceitável. De modo geral, percebe-se que os íons nitrato têm pequeno efeito sobre a cinética da reação, considerando que os íons sulfato, cloreto, fósforo, especialmente em concentrações acima de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, podem reduzir a constante de reação de 20-70 % devido à competição pela adsorção dos sítios reativos

fotoativados. A liberação de SO_4^{2-} pode ser explicada pelo ataque inicial do radical $\cdot\text{OH}$ fotoinduzido:



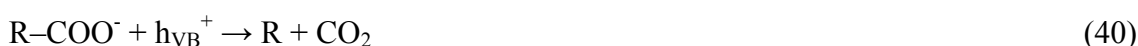
O ataque aos grupos sulfonatos pode ser favorecido caso a molécula for adsorvida com o grupo SO_3^- orientado para a superfície. O átomo de hidrogênio gerado pode reagir com outros radicais ou com grupos funcionais neutros, como os grupos amino (HOUAS *et al.*, 2001).

1.4.2 Natureza e Formação dos Compostos Intermediários Orgânicos

A cinética de formação e decomposição dos compostos intermediários decorrentes do processo fotocatalítico é necessária, bem como a identificação destes subprodutos, a fim de (1) determinar e caracterizar quais os compostos, especificamente, aparecerão no efluente, (2) aumentar os conhecimentos sobre as vias de degradação com o intuito de revelar que passo é crucial para a reação global do processo. A identificação destes subprodutos, especificamente, consiste em uma das etapas cruciais para maximizar a eficiência global do processo. Devido ao fato do radical hidroxila, principal espécie descrita como responsável pela degradação fotocatalítica, reagir não seletivamente, vários subprodutos são formados durante o processo, mesmo em baixas concentrações. Diversas técnicas analíticas como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS), cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massa (CL-MS), $^1\text{HNMR}$, FTIR por reflectância difusa, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), foram utilizadas para a determinação de intermediários orgânicos (GALINDO; JACQUES; KALT, 2000).

Na degradação fotocatalítica dos azocorantes, mediada pelo TiO_2 , os sítios próximos a ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) são as áreas de ataque no processo de degradação fotocatalítica, enquanto a quebra das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $-\text{N}-\text{N}-$ levam à descoloração dos corantes. Intermediários aromáticos foram identificados para a maioria dos corantes, sendo, em sua maioria, aminas aromáticas ou compostos fenólicos. A formação de aminobenzenosulfonato sugere a clivagem redutiva do grupo azo em preferência à abertura do

anel aromático. A formação de aminas aromáticas tem sido reportada na redução natural do corante azo em condições aeróbicas. Por outro lado, a formação de compostos fenólicos como intermediários é comumente observada na degradação fotocatalítica de outros compostos aromáticos. Inúmeros ácidos orgânicos têm sido encontrados como intermediários alifáticos, merecendo destaque o ácido fórmico e acético. Outros ácidos orgânicos detectados foram o oxálico, glicólico, malônico e glioxílico. A formação destes ácidos pode corresponder à abertura do anel aromático e naftalênico seguido por uma sequência de etapas oxidativas que levam à formação de ácidos de baixo peso molecular e gás carbônico. A formação de CO₂ ocorre via descarboxilação dos ácidos carboxílicos de acordo com a reação foto-Kolbe (STYLIDI; KONDARIDES; XENOPHON, 2003):



Para a maioria dos compostos intermediários, a concentração máxima do ácido fórmico produzido foi maior que a de ácido acético, pelo fato do ácido fórmico ser degradado mais facilmente pelo processo fotocatalítico que o ácido acético.

A possibilidade de gerar fragmentos de moléculas mais tóxicas que os compostos precursores do processo fotocatalítico tornam, as medidas de toxidez das amostras, uma obrigatoriedade nos experimentos, principalmente se há a previsão de apenas obter-se a degradação parcial do corante (SO *et al.*, 2002).

1.5 AZOCORANTES

1.5.1 Monoazocorantes

O Ácido Alaranjado 7 (AO7) é o composto mais estudado entre os azocorantes, sendo sua degradação fotocatalítica investigada sob inúmeras condições experimentais. Os passos da degradação e a formação de produtos intermediários foram exaustivamente descritas, portanto, o AO7 pode ser utilizado como composto modelo para o estudo das degradações dos azocorantes. O ataque oxidativo de um corante azo da família do fenil azonaftol, como o AO7, leva à formação de bezeno sulfonato e naftoquinona como principais produtos de degradação. A formação de produtos também foi estudada por Stylidi, Kondarides e Xenophon (2003), cujo estudo descreveu a completa degradação do AO7 sob irradiação solar. Vinte e dois produtos de transformação foram identificados no total, incluindo

o 2-naftol, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona; pequenos intermediários aromáticos como o ácido ftálico, ftalimida; e ácidos alifáticos como o fumárico, succínico, malêico, ácido malônico. Os compostos de menor peso molecular detectados no estudo foram os ácidos oxálico, acético e fórmico (CHEN *et al.*, 2001).

Da subcategoria aminoazobenzeno dos monoazocorantes, o Ácido Alaranjado 52 (AO 52, comumente conhecido como metil-orange) é estudado em detalhes por vários processos oxidativos avançados, como UV/H₂O₂, UV/TiO₂, Vis/ TiO₂, luz solar/ TiO₂. Aproximadamente dezoito intermediários foram identificados, incluindo a anilina, *N,N*-dimetilanilina, hidróxi anilinas, hidróxidos análogos ao AO 52, fenóis, quinonas, benzeno, ácido sulfônico e uma variedade de ácidos carboxílicos e alifáticos. Spadaro e Renganathan (1994), propôs que a oxidação dos corantes aminobenzeno ocorre pela adição de radical hidroxila no átomo de carbono contendo a ligação azo, seguida pela quebra do aduto resultante. Os produtos como o ácido benzenosulfônico, *N,N*-dimetilanilina e 4-hidroxi-*N,N*-dimetilanilina podem ser formados a partir destas reações. O elétron não compartilhado do grupo sulfonato inibe a reação com os radicais hidroxila, logo o anel que contém o grupo amino terá preferência no ataque do $\cdot\text{OH}$. A adição deste radical no átomo de carbono que contém o grupo sulfonato e a subsequente eliminação de SO₃ é uma etapa determinante da reação devido ao efeito do elétron não compartilhado do grupo sulfonato e o impedimento estérico. Ao contrário, em hidróxidos análogos ao AO 52, esta reação foi identificada, sendo verificada também no AO7 e no Ácido Aminoazobenzeno Alaranjado. Contudo, nestes dois últimos, esta reação não foi a principal etapa de oxidação. O grupo substituinte $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ também consiste num importante sítio ativo, desta maneira, análogos desmetilados podem ser formados por tais reações (GALINDO; PATRICE; KALT, 2001).

Os Ácido benzenosulfônico e fenóis também foram identificados como intermediários da foto-oxidação de outros monoazocorantes como o Tartazina, Ácido amarelo 17, Nova Coccina e Alaranjado G. Os estudos de Zhan e Tian (1998) verificaram o efeito de substituintes e realizaram uma caracterização espectral dos estados excitados do TiO₂ na degradação fotocatalítica de 30 azocorantes ácidos. Observou-se, ainda, que a reação de substituição é dependente da energia de ressonância intramolecular em moléculas conjugadas de *o*-arilazonaftóis, da resistência à luz dos corantes e do estado tripleto dos corantes, que não reagem, com $\cdot\text{OH}$ e O₂⁻ (SPADARO; RENGANATHAN, 1994).

1.5.2 Diazocorantes e Triazocorantes

Resultados similares têm sido obtidos para alguns di- e triazocorantes. Fenol e 4-nitro-2-hidroxi-fenol foram identificados como intermediários para a degradação fotocatalítica do Vermelho Congo e Ácido Preto 1. Compostos como a 1,2-naftoquinona foram identificados na degradação do azocorante Naftol Preto-Azulado.

Inúmeros trabalhos têm estudado as constantes de degradação entre os azocorantes de diferentes grupos. Monoazocorantes são mais facilmente oxidados que diazocorantes. Estes, por sua vez, é provável, que sejam oxidados de forma mais fácil que os triazocorantes, considerando grupos auxocromos similares. Esta tendência também é observada na ozonação de azocorantes. Corantes do tipo β -naftol são degradados mais facilmente que corantes derivados de *N,N*-dimetilanina e corantes contendo ácido sulfônico, cuja classe degrada de maneira mais rápida que aqueles corantes possuidores de grupos carboxílicos (GONÇALVES *et al.*, 1999).

1.6 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS

1.6.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A absorção molecular na região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético depende da estrutura eletrônica de cada molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz a passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia no estado excitado.

A energia total de uma molécula é a soma de suas energias eletrônica, vibracional e rotacional. A absorção de energia nas regiões do ultravioleta e visível (180-780 nm) produz modificações de energia eletrônica da molécula em consequência de transições de valência. A relação entre energia absorvida em uma transição eletrônica, a frequência (ν) e o comprimento de onda (λ) da radiação que produz a transição, é dada pela Equação 41:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (41)$$

Na equação acima, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e ΔE a energia absorvida pela molécula na transição eletrônica entre os estados fundamental e

excitado. Quanto menor for a diferença, maior será o comprimento de onda de absorção (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979; MACEDO, 2005).

A intensidade da absorção está baseada na medida de transmitância T ou absorvância A de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b cm. De forma comum, a concentração c de uma analito absorvente está relacionada linearmente à absorvância, conforme demonstrado na Equação 42.

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (42)$$

A equação acima é uma representação matemática da lei de Lambert-Beer, em que ϵ é absortividade molar (constante característica do soluto em $\text{mol L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c é a concentração do soluto (mol L^{-1}), b é o comprimento do caminho óptico (em cm), A é a absorvância e T é a transmitância (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A lei de Lambert-Beer é bem-sucedida ao descrever o comportamento da absorção em meios contendo concentrações de analito relativamente baixas. Neste sentido, é uma lei limite. Em altas concentrações (usualmente $> 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), a distância média entre as moléculas responsáveis pela absorção diminui a ponto de cada molécula afetar a distribuição de carga de suas vizinhas. Essa interação, por sua vez, pode alterar a capacidade das moléculas de absorver um determinado comprimento de onda da radiação.

Desvios desta lei também ocorrem, porque ϵ depende do índice de refração do meio. Assim, se as variações de concentração causam alterações significativas no índice de refração n de uma solução, desvios da lei Lambert-Beer são observados (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

1.6.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman e de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia é ferramenta primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Em particular, a espectroscopia vibracional se refere aos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos núcleos que constituem a molécula. O espectro de absorção no infravermelho é um processo de ressonância, que ocorre quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com valor de frequência igual à correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A condição para ocorrer a absorção é que haja variação no momento de dipolo elétrico da molécula com este movimento vibracional (SALA, 1995).

No Raman, o processo é fisicamente diferente, ou seja, de espalhamento de luz. Sua atividade depende da variação do momento de dipolo induzido (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração. No espalhamento Raman Stokes, um fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula no estado vibracional fundamental E_1 levando-a a um estado intermediário E_i (não necessariamente um nível energético da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, em que frequência vibracional corresponde à transição $E_2 - E_1 = h\nu$. No Raman anti-Stokes, o fóton incidente interage com a molécula no nível vibracional excitado, por exemplo, E_2 . Se o fóton incidente sofrer uma colisão puramente elástica será espalhado com a mesma frequência, originando a radiação Rayleigh (SALA, 1995).

A frequência vibracional é obtida da diferença entre a frequência da radiação incidente e a espalhada, transpondo para a região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho (SALA, 1995).

As aplicações das técnicas espectroscópicas em questões ambientais têm experimentado significativo aumento nos últimos anos. Bonancêa (2005) indica várias razões que podem explicar este crescimento. Dentre elas, podemos destacar: a disponibilidade de instrumentos mais baratos e acessíveis; o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas intensificadas, com sensibilidade extremamente alta, como por exemplo o Raman Ressonante, capazes de atingir até mesmo resolução em nível de moléculas individuais; a necessidade de métodos alternativos, capazes de resolver problemas além do alcance de outras técnicas; os atrativos oferecidos por técnicas espectroscópicas associadas a técnicas de separação; as necessidades decorrentes do estudo de problemas de complexidade cada vez maior, que exigem combinações de diferentes técnicas.

Entre as grandes vantagens das técnicas espectroscópicas, vale ressaltar o fato de que, de maneira geral, são técnicas não destrutivas. Por essa e outras razões, têm sido muito usadas em aplicações *in situ* e em tempo real (BONANCÊA, 2005).

1.6.3 Fluorescência de Raios-X (XRF – *X-Ray Fluorescence*)

Embora seja possível excitar um espectro de emissão de raios-X incorporando a amostra no alvo de um tubo de raios-X, a inconveniência desse arranjo desencoraja sua aplicação em muitos tipos de materiais. Assim, a excitação é mais comumente provocada por irradiação da amostra com um feixe de raios X de um tubo ou uma fonte radioativa. Sob essas circunstâncias, os elementos na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios-X.

Este procedimento é apropriadamente chamado de fluorescência ou emissão de raios-X. A fluorescência de raios-X (XRF) é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico maior que o oxigênio ($Z > 8$). Além disso, é frequentemente empregada em análise elementar semiquantitativa ou quantitativa. Uma vantagem particular da XRF é que, em contraste com a maioria das outras técnicas de análise elementar, é uma técnica não-destrutiva (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

1.6.4 Difração de raios-X (XRD – *X-Ray Diffraction*)

Da mesma forma que para as outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação raio-X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa resulta no espalhamento. Quando os raios-X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva quanto destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

1.6.4.1 Lei de Bragg

Quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não-espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios-X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração de raios-X por cristais. Em seus estudos, constatou-se que apenas em condições específicas, o feixe de raios-X interage construtivamente com os planos do cristal. Desta maneira, para que ocorra reflexão destes planos o ângulo de incidência (θ) deve satisfazer a condição (Equação 43):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (43)$$

Em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância entre os planos do cristal (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho avaliou as influências de fatores fotoeletrocatalíticos em relação à eficiência da descoloração da mistura de azocorantes no sistema Ti/TiO₂/KCl.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a aplicação das condições experimentais definidas por Cervantes, Zaia, De Santana (2009) na descoloração da mistura dos azocorantes Alaranjado Reativo 16, Preto Reativo 5 e Vermelho Reativo 198;
- Avaliar os efeitos da alteração da velocidade de agitação, da concentração inicial dos azocorantes, da adição de KClO₃ e do aumento na concentração do eletrólito de suporte na eficiência do processo fotoeletrocatalítico;
- Caracterizar o eletrodo de Ti/TiO₂ pelas técnicas de fluorescência e difração de raios-X;
- Caracterizar por espectroscopia vibracional os produtos formados pela fotoeletrocatalise.

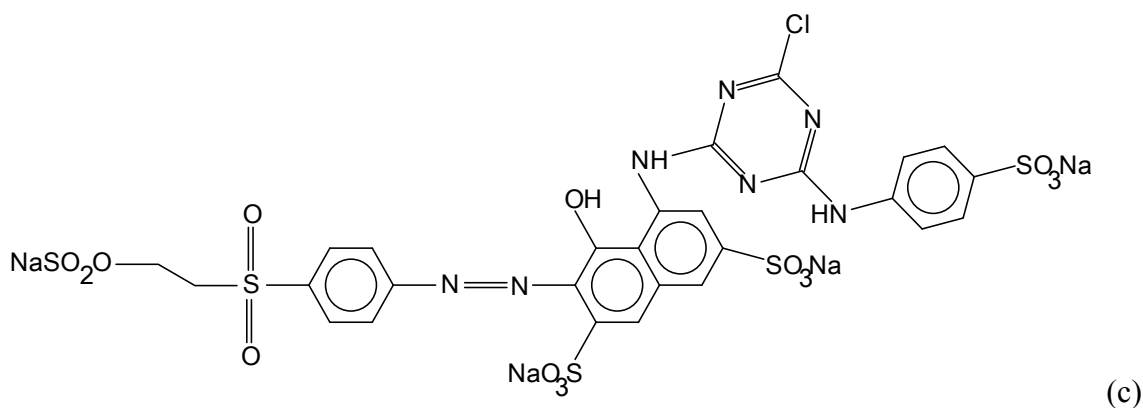
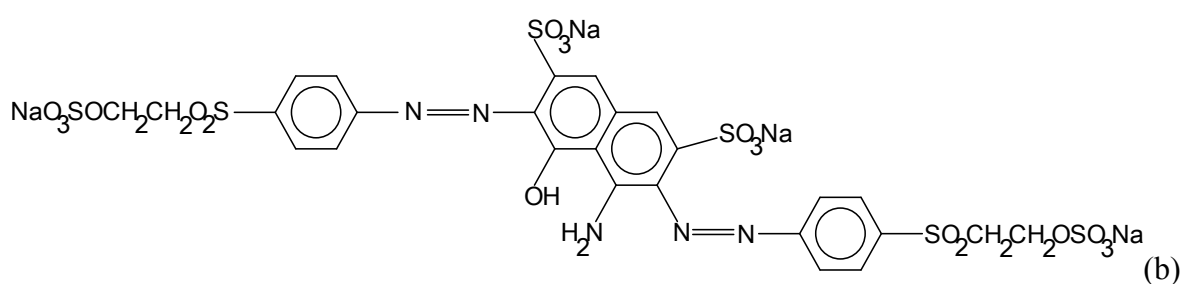
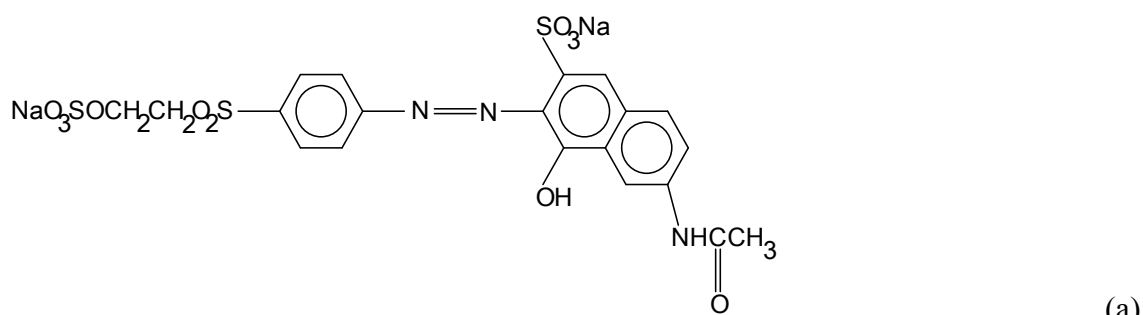
3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Foram usados os seguintes reagentes: cloreto de potássio (KCl, Synth, 99% P.A.); água purificada; hidróxido de amônio (NH₄OH, Synth, 30% P.A.); peróxido de hidrogênio (H₂O₂, Synth, 32% P.A.); Triton X-100 ((C₂H₄O)_n, Mallinckrodt); acetilacetona (CH₃COCH₂COCH₃, Aldrich, 99% P.A.); placas de Ti (Grupo De Nora); ácido clorídrico (HCl, Caal 37% d = 1,18 g ml⁻¹ P.A.); clorato de potássio (KClO₃, Synth, 99%, P. A.), Dióxido de titânio (TiO₂, P-25[®], Degussa, 70% anatase, 30% rutilo, densidade = 3,8 g cm⁻³, área superficial 56 m² g⁻¹).

Os azocorantes Alaranjado Reativo 16 (A) (2-ácido naftalenosulfônico-6-(acetilamino)-4-hidróxi-3-((4-((2-sulfooxi)etil)sulfonil)fenil)azo) dissódico), Preto Reativo 5 (P) (2,7-ácido naftalenodissulfônico-4-amino-5-hidróxi-3,6-bis((4-((2-sulfooxi)etil)sulfonil)fenil)azo) tetrassódico), Vermelho Reativo 198 (V) (2,7-ácido naftalenodissulfônico-5((4-cloro-6-((3-sulfofenil)amino)-1,3,5-triazina-2-il-)amino)-4-hidróxi-3-((4-((2-sulfooxi)etil)sulfonil)fenil)azo) tetrassódico), foram gentilmente fornecido por DYSTAR Co. Na Figura 1 são apresentados as estruturas moleculares dos azocorantes utilizados. Foi considerado como positivo o fato destes corantes, pertencentes a família Remazol, apresentarem diferentes estruturas.

Figura 1 – Estrutura molecular do (a) Alaranjado Reativo 16 (A); (b) Preto Reativo 5 (P); (c) Vermelho Reativo 198 (V).



Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Na Tabela 1 são apresentados a caracterização físico-química, a indexação e os máximos de absorção na região do UV-Vis de cada azocorante empregado neste estudo.

Tabela 1 – Caracterização e indexação dos azocorantes Alaranjado Reativo 16 (A), Preto Reativo 5 (P) e Vermelho Reativo 198 (V).

Parâmetros / C	A	P	V
massa molar / g mol ⁻¹	617,54	991,82	968,21
fórmula molecular	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	C ₂₇ H ₁₈ ClN ₇ Na ₄ O ₁₅ S ₅
C. I. N.	17757	20505	18221
C.A.S	12225-83-1	17095-24-8	145017-98-7
ε / L mol ⁻¹ cm ⁻¹	12855,56	21224,84	15547,27
λ (máx) / nm	252/296/386/494	309/390/598	287/373/520

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes; C. I. N. = Colour Index number (número de índice de cores); C.A.S. = Chemical Abstract Service (serviço referencial químico); nome = nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, em português União Internacional de Química Pura e Aplicada); ε = coeficiente de absorvidade molar; λ (máx) = comprimento de onda dos máximos de absorção.

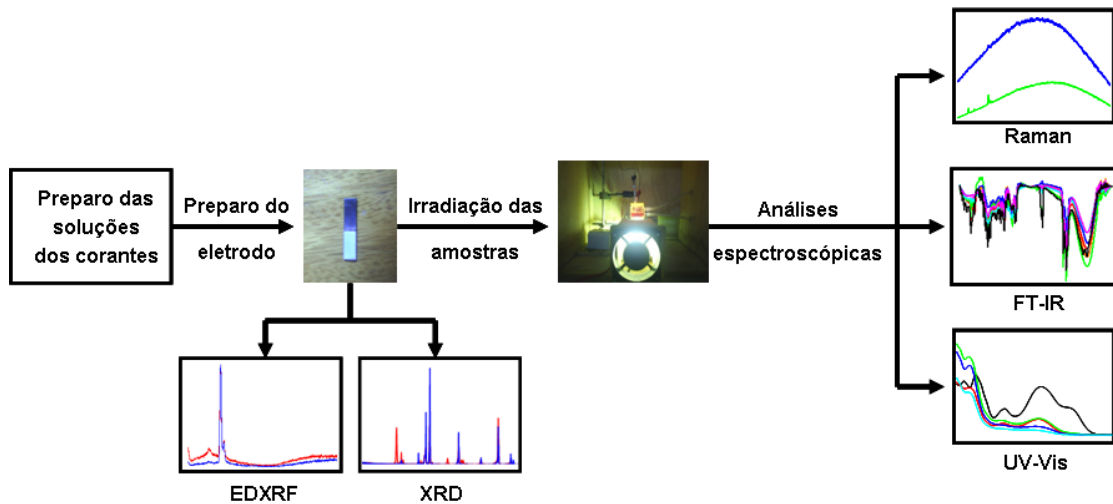
3.2 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos: agitador magnético com aquecimento (Nova técnica, NT-103); espectrofotômetro UV-Vis (GenesysTM 2, acoplado ao microcomputador com sistema de aquisição e tratamento de dados); liofilizador (L202 Liobras); espectrofotômetro FT-IR (Schimadzu, resolução de 4 cm⁻¹); microscópio Raman (Renishaw RM2000, resolução de 4 cm⁻¹); balança analítica (AND-HR-200); MUFLA (Quimis, 318-21); banho termostático (com refrigeração da Microquímica modelo MQBTC99-20); termopar (Sensym, TC-100); multímetro (Icel, MA-400); pH metro (Tecnal, pH meter Tec-2); pastilhador; purificador de água (Elga, USF MAXIMA), estufa de Esterilização e Secagem (Fanem, RETILINEA), difratômetro de raios-X (Shimadzu – 6000), sistema portátil de fluorescência de raios-X (detector de raios-X Si-PIN com sistema eletrônico padrão para aquisição de dados), fonte de tensão.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 2 se encontra um esquema ilustrativo dos procedimentos realizados no presente estudo.

Figura 2 – Esquema geral para o procedimento experimental.



Fonte: elaborada pelo autor (2012)

3.3.1 Preparação das Placas de Ti

As placas de Ti foram inicialmente polidas utilizando-se palha de aço em água. Em seguida, foram deixadas em béquer contendo acetona e as mesmas foram sonicadas no banho de ultrassom por 15 min (para limpeza). Posteriormente, foram secas em estufa aquecida a 100 °C, por 5 min, sendo pesadas em balança analítica após atingirem a temperatura ambiente.

3.3.2 Preparação do Filme Particulado de TiO₂ sobre Ti

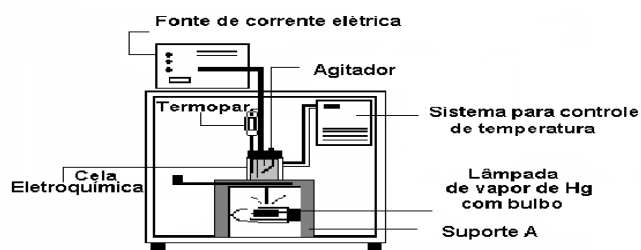
A emulsão de TiO₂ foi sintetizada utilizando o método descrito por Hoffman *et al.* (1995). Para tal, uma solução com razão de 0.39 mL NH₄OH: 0.34 mL H₂O₂: 10 mL H₂O: 0.70 g TiO₂ foi dispersa em béquer de 25 mL, sendo aquecida a 50 °C sob agitação magnética por 2 h. Após este período, foi observada a formação de um gel viscoso de coloração levemente amarelada. Para aumentar a fluidez do gel, 3 gotas de Triton X-100 e 7

gotas de acetilacetona foram adicionados a solução, conforme descrito por Nazeeruddin *et al.* (1993). Feito isto, o gel foi cuidadosamente aplicado sobre as placas de Ti com o auxílio de bastão de vidro, sendo depositada em uma única camada sobre uma área de 1.2 cm². Os filmes com depósito de TiO₂ foram secos a 100 °C por 10 min e, posteriormente, calcinados a 500 °C por 2 h. Após este processo, deixou-se que os filmes alcançassem a temperatura ambiente e, então, a massa do compósito de TiO₂ depositado foi obtida. Por meio da relação volume/área do filme, analogamente ao relatado por Lipp e Pletcher (1997), foi estimada a espessura dos filmes de Ti/TiO₂.

3.3.3 Reator Fotoeletrocatalítico

O sistema utilizado neste trabalho foi descrito, em detalhes, previamente em De Santana *et al.* (2007), sendo constituído por cela eletroquímica, com capacidade de 50 mL, envolta por uma camisa vidro com uma janela de quartzo (espessura de 1,0 mm) refrigerada por circulação de água proveniente de banho termostático; luz ultravioleta proveniente de lâmpada de vapor de Hg com bulbo (General Electric; 125 W) e fonte de tensão. O reator contendo 30 mL de solução da amostra, agitada por meio de agitador mecânico, teve sua temperatura monitorada por um termopar equipado com leitor digital. A fotoeletrocatalise foi realizada em uma cela com um único compartimento, onde foram dispostos adequadamente o eletrodo de trabalho (Ti/TiO₂) e o eletrodo auxiliar (placa de Ti), previamente preparados conforme seções 3.3.1 e 3.3.2, sendo que cada experimento foi realizado em duplicata. Após cada período de irradiação, indicados nas Tabelas 2, 3, 5, 7, 8, 11, 13, 14, 15, o processo foi interrompido e as amostras foram congeladas em recipientes adequados e, posteriormente, liofilizadas para as análises de Raman e/ou FTIR. As soluções eletrolíticas utilizadas foram preparadas em KCl 0,1 ou 0,2 mol L⁻¹.

Figura 3 – Esquema do reator para os experimentos fotoeletrocatalíticos



3.3.4 Parâmetros Experimentais Fotoeletrocatalíticos

Os experimentos foram realizados visando observar os efeitos da alteração dos parâmetros fotoeletrocatalíticos (velocidade de agitação da solução, concentração do corante em mistura, concentração do eletrólito de suporte (KCl), efeito da adição do oxidante KClO_3) na descoloração/degradação dos azocorantes utilizados, os quais estão indicados, sumariamente, no Quadro 1.

Quadro 1 – Esquematisação dos experimentos fotoeletrocatalíticos realizados.

Ensaio	Amostra	[A] mg mL^{-1}	[P] mg mL^{-1}	[V] mg mL^{-1}	Vel. agitação rpm	[KCl] mol L^{-1}	[KClO ₃] mol L^{-1}
1	Individua l	0,10	—	—	3500	0,10	—
2	Individua l	—	0,10	—	3500	0,10	—
3	Individua l	—	—	0,10	3500	0,10	—
4	Mistura	0,10	0,10	0,10	3500	0,10	—
5	Mistura	0,15	0,15	0,10	7800	0,10	—
6	Mistura	0,20	0,20	0,10	7800	0,10	—
7	Mistura	0,20	0,20	0,20	7800	0,10	—
8	Mistura	0,20	0,20	0,20	7800	0,20	—
9	Mistura	0,20	0,20	0,20	7800	0,10	0,001
10	Mistura	0,20	0,20	0,20	7800	0,10	0,01
11	Mistura	0,20	0,20	0,20	7800	0,10	0,1

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: [] = concentração da espécie; A, P e V = azocorantes alaranjado, preto e vermelho, respectivamente; vel. agitação = velocidade de agitação da solução; rpm = rotações por minuto.

3.3.5 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os espectros UV-Vis foram monitorados espectrofotometricamente (GenesysTM 2) e as alterações nas absorções da mistura dos corantes foram determinadas utilizando funções Gaussianas sendo que, cada espectro, foi obtido a partir de alíquotas de 2 mL retiradas nos tempos estabelecidos, indicados nas Tabelas 2, 3, 5, 7, 8, 11, 13, 14, 15, e

devolvidas imediatamente ao reator (MACK; STILLMAN, 2001). As curvas de calibração foram preparadas para uma grande variação na concentração de $(10^{-4} - 0,2)$ mg mL⁻¹, utilizando soluções com concentração constante de KCl 0,1 ou 0,2 mol L⁻¹, em duplicata, para pH = 3,35. Os fatores de correlação (R^2) das curvas de calibração foram superiores a $0,9980 \pm 0,001$.

3.3.6 Espectroscopia de Espalhamentos Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos a partir das amostras sólidas liofilizadas usando o espectrógrafo micro-Raman Renishaw in-Via (radiação do laser = 785 nm).

3.3.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos a partir das amostras sólidas liofilizadas, prensadas em pastilhas de KBr, usando o espectrômetro Shimadzu FTIR 8300.

3.3.8 Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDRFX)

O sistema de fluorescência de raios-X consistiu em detector de raios-X Si-PIN (FWHM 221 eV para linha 5,9 keV do Mn, janela de 25 μ m de Be) (Amptek Inc.), acoplado a um sistema padrão de aquisição de dados. Como detector foi utilizado um colimador de Ag com feixe de 3 mm de diâmetro. Para excitação, foi empregado um mini tubo de raios-X (Moxtek Inc.) com filtro de Ag de 50 μ m de espessura. As medidas do eletrodo de Ti/TiO₂ e do TiO₂ foram realizadas com o sistema operando a 28 kV, 10 μ A e tempo de aquisição de 500 s (APPOLONI *et al.*, 2007).

3.3.9 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X do eletrodo de Ti/TiO₂ foram conduzidas em um difratômetro convencional (Shimadzu 6000), operando na geometria convencional θ - 2θ . A radiação utilizada foi a K α do Cu ($\lambda = 0,1518$ nm).

3.3.10 Análise Estatística

As comparações entre as médias foram obtidas utilizando os testes de t-Student, ANOVA e Student-Newman-Keuls (SNK), com nível de significância de $p < 0.05$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

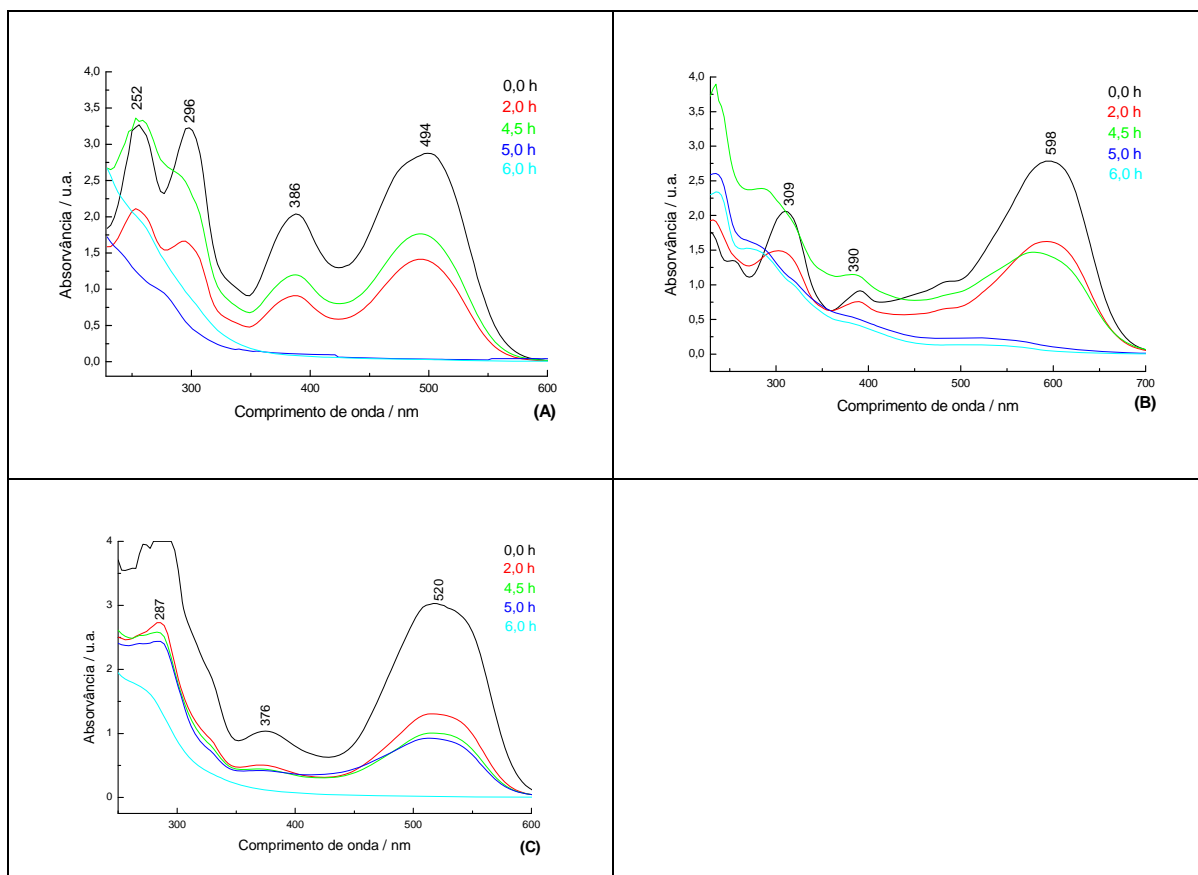
4.1 ESTUDO DO PROCESSO FOTOELECTROCATALÍTICO APLICADO ÀS SOLUÇÕES DOS AZOCORANTES ALARANJADO, PRETO E VERMELHO NA CONCENTRAÇÃO DE 0,1 MG ML⁻¹ EM KCL 0,1 MOL L⁻¹

4.1.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise

No Gráfico 1, são apresentados os espectros UV-Vis dos azocorantes Alaranjado (A), Preto (B) e Vermelho (C) irradiados separadamente sobre o eletrodo de Ti/TiO₂ em função do tempo (Ensaio 1, 2 e 3). Estes resultados foram obtidos utilizando as mesmas condições dos experimentos anteriores (CERVANTES; ZAIA; DE SANTANA, 2009) em que foi otimizado o processo de fotoeletrocatalise para o sistema Ti/ TiO₂/KCl 0,1 mol L⁻¹, alterando apenas a concentração inicial dos azocorantes de 0,01 mg mL⁻¹ para 0,1 mg mL⁻¹.

Para o espectro do corante Alaranjado (Gráfico 1 A) foi observado que, antes da fotodegradação, o corante apresentou máximos de absorção em 252, 296, 386 nm, além de outra banda na região de 494 nm, característica do grupo azo conjugado à parte cromófora do azocorante por transferência de carga (SAKTHIVEL *et al.*, 2002). Após o processo de fotoeletrocatalise, foi observado um completo desaparecimento das bandas em 296, 386 e 494 nm e, ainda, a presença de um pequeno ombro em torno de 252 nm. Para os outros azocorantes antes da fotodegradação, os espectros UV-Vis apresentaram máximos de absorção em 309, 390 e 598 nm para o Preto (Gráfico 1 B) e em 287, 376, 520 nm para o Vermelho (Gráfico 1 C). Após o processo, os espectros das soluções fotodegradadas apresentaram um completo desaparecimento das bandas acima citadas e a presença de ombros em 287 e 290 nm. Sendo assim, pode-se inferir que os azocorantes aqui utilizados também devem sofrer não só o processo de descoloração, mas também o de degradação, podendo formar compostos intermediários.

Gráfico 1 – Espectros de absorção UV-Vis da solução dos corantes Alaranjado Reativo 16 (A), Preto Reativo 5 (B) e Vermelho Reativo 198 (C) após 0 h, 2 h, 4,5 h, 5 h e 6 h da irradiação, sendo a concentração inicial de cada corante $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Foi mantida a t em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V e pH de 3,35.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

A partir dos espectros demonstrados no Gráfico 1, foi construída a Tabela 2, em que foram apresentadas as porcentagens de descoloração, considerando as bandas características de cada azocorante, irradiados separadamente sobre o eletrodo de Ti/TiO₂. Foi possível observar também a descoloração dos azocorantes em função do tempo de irradiação no sistema, podendo-se evidenciar um comportamento similar entre os azocorantes A e P que difere daquele observado para o azocorante V, dando indícios de maior persistência do mesmo nas condições aplicadas.

Conforme a teoria de fotocatalise (BIZANI *et al.*, 2006), a irradiação sobre a superfície do TiO₂ deve formar quantidades significativas de radical hidroxila, responsável pelo ataque oxidativo sobre o corante. Desta forma, os resultados demonstram que, para as condições de estudo, a concentração requerida do radical hidroxila para descolorir

significativamente os azocorantes foi alcançada entre 4,5 h e 5,0 h para os azocorantes A e P e entre 5,0 e 6,0 h para o azocorante V.

Tabela 2 – Porcentagem de descoloração das soluções dos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$, com potencial de 5 V (Ensaio 1, 2 e 3).

C	λ (nm)	D ² (%)	D ^{4,5} (%)	D ⁵ (%)	D ⁶ (%)
A	494	$37,58 \pm 0,11$	$50,78 \pm 0,36$	$100,00 \pm 0,00$	$100,00 \pm 0,00$
P	598	$41,54 \pm 0,37$	$49,67 \pm 0,86$	$92,25 \pm 0,35$	$95,80 \pm 0,61$
V	520	$57,31 \pm 0,32$	$66,42 \pm 0,38$	$69,70 \pm 0,35$	$100,00 \pm 0,00$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = alaranjado, P = preto e V = vermelho); Dⁱ (%) = percentual de descoloração; t (tempo de descoloração) = 2,0 h, 4,5 h, 5,0 h e 6,0 h; λ = máximo de absorção; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = $2,20 \pm 0,10 \text{ mg}$; espessura do filme = $4,82 \pm 0,18 \text{ }\mu\text{m}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

A fim de comparar o comportamento da descoloração dos azocorantes em função do tempo, em mistura (Ensaio 4) e individualmente (Ensaio 1, 2 e 3), aplicou-se as mesmas condições experimentais indicadas na Tabela 2 na descoloração de uma mistura dos três azocorantes, preparados de tal maneira a obter soluções com concentrações finais de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, com quantidades equivalentes dos azocorantes Alaranjado (A), Preto (P) e Vermelho (V). Na Tabela 3 e no Gráfico 2, são apresentados os resultados obtidos para a mistura dos corantes A, P e V na concentração inicial de $0,10 \text{ mg mL}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35. Para a medida das porcentagens de descoloração de cada corante constituinte da mistura, foi necessário o tratamento dos espectros (Gráfico 3) pelo método das gaussianas.

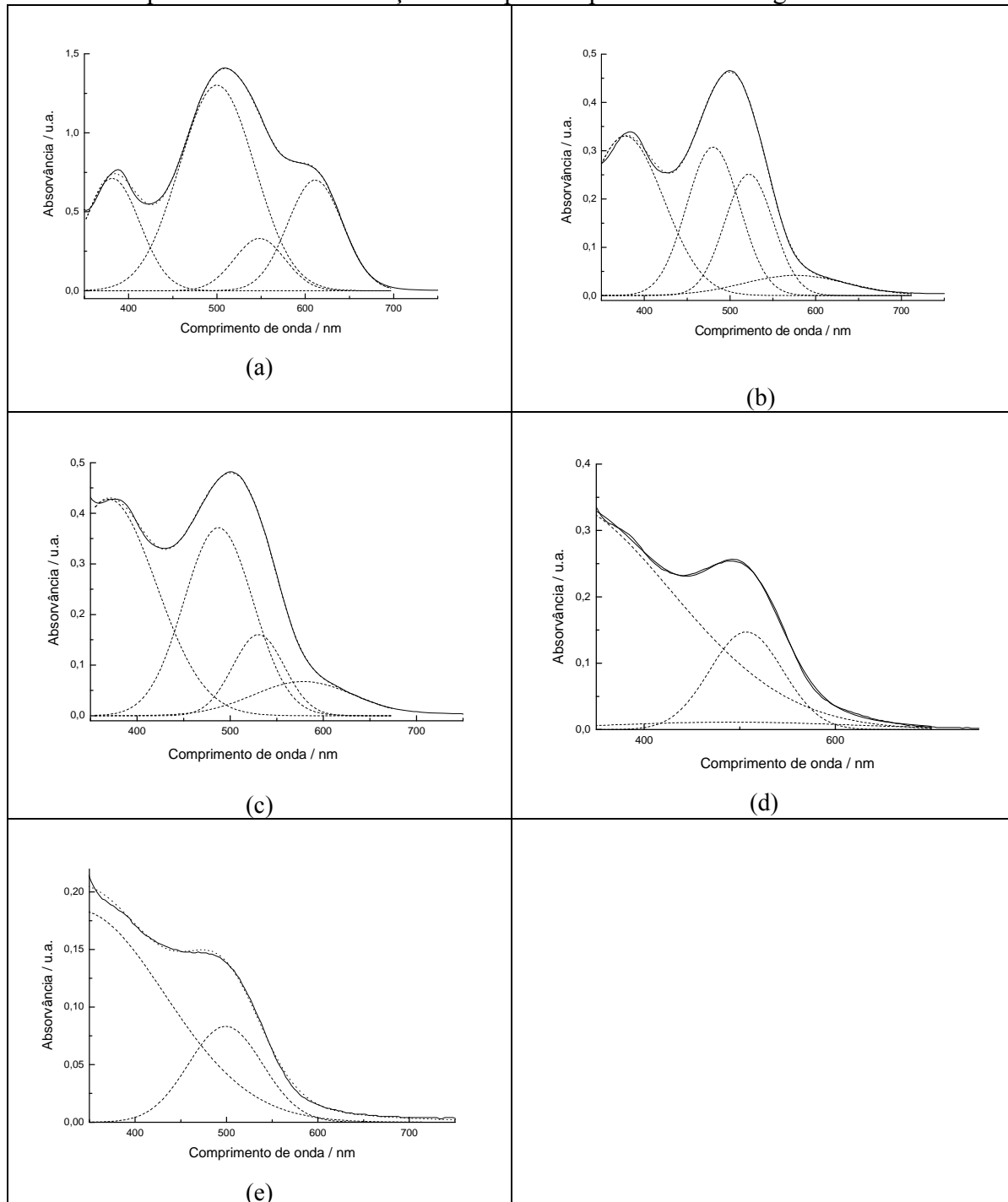
Tabela 3 - Porcentagem de descoloração dos corantes na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$, com potencial de 5 V (Ensaio 4).

C	λ (nm)	D ² (%)	D ^{4,5} (%)	D ⁵ (%)	D ⁶ (%)
A	482	$76,58 \pm 0,13$	$71,75 \pm 0,18$	$90,50 \pm 0,60$	$93,61 \pm 1,19$
P	582	$93,15 \pm 0,60$	$90,48 \pm 0,16$	$98,64 \pm 0,31$	$100,00 \pm 0,00$
V	522	$22,62 \pm 1,29$	$51,82 \pm 1,63$	$56,70 \pm 0,97$	$100,00 \pm 0,00$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = alaranjado, P = preto e V = vermelho); Dⁱ (%) = percentual de descoloração; t (tempo de descoloração) = 2,0 h, 4,5 h, 5,0 h e 6,0 h; λ = máximo de absorção; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = $2,36 \pm 0,15 \text{ mg}$; espessura do filme = $5,18 \pm 0,28 \text{ }\mu\text{m}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

Gráfico 2 – Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) após (a) 0,0 h, (b) 2,0 h, (c) 4,5 h, (d) 5,0 h e (e) 6,0 h da irradiação. Foi mantida a temperatura em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V e pH de 3,35. Nos espectros são apresentadas as bandas características de cada corante, após o processo de deconvolução dos espectros pelo método das gaussianas.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

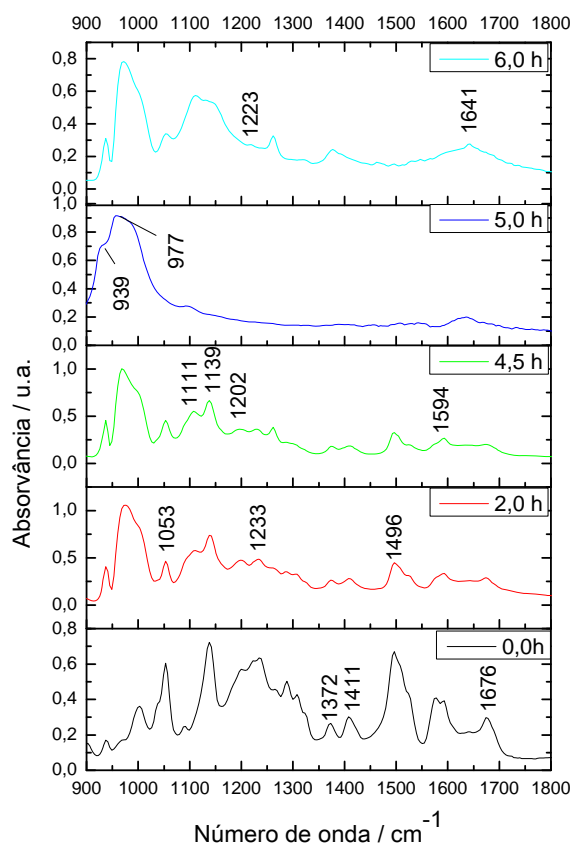
Como observado na Tabela 3 e no Gráfico 2, ocorreu uma seletividade nos resultados, pois as porcentagens de descoloração para estes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) do observado para o processo quando realizado com os corantes isolados, como

apresentado na Tabela 2. Ocorreu um aumento na porcentagem de descoloração dos corantes A e P para os tempos de reação de 2,0 e 4,5 h e uma diminuição na descoloração do corante V nos tempos de irradiação de 2,0, 4,5 e 5,0 h.

4.1.2 Espectros de Absorção FTIR Antes e Após a Degradação Fotocatalítica

Nos Gráficos 3, 4 e 5 são apresentados os espectros FTIR das amostras sólidas liofilizadas dos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho, respectivamente, em diferentes tempos de irradiação.

Gráfico 3 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas do azocorante Alaranjado após o processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 1).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

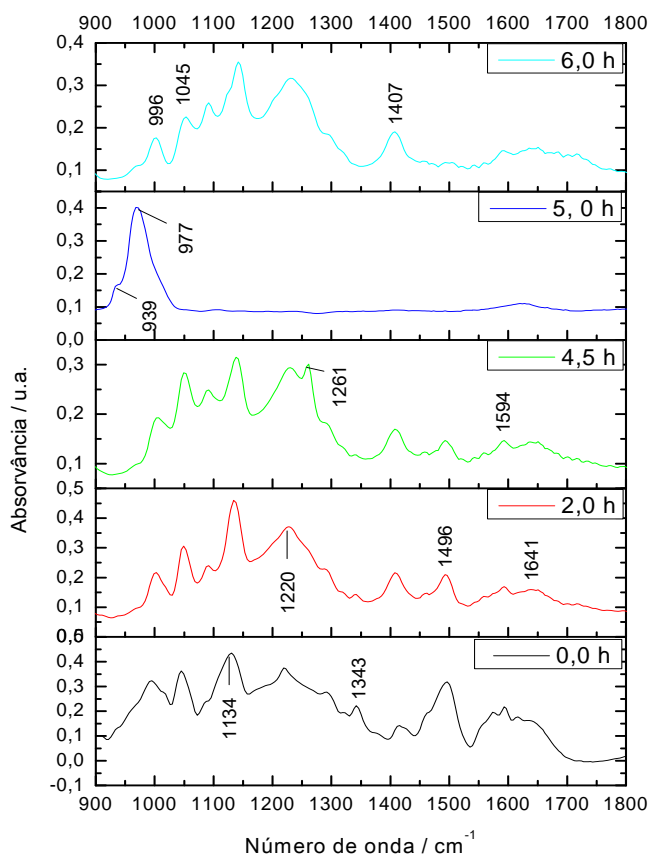
Nos espectros infravermelhos (Gráfico 3), foram observadas bandas intensas em 939 e 977 cm^{-1} , características de estiramento (ν) do grupo ClO_3^- (DE SANTANA *et al.*, 2007), intensificadas a partir de duas horas de irradiação, mas decaindo de intensidade entre 4,5 e 6,0 h. Por outro lado, as bandas em 1053, 1139, 1223, 1411, 1496/1594 cm^{-1} têm sua

máxima absorvância antes da irradiação, diminuindo sua intensidade com a evolução do processo fotoeletrocatalítico.

No intervalo de 4,5 a 6,0 h de irradiação, foi observada a diminuição de intensidade das bandas em 1053, 1139 e 1202 cm^{-1} , características de acoplamentos de deformações angulares fora do plano (β) da ligação C–H do grupo fenila, $\beta(\text{C–H})$, + estiramento simétrico (ν_s) do grupo SO_3^- , ($\nu_s(\text{SO}_3^-)$); acoplamento do estiramento (ν) da ligação C–N, $\nu(\text{C–N})$, + $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ e acoplamento do estiramento (ν) da ligação C–N, $\nu(\text{C–N})$, + estiramento assimétrico (ν_{as}) do grupo SO_3^- , ($\nu_{as} \text{SO}_3^-$), respectivamente. Por outro lado, neste mesmo intervalo, ocorreu o desaparecimento das bandas em 1223, 1411, 1497/1594 cm^{-1} , atribuído ao $\nu(\text{C–N=N–C})$, $\nu(\text{N=N})$ e aos $\nu(\text{C=C})$ do anel fenílico, respectivamente, da estrutura do azocorante Alaranjado.

O aparecimento da frequências centradas em 1641/1372 e 1261 cm^{-1} após 6,0 h de irradiação, possivelmente atribuído aos $\nu(\text{C=C})$ e $\beta(\text{C–H})$ do anel naftalênico, respectivamente, indicam a presença de fragmentos persistentes deste composto e, é provável, que outros grupos presentes tenham sido mineralizados a NH_4^+ , NO_2^- , CO_2 (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005).

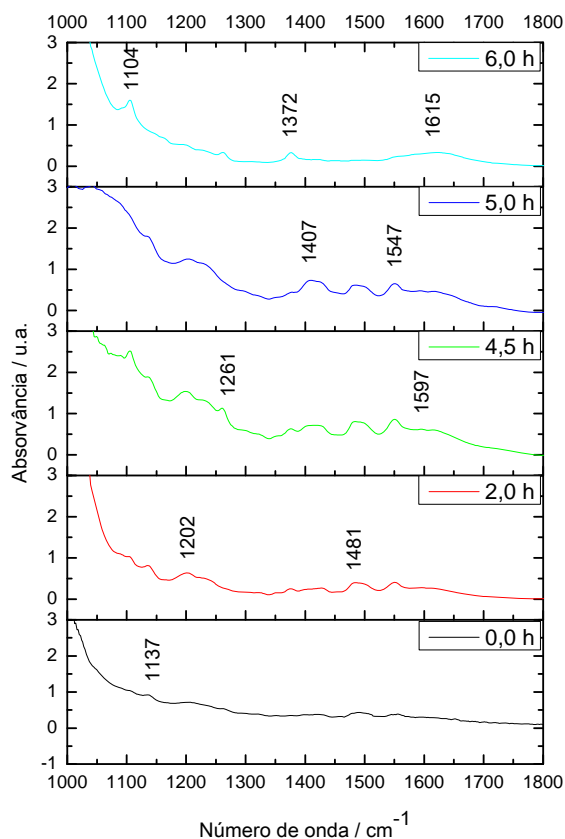
Gráfico 4 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas do azocorante Preto após o processo fotoeletrocatalítico, em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 2).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

No Gráfico 4, podem ser destacadas bandas intensas em 1594/1496, 1220, 1343 e 1134, correspondentes à $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C})$ do anel fenílico, $\nu(\text{SO}_3^-)$, $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu_s(\text{SO}_3^-)$, respectivamente, das soluções do azocorante Preto liofilizado após serem irradiadas em diferentes tempos. O aparecimento de bandas com alta intensidade em 1407, 1343, 1641 e 1261 cm^{-1} após 2,0 h de irradiação, atribuídos aos $\nu(\text{N}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ de grupo fenólico e $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\beta(\text{C}-\text{H})$ do anel naftalênico, respectivamente, foram características deste corante e indicaram a presença de fragmentos deste composto em um intervalo de tempo inferior ao de descoloração do azocorante Alaranjado (COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010). Além disso, foram observadas uma banda intensa em 977 cm^{-1} e um ombro em 939 cm^{-1} , características do ClO_3^- , (DE SANTANA *et al.*, 2007) após 5,0 h de irradiação, não sendo observada nos outros espectros do Gráfico 4.

Gráfico 5 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas do azocorante Vermelho após o processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 3).

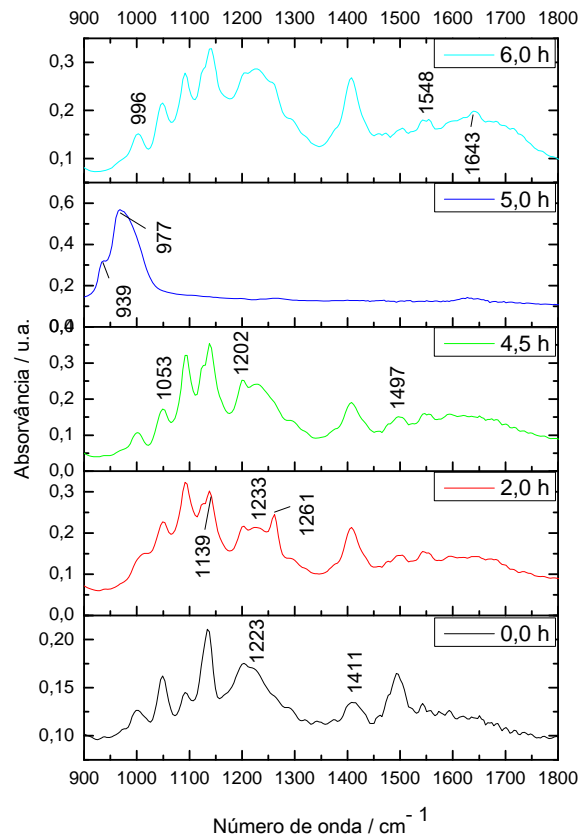


Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Nos espectros do Gráfico 5 destacam-se as frequências centradas em 1104, 1137, 1202, 1261, 1372, 1407, 1481, 1547, 1597 e 1615 cm^{-1} . As bandas em 1137 e 1202 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, a vibrações simétricas (ν_s) e assimétricas (ν_{as}) dos grupos SO_3^- na molécula do corante acoplada a estiramentos $\nu(\text{C-N})$, enquanto que aquelas observadas em 1407, 1372, 1547 e 1615 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento assimétrico (ν_s) da ligação *azo* (N=N), $\nu(\text{C=C})$ do anel naftalênico, acoplamentos entre o $\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H})$ do anel fenílico e entre o $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ do anel naftalênico, respectivamente. As frequências observadas em 1261 e 1104 cm^{-1} correspondem a $\beta(\text{C-H})$ do anel naftalênico e fenílico, respectivamente, enquanto que aquelas observadas em 1481/1597 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C=C})$ do anel fenílico, indicando a presença de fragmentos persistentes destes compostos (COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008). Vale ressaltar ainda que, entre o período de 2,0-5,0 h, houve um aumento significativo na intensidade das bandas anteriormente relatadas, seguido de um rápido decréscimo entre 5,0-6,0 h, indicando que, neste intervalo, ocorre uma acentuada

descoloração/degradação do corante vermelho, corroborando os dados observados na Tabela 2.

Gráfico 6 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura dos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho após o processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 4).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

No Gráfico 6, é apresentado os espectros FTIR obtidos das soluções liofilizadas da mistura dos azocorantes A, P e V após 0,0, 2,0 4,5, 5,0 e 6,0 h de irradiação. Nos espectros destacam-se as altas intensidades das bandas em 970/939 cm^{-1} características do ClO_3^- (DE SANTANA *et al.*, 2007), presentes apenas após 5,0 h de irradiação. Além delas, foram observadas após 6,0 h de irradiação, frequências centradas em 1053/1233, 996 e 1547 cm^{-1} , características dos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho, respectivamente, e frequências em 1223/1497/1643, 1261, 1202 e 1411/1139 cm^{-1} características dos azocorantes Preto/Alaranjado, Preto/Vermelho, Alaranjado/Vermelho e Preto/Vermelho/Alaranjado. Isto indica que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, nestas condições persistem resíduos dos corantes em solução. Desta maneira, da mesma forma que no processo aplicado aos corantes separadamente em solução, foi observada a degradação parcial dos mesmos em

mistura, corroborados pela presença das bandas em 1139/1202, 1497, 1261, 1643 e 1411 cm^{-1} atribuídos à: $\nu(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$; $\nu(\text{C=C})$ do anel fenílico; $\beta(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C=C})$ do anel naftalênico e $\nu(\text{N=N})$ referente ao grupo *azo* (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008).

Na Tabela 4, encontra-se um resumo das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos de 3 a 6, com suas respectivas atribuições.

Tabela 4 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos de 3 a 6 (Ensaio 1, 2, 3 e 4, respectivamente) antes e após o processo fotoeletrocatalítico com suas respectivas atribuições.

A		P		V		M		Atribuição
Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	
—	939	—	939	—	939	—	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	—	977	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
1053	1053	—	—	—	—	1053	1053	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
—	—	—	—	—	1104	—	—	$\beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1139	1139	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
1202	1202	—	—	1202	1202	1202	1202	$\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
1223	1223	1223	1223	—	—	1223	1223	$\nu(\text{C-N=N-C})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	$\beta(\text{C-H})$
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1411	1411	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1497	1497	$\nu(\text{C=C})$
—	—	—	—	1547	1547	1548	1548	$\nu(\text{C=C})$
1594	1594	1594	1594	1597	1597	—	—	$\nu(\text{C=C})$
—	—	—	—	—	1615	—	—	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{N-H})$
1641	1641	1641	1641	—	—	—	1643	$\nu(\text{C=C})$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

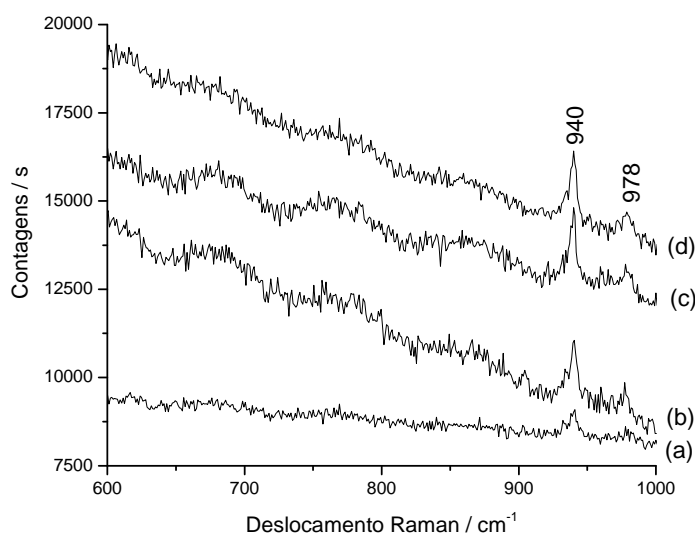
Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico.

4.1.3 Espectros de espalhamento Raman após a degradação fotocatalítica

Uma hipótese que justifique o comportamento seletivo de degradação dos corantes, apresentado na Tabela 3, sugere que a rápida descoloração dos corantes alaranjado e preto seja facilitada pela formação de espécies intermediárias, favorecendo a descoloração do corante vermelho na etapa posterior do processo. Na tentativa de se avaliar a formação destas espécies intermediárias nos experimentos referentes às Tabelas 2 e 3, foram obtidos os espectros Raman destas soluções irradiadas, após liofilização.

No Gráfico 7, são apresentados os espectros Raman obtidos das amostras sólidas liofilizadas dos corantes e da mistura dos corantes submetidos ao processo fotoeletrocatalítico no tempo de irradiação de 5,0 h. As bandas observadas em 940 e 978 cm^{-1} , presentes em todas as amostras, são características do ClO_3^- (DE SANTANA *et al.*, 2007). Estas também foram verificadas pelos espectros FTIR (Gráfico 7). Como relatado anteriormente, constatou-se que esta espécie ocorre a partir de duas horas de irradiação das amostras, decaindo durante o período de 5,0 e 6,0 h. Estes resultados demonstraram que, provavelmente, não houve a formação de grande quantidade de espécies intermediárias que justifiquem a hipótese levantada anteriormente.

Gráfico 7 – Espectros Raman das amostras sólidas obtidas após liofilização dos azocorantes (a) Preto, (b) Vermelho, (c) Mistura e (d) Alaranjado submetidos ao processo fotoeletrocatalítico nos tempos de irradiação de 5,0 h, referentes aos dados obtidos na Tabela 2 e 3 (Ensaio 1, 2, 3 e 4). Radiação do laser = 785 nm.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

4.2 EFEITO DO AUMENTO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO NO PROCESSO FOTOELETROCATALÍTICO (ENSAIO 5)

4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise

Outro ponto a ser considerado é o fato de que a fotocatalise ocorre através da adsorção das espécies na superfície do catalisador. Desta maneira, a dinâmica de reação sobre a superfície deve ser controlada para garantir a eficiência do processo. Nas condições estudadas, a velocidade de agitação deve ter sido insuficiente, impossibilitando a presença contínua das espécies sob a superfície, favorecendo o comportamento de descoloração dos corantes A e P.

Considerando-se o comportamento observado anteriormente (Tabela 3), foram verificados alguns parâmetros experimentais significativos para a eficiência do processo de descoloração da mistura de corantes. Mantendo as condições dos experimentos anteriores, foram variados a velocidade de agitação da solução de 3500 rpm para 7800 rpm e as concentrações dos azocorantes Alaranjado e Preto de 0,10 para 0,15 mg mL⁻¹, mantendo as condições dos experimentos anteriores. Foi fixada a concentração do Vermelho em 0,10 mg mL⁻¹, devido a ser este o corante mais resistente à descoloração, conforme os resultados obtidos nos Ensaio de 1-4.

Na Tabela 5, são apresentados os resultados obtidos para a mistura dos corantes A e P na concentração inicial de 0,15 mg mL⁻¹ e V na concentração inicial de 0,10 mg mL⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ no pH 3,35. Para a medida das porcentagens de descoloração de cada corante constituinte da mistura, foi necessário o tratamento dos espectros (não apresentados) pelo método das gaussianas. Na Tabela 5, pode ser verificado que ocorreu uma diminuição brusca no tempo de descoloração total em relação ao observado anteriormente na Tabela 3. O tempo necessário para descolorir os corantes Alaranjado e Vermelho passou de 5,0 e 6,0 h para 20 min, respectivamente, enquanto ocorreu uma descoloração total do corante preto após 5 min de irradiação, mesmo em uma maior concentração em solução.

Tabela 5 – Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,15 mg mL⁻¹), Preto (0,15 mg mL⁻¹) e Vermelho (0,10 mg mL⁻¹) na mistura em KCl 0,1 mol L⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 5).

C	λ (nm)	D ⁵ (%)	D ¹⁰ (%)	D ²⁰ (%)
A	482	85,80±1,55	86,96±0,68	100,00±0,0
P	582	100,00±0,00	100,00±0,00	100,00±0,00
V	522	61,35±0,71	68,69±0,22	100,00±0,00

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

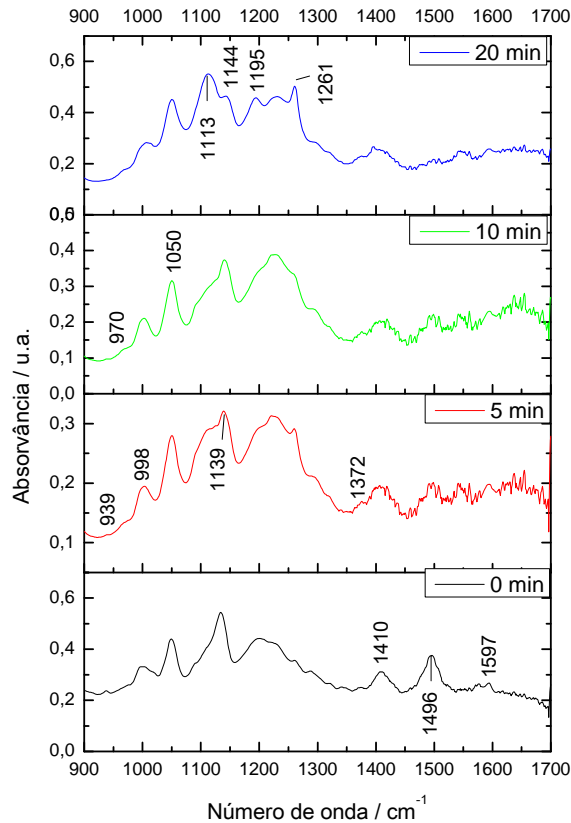
Obs: C = corantes remazóis (A = alaranjado, P = preto e V = vermelho); D^t = porcentual de descoloração; λ = máximo de absorção; t (tempo de descoloração) = 5, 10 e 20 min; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = 2,25±0,13 mg; espessura do filme = 4,88±0,37 μ m. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

4.2.2 Espectros de absorção FTIR antes e após a degradação fotocatalítica

No Gráfico 8, são apresentados os espectros FTIR referentes à mistura dos azocorantes em solução (Tabela 5). Neles são observados bandas em 1232/1050 e 998 cm⁻¹ referentes aos azocorantes Alaranjado e Preto, respectivamente, além de frequências centradas em 1139/1496, 1261 e 1410/1597 cm⁻¹ referentes aos azocorantes Alaranjado/Preto, Vermelho/Preto, Alaranjado/Vermelho/Preto, respectivamente. As bandas em 1496/1597 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao ν (C=C) do anel fenílico, enquanto que aquelas em 1261 e 1372 cm⁻¹ referem-se à β (C-H) e ao ν (C=C) do anel naftalênico, respectivamente. Já as bandas em 1139 e 1410 cm⁻¹ estão relacionadas com o ν (SO₃⁻) + ν (C-N) e ν (N=N), respectivamente. As presenças destas bandas indicam que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, persistem resíduos dos corantes em solução (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008).

Além destas bandas, ocorre o aparecimento de frequências centradas em 1113, 1144 e 1195 cm⁻¹, após 20 min de irradiação das amostras, o que não se encontra nos espectros do Gráfico 6. Estas frequências, provavelmente, estão associadas às vibrações de íons SO₄²⁻, NO₃⁻ e/ou CO₃²⁻ (BRADU *et al.*, 2010), mostrando que, neste caso, não houve apenas processo de descoloração, mas também, de mineralização dos compostos. Vale ressaltar também que, neste mesmo intervalo de tempo foi observado, com maior intensidade, a banda em 939 cm⁻¹ e o ombro em 970 cm⁻¹ ambos característicos do grupo ClO₃⁻ (DE SANTANA *et al.*, 2007), demonstrando que sua maior concentração encontra-se neste período.

Gráfico 8 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de corantes demonstrando a evolução processo fotoeletrocatalítico, em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 5).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Desta forma, os resultados indicam que a velocidade de agitação influencia no tempo, no percentual de descoloração, bem como na degradação dos azocorantes. Assim, foram realizados experimentos visando verificar a eficiência do processo em altas concentrações dos mesmos em solução.

Na Tabela 6, é apresentado um comparativo entre as principais bandas encontradas no Gráfico 10 e aquelas encontradas nos Gráficos 4, 5 e 6 referente aos azocorantes Alaranjado Preto e Vermelho, respectivamente, com suas devidas atribuições.

Tabela 6 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 8 antes e após o processo fotoeletrocatalítico, com suas respectivas atribuições.

A		P		V		M		Atribuição
Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	antes	Após	
—	939	—	939	—	939	—	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	—	977	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	—	—	—	—	—	—	1113	*
—	—	—	—	—	—	—	1145	*
—	—	—	—	—	—	—	1195	*
1053	1053	—	—	—	—	1050	1050	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1139	1139	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
—	—	—	—	—	—	1232	1232	$\nu(\text{C-N=N-C})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	$\beta(\text{C-H})$
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1410	1410	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1497	—	$\nu(\text{C=C})$
—	—	—	—	1547	1547	1548	1548	$\nu(\text{C=C})$
1594	1594	1594	1594	1597	1597	1597	1597	$\nu(\text{C=C})$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico. *As bandas em 1113, 1145 e 1195 estão relacionadas, possivelmente, às vibrações de minerais, tais como SO_4^{2-} , NO_3^- e CO_3^{2-} , formados na fotoeletrocatalise.

4.3 EFEITO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DOS AZOCORANTES NA MISTURA (ENSAIO 6 E 7)

4.3.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise

Na Tabela 7 e no Gráfico 9 são apresentados os resultados dos experimentos realizados utilizando as mesmas condições descritas anteriormente (Tabela 6), com exceção das concentrações dos azocorantes Alaranjado e Preto terem sido aumentadas de 0,15 para 0,20 mg mL^{-1} , mantendo-se fixa a concentração do azocorante Vermelho em 0,10 mg mL^{-1} , uma vez que este mostrou-se mais persistente à descoloração (Ensaio 6). Para a medida das

porcentagens de descoloração de cada azocorante constituinte da mistura, foi necessário o tratamento dos espectros pelo método das gaussianas.

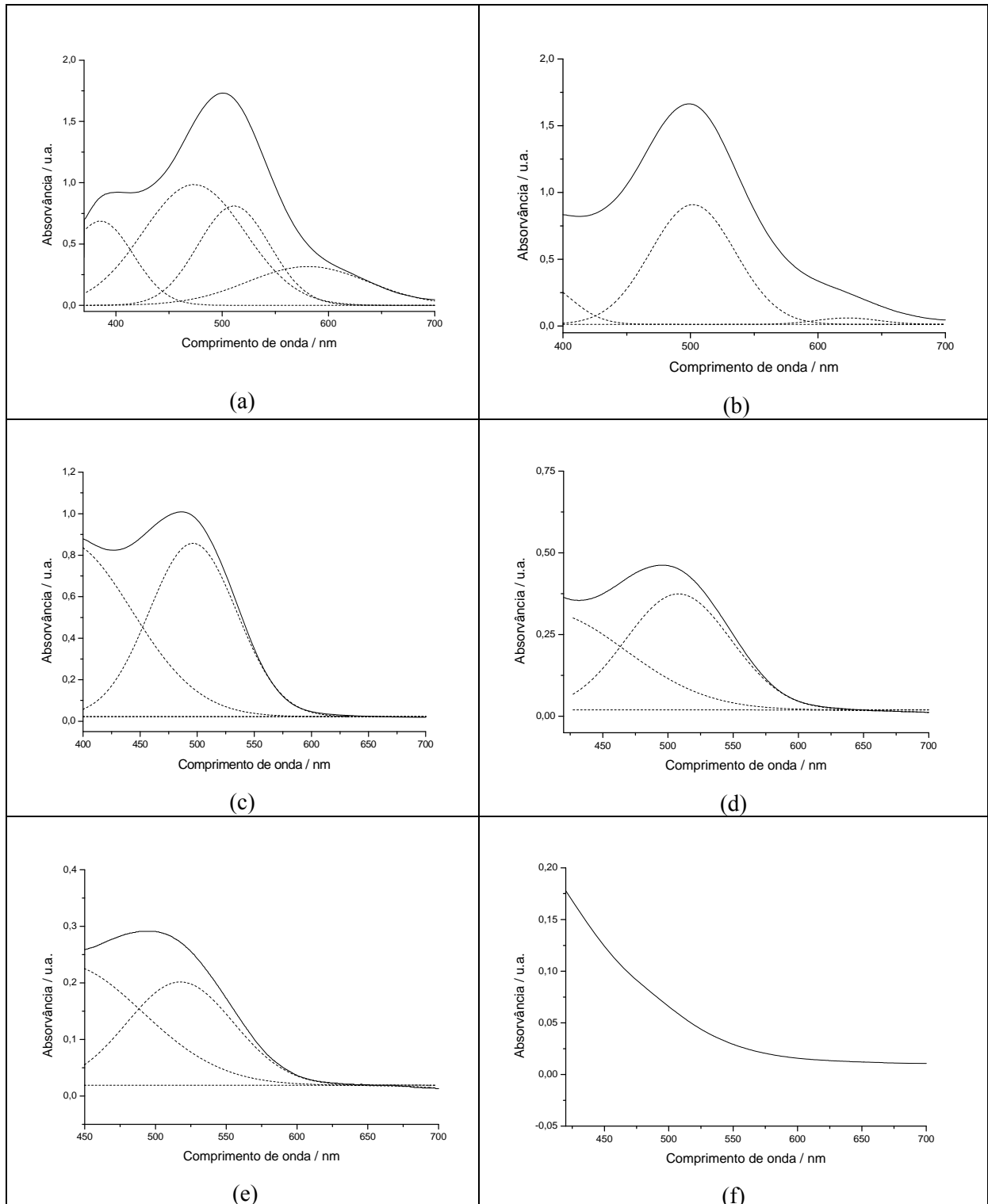
Tabela 7 – Porcentagem de descoloração dos corantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$ com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 6).

C	D ^{0,5} (%)	D ¹ (%)	D ² (%)	D ³ (%)	D ⁴ (%)	D ⁵ (%)
A	10,95±0,67	35,71±0,15	54,29±0,18	85,71±0,60	89,52±0,92	100,00±0,00
P	37,30±1,21	75,39±0,70	100,00±0,00	100,00±0,00	100,00±0,00	100,00±0,00
V	9,80±0,28	100,00±0,00	100,00±0,00	100,00±0,00	100,00±0,00	100,00±0,00

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = alaranjado, P = preto e V = vermelho); D^t = porcentual de descoloração; t (tempo de descoloração) = 0,5 h; 1 h; 2 h; 3 h; 4 h e D⁵ = 5h; máximos de absorção (λ): 482 nm (alaranjado), 582 nm (preto), 522 nm (vermelho); massa do TiO₂ depositado sobre a placa = $2,22 \pm 0,16 \text{ mg}$; espessura do filme = $4,99 \pm 0,27 \text{ }\mu\text{m}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Gráfico 9 – Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,10 \text{ mg mL}^{-1}$) após (a) 0,5 h, (b) 1 h (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h, (f) 5 h de irradiação. Foi mantida a temperatura em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V, no pH de 3,35 e a solução foi agitada à 7800 rpm. Nos espectros são apresentadas as bandas características de cada corante, após o processo de deconvolução dos espectros pelo método das gaussianas (Ensaio 6).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

No período entre 0,0-0,5 h de irradiação, foi verificado um comportamento de descoloração similar entre os azocorantes Alaranjado e Vermelho, com percentual de 10,95 e 9,80 %, respectivamente, enquanto o azocorante preto, no mesmo período, apresentou um percentual aproximadamente três vezes maior (37,30%). Já no período entre 0,5 –1,0 h, foi observado um aumento considerável no percentual de descoloração para todos os corantes: 24,76% para o A; 38,09% para o P e 91,20 para o V %. Este último resultado, para o azocorante Vermelho, foi considerado surpreendente, pois os experimentos anteriores apontavam que o mesmo era mais recalcitrante. Este resultado, provavelmente, decorre do fato de que o azocorante Vermelho encontra-se duas vezes menos concentrado que os outros corantes presentes na mistura, sendo a sua descoloração mais efetiva. No período entre 1,0-2,0 h, foi observado a descoloração total do azocorante Preto e um percentual de descoloração de 18,58% do corante alaranjado. Somente após 5,0 h o corante alaranjado foi totalmente descolorido.

Comparando os dados das Tabelas 5 e 7, nota-se uma sensível diferença dos percentuais de descoloração dos azocorantes estudados em função do tempo. Com o aumento da concentração dos corantes Alaranjado e Preto (de 0,15 para 0,20 mg mL⁻¹) na mistura, foi necessário um tempo maior para atingir a descoloração total da mistura em solução, comprovando-se a importância desta variável nos experimentos fotoeletrocatalíticos.

Com o objetivo de verificar quais dos azocorantes são mais persistentes, ou seja, se a estrutura do corante desempenha ou não algum papel como variável no processo fotoeletrocatalítico, foi realizado um experimento utilizando-se as mesmas concentrações dos corantes em solução (Ensaio 7). Desta forma, foi variada a concentração do azocorante Vermelho de 0,10 para 0,20 mg mL⁻¹ e mantidas as demais condições. Esta concentração dos azocorantes (0,20 mg mL⁻¹) foi utilizada por ser próxima daquela encontrada nos efluentes industriais reais (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Na Tabela 8 e no Gráfico 10 é apresentado o comportamento de descoloração do sistema irradiado nas condições de maior concentração dos azocorantes em solução. Para a medida das porcentagens de descoloração de cada azocorante constituinte da mistura, foi necessário o tratamento dos espectros pelo método das gaussianas.

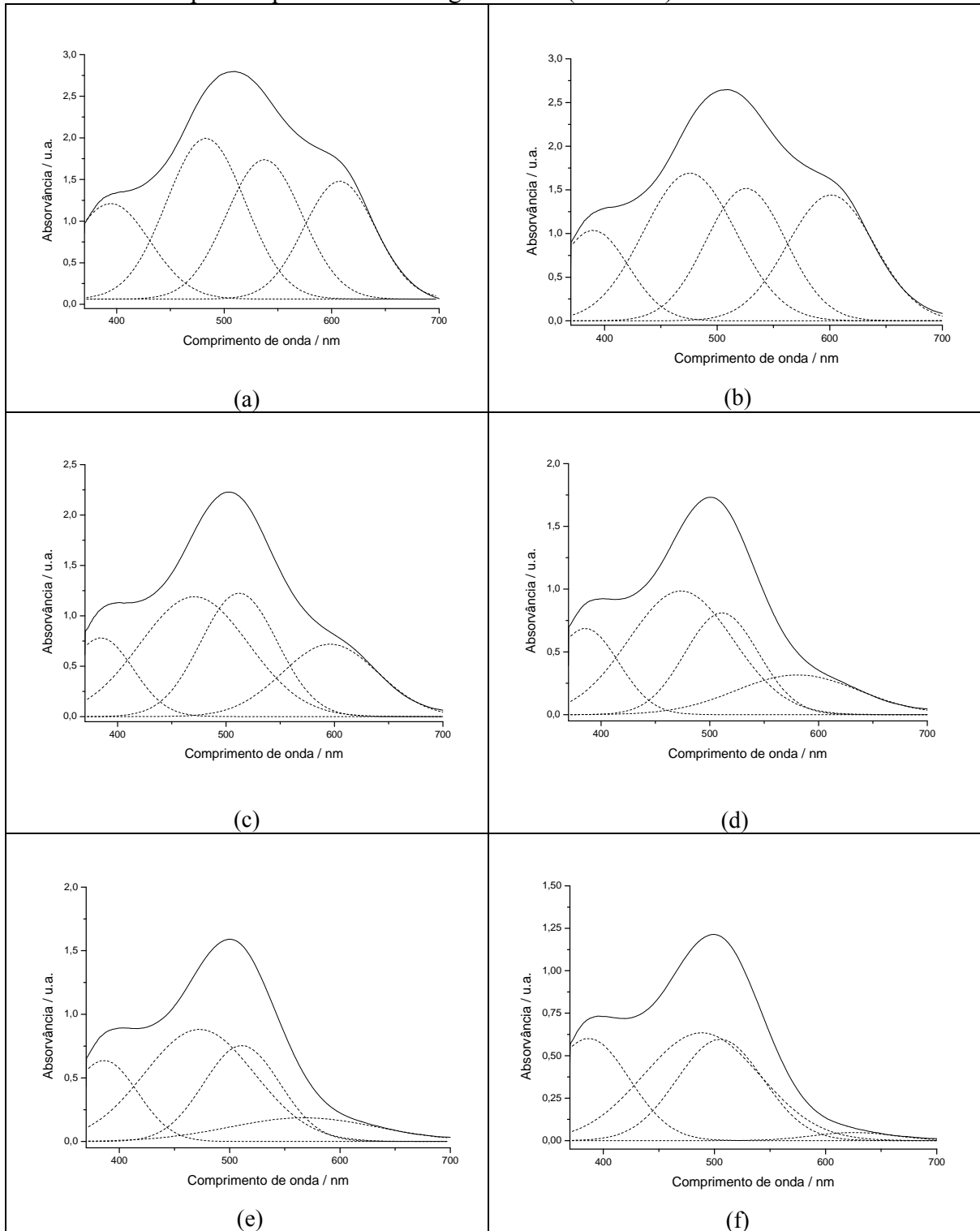
Tabela 8 – Porcentagem de descoloração dos corantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) na mistura em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$ com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 7).

C	λ (nm)	D ² (%)	D ³ (%)	D ⁴ (%)	D ⁵ (%)	D ⁶ (%)
A	482	15,08±0,81	40,70±1,17	51,26±1,89	56,28±1,18	68,34±1,38
P	582	2,72±0,32	51,70±0,89	78,91±0,77	87,76±0,38	97,28±0,59
V	522	12,72±0,91	29,48±1,05	53,76±1,09	57,23±0,97	65,90±1,20

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (O = alaranjado, B = preto e R = vermelho); D^t = percentual de descoloração; λ = máximo de absorção; t (tempo de descoloração) = 2, 3, 4, 5 e 6 h; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = $2,26 \pm 0,15 \text{ mg}$; espessura do filme = $4,96 \pm 0,33 \text{ }\mu\text{m}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Gráfico 10 – Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) após (a) 0 h, (b) 2 h (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h, (f) 6 h de irradiação. Foi mantida a temperatura em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V, no pH de 3,35 e a solução foi agitada à 7800 rpm. Nos espectros são apresentadas as bandas características de cada corante, após o processo de deconvolução dos espectros pelo método das gaussianas (Ensaio 7).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Na Tabela 8 e no Gráfico 10 foi observado que mesmo irradiando a solução por seis horas não se obteve a total descoloração da mistura. Foi também verificado que, ao final do processo, apenas o azocorante Preto teve elevados percentuais de descoloração, aproximadamente 97%, enquanto os azocorantes Vermelho e Alaranjado apresentaram percentuais em torno de 66%.

Em experimentos exploratórios, a mesma mistura foi submetida a maiores tempos de irradiação, mas não se verificou percentuais estatisticamente significativos ($p > 0,05$) daqueles obtidos para seis horas de irradiação, demonstrando que, após este período, há saturação do fotocatalisador pelo excesso de espécies em solução. Desta forma, esta concentração da mistura foi considerada limite para estas condições, nas quais os parâmetros experimentais avaliados demonstram ser adequados para o processo.

Além disso, destaca-se que na Tabela 8, no período entre 0,0-2,0 h, em relação aos dados obtidos na Tabela 7, há uma redução acentuada no percentual de descoloração de todos os azocorantes, em especial para o Vermelho (87,28%). O decréscimo mais acentuado para o mesmo pode ser atribuído ao aumento de sua concentração na mistura (de 0,10 para 0,20 mg mL⁻¹). Entretanto, o baixo percentual observado neste período, com a subsequente pronunciada descoloração entre 2,0-4,0 h, pode ser conferida na quantidade insuficiente de fótons com energia suficiente para ativar o semiconductor, possivelmente, só alcançada a partir de 2 h de irradiação, devido à alta coloração da solução. Ressalta-se ainda que os azocorantes Vermelho e Alaranjado apresentaram comportamentos similares na descoloração e, ao final do processo, percentuais estatisticamente não significativos ($p > 0,05$), em torno de 66%. Foi considerado, assim, que a estrutura do corante tem um papel pouco relevante em relação ao processo, não ocorrendo seletividade pelo processo de adsorção dos mesmos nas condições de estudo. Este efeito se deve provavelmente ao processo de agitação mecânica da solução que, pelo movimento de convecção, direciona as moléculas de corantes diretamente sobre os sítios oxidativos presentes na superfície do catalisador.

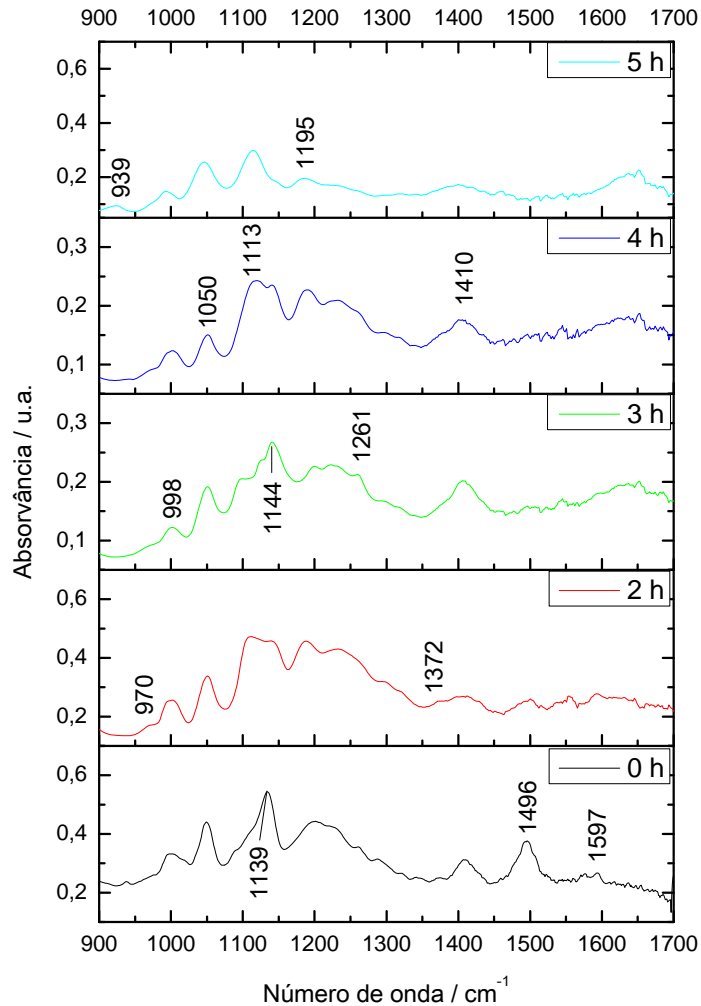
4.3.2 Espectros de Absorção FTIR Antes e Após a Degradação Fotocatalítica

No Gráfico 11, são apresentados os espectros FTIR referentes à mistura dos azocorantes em solução (Tabela 7). Neles são observados bandas em 1232/1050 e 998 cm⁻¹ referentes aos azocorantes Alaranjado e Preto, respectivamente; além de frequências centradas em 1139/1496, 1261 e 1410/1597 cm⁻¹ referentes aos azocorantes Alaranjado/Preto, Vermelho/Preto, Alaranjado/Vermelho/Preto, respectivamente. As bandas em 1496/1597 cm⁻¹

podem ser atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel fenílico, enquanto que aquelas em 1261 e 1372 cm^{-1} referem-se à $\beta(\text{C}-\text{H})$ e ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel naftalênico, respectivamente. Já as bandas em 1139 e 1410 cm^{-1} estão relacionadas com o $\nu(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{N}=\text{N})$, respectivamente. As presenças destas bandas indicam que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, persistem resíduos dos corantes em solução (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008).

Além destas bandas, nos espectros, ocorre o aparecimento de frequências centradas em 1113, 1144 e 1195 cm^{-1} , após 2,0 h de irradiação das amostras, bem como ocorre nos espectros apresentados na Figura 10. Estas frequências provavelmente estão associadas a vibrações de íons SO_4^{2-} , NO_3^- e/ou CO_3^{2-} , mostrando que do processo de descoloração houve também a mineralização dos compostos, mesmo com o aumento da concentração inicial dos azocorantes Alaranjado/Preto de 0,15 para 0,20 mg mL^{-1} (BRADU *et al.*, 2010). Outro fato que denota o processo de mineralização das amostras com o processo fotoeletrocatalítico é a redução acentuada de todas as frequências dos espectros no período entre 2,0-5,0 h concomitante ao desaparecimento das bandas em 1261, 1372 1496 e 1597 cm^{-1} relacionadas às vibrações das estruturas aromáticas (COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964). Faz-se importante afirmar também que, após 2 h de irradiação, foi observado uma banda e um ombro, respectivamente, em 939 e 970 cm^{-1} característicos do grupo ClO_3^- , demonstrando que sua maior concentração encontra-se neste período (DE SANTANA *et al.*, 2007).

Gráfico 11 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de corantes demonstrando a evolução processo fotoeletrocatalítico em diferentes tempos de irradiação (Ensaio 6).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Na Tabela 9, é apresentado um comparativo entre as principais bandas encontradas no Gráfico 11 e aquelas encontradas nos Gráficos 3, 4 e 5 referentes aos azocorantes Alaranjado Preto e Vermelho, respectivamente, com suas devidas atribuições.

Tabela 9 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 11 antes e após o processo fotoeletrocatalítico com suas respectivas atribuições (Ensaio 6).

A		P		V		M		Atribuição
Antes	após	Antes	Após	Antes	Após	antes	Após	
—	939	—	939	—	939	—	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	—	977	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	—	—	—	—	—	—	1113	*
—	—	—	—	—	—	—	1145	*
—	—	—	—	—	—	—	1195	*
1053	1053	—	—	—	—	1050	1050	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1139	1139	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	$\beta(\text{C-H})$
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1410	1410	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1497	—	$\nu(\text{C=C})$
—	—	—	—	1547	1547	1548	1548	$\nu(\text{C=C})$
1594	1594	1594	1594	1597	1597	1597	1597	$\nu(\text{C=C})$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

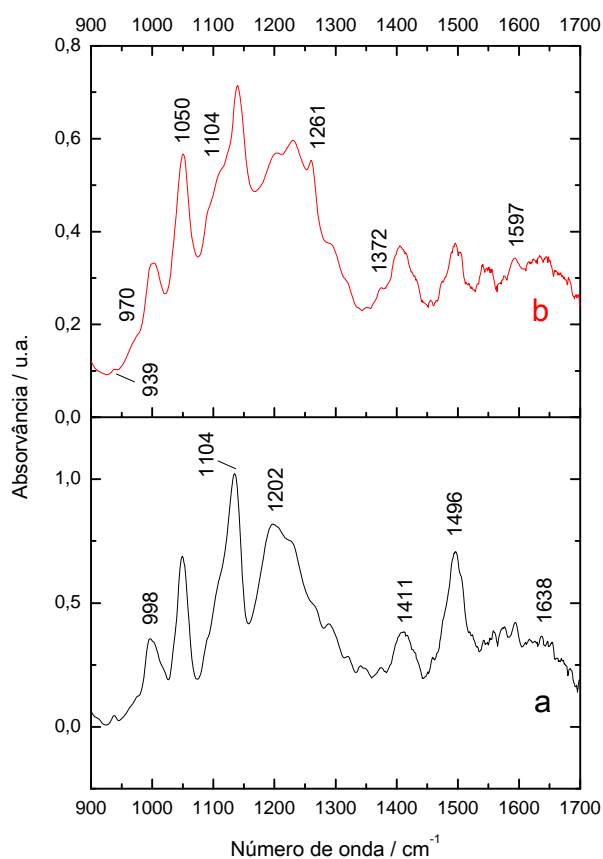
Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico. *As bandas em 1113, 1145 e 1195 estão relacionadas, possivelmente, a vibrações de minerais, tais como SO_4^{2-} , NO_3^- e CO_3^{2-} , formados na fotoeletrocatalise.

No Gráfico 12, são apresentados os espectros FTIR referentes à mistura dos azocorantes em solução (Tabela 8). Neles são observadas frequências centradas em 1232/1050, 998 e 1104 cm^{-1} referentes aos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho, respectivamente, além das bandas em 1139/1496/1638, 1261 e 1410/1593 cm^{-1} referentes aos azocorantes alaranjado/preto, vermelho/preto, alaranjado/vermelho/preto, respectivamente. As bandas em 1104 e 1496/1597 cm^{-1} podem ser atribuídas à $\beta(\text{C-H})$ e ao $\nu(\text{C=C})$ do anel fenílico, enquanto que aquelas em 1261 e 1372/1638 cm^{-1} referem-se à $\beta(\text{C-H})$ e ao $\nu(\text{C=C})$ do anel naftalênico, respectivamente. Já as bandas em 1139, 1202 e 1410 cm^{-1} estão relacionadas ao $\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$, $\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{N=N})$, respectivamente. As presenças destas bandas indicam que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, persistem resíduos dos corantes em solução (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002;

DENG; TING, 2005; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008).

Ao contrário dos casos anteriores, descritos nos Gráficos 11 e 8, nos espectros do Gráfico 12 não aparecem as frequências centradas em 1113, 1144 e 1195 cm^{-1} , associadas às vibrações de íons SO_4^{2-} , NO_3^- e/ou CO_3^{2-} . Desta maneira, não há indicativos de que, nos experimentos descritos na Tabela 8, houve um processo de mineralização das amostras. É válido apresentar também que, mesmo após 6 h de irradiação, foi observado uma banda e um ombro, respectivamente, em 939 e 970 cm^{-1} característicos do grupo ClO_3^- (DE SANTANA *et al.*, 2007).

Gráfico 12 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de azocorantes (a) antes e (b) após o processo fotoeletrocatalítico (6 h de irradiação) – Ensaio 7.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Na Tabela 10, é apresentado um comparativo entre as principais bandas encontradas no Gráfico 12 e aquelas encontradas nos Gráficos 3, 4 e 5 referentes aos azocorantes Alaranjado Preto e Vermelho, respectivamente, com suas devidas atribuições.

Tabela 10 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 12 antes e após o processo fotoeletrocatalítico, com suas respectivas atribuições.

A		P		V		M		Atribuição
Antes	após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	
—	939	—	939	—	939	—	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	—	977	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
1053	1053	—	—	—	—	1050	1050	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
—	—	—	—	1104	1104	—	1104	$\beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1139	1139	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
1202	1202	—	—	1202	1202	1202	1202	$\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1410	1410	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1496	1496	$\nu(\text{C=C})$
1594	1594	1594	1594	1597	1597	1597	1597	$\nu(\text{C=C})$
1641	1641	1641	1641	—	—	1638	—	$\nu(\text{C=C})$

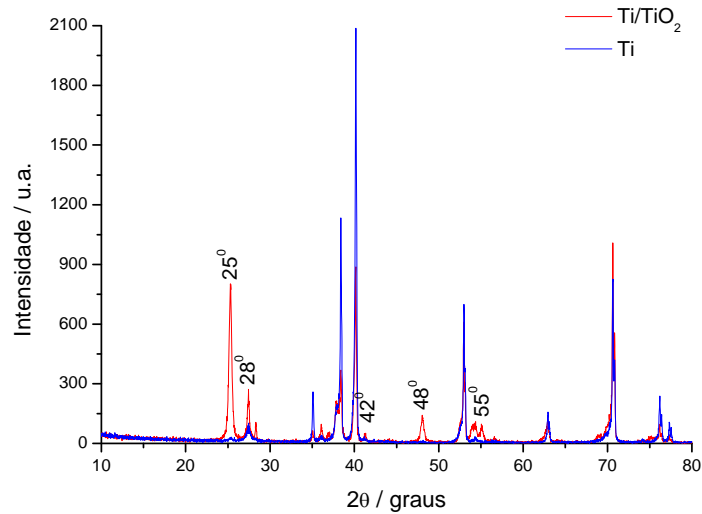
Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO FILME PARTICULADO DE TiO_2 SOBRE TI

Com o intuito de se verificar se, durante o tratamento químico realizado na obtenção dos filmes particulados de TiO_2 sobre Ti, há a incorporação de impurezas no material e/ou alteração na forma cristalina, já que estes poderiam influenciar o processo fotoeletrocatalítico, foram obtidos os difratogramas de raios-X (Gráfico 13) da placa de Ti e do eletrodo de Ti/ TiO_2 , bem como os espectros de fluorescência de raios-X (Figura 14) do TiO_2 puro e do filme particulado de TiO_2 suportado na placa de Ti.

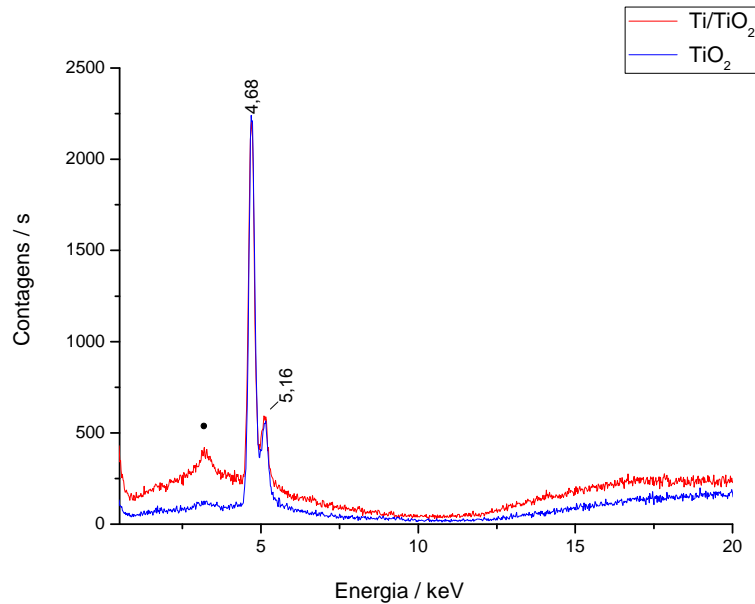
Gráfico 13 - Difratomogramas de raios-X da placa de titânio e do eletrodo de Ti/TiO₂.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Os difratogramas mostram os picos de reflexão obtidos bem definidos em 25 e 48 graus, atribuídos à forma cristalina anatase do TiO₂, e em 28, 42 e 55 graus, atribuídos à forma cristalina rutila do TiO₂ (em relação aos picos observados provenientes da placa de Ti) (CONDE-GALLARDO *et al.*, 2005; AL-KANDARI *et al.*, 2008). Desta maneira, constatou-se que, mesmo após o tratamento químico de formação de gel para aplicação sobre as placas de titânio, foram mantidas as duas formas cristalinas do dióxido de titânio. Por este motivo, na excitação do semicondutor, foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo, com emissão de radiação entre 300 e 546 nm, para produzir maiores quantidades de pares elétron-buraco no TiO₂, conseqüentemente, proporcionando maior eficiência na degradação de compostos sobre a superfície do eletrodo (DE SANTANA *et al.*, 2007).

Gráfico 14 - Espectros de fluorescência de raios-X por dispersão em energia do eletrodo de Ti/TiO₂ e do TiO₂ puro. Obs: * pico relativo ao Ar do ar.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

No Gráfico 14, os espectros de fluorescência de raios-X do filme particulado de TiO₂ e do dióxido de titânio puro apresentaram as mesmas linhas de energia, em 4,68 e 5,16 keV. Os valores obtidos são muito próximos daqueles encontrados na literatura (MELQUIADES *et al.*, 2008) para K α e K β do Ti, 4,51 e 4,93, respectivamente, demonstrando que, após o tratamento químico, não há alteração na composição química do fotocatalisador e nem incorporação de substâncias na estrutura do material, pois prováveis espécies na forma de impurezas nos reagentes de síntese, por exemplo Cl⁻, seria determinada em 2,95 keV (YEUNG; KWOK; YU, 2003).

4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NO PROCESSO FOTOELETROCATALÍTICO

4.5.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise

Considerando que o eletrólito de suporte (KCl) provavelmente permaneça na interface entre o semicondutor e a solução, podendo gerar espécies, como por exemplo, de cloro ativo (Cl₂, HClO, ClO⁻) ou oxidantes (ClO₃⁻, ClO₄⁻) e que, em conjunto com o radical hidroxila, devem ser atuantes na promoção de uma maior descoloração dos corantes (MACEDO *et al.*, 2006); passou-se a verificar o papel deste no processo. Logo, repetiram-se

os experimentos de descoloração da mistura de corantes, alterando-se apenas, a concentração do eletrólito de 0,10 para 0,20 mol L⁻¹ (Ensaio 8). Na Tabela 11 e no Gráfico 15 são apresentados os resultados destes experimentos. Para a medida das porcentagens de descoloração de cada azocorante constituinte da mistura, foi necessário o tratamento dos espectros pelo método das gaussianas.

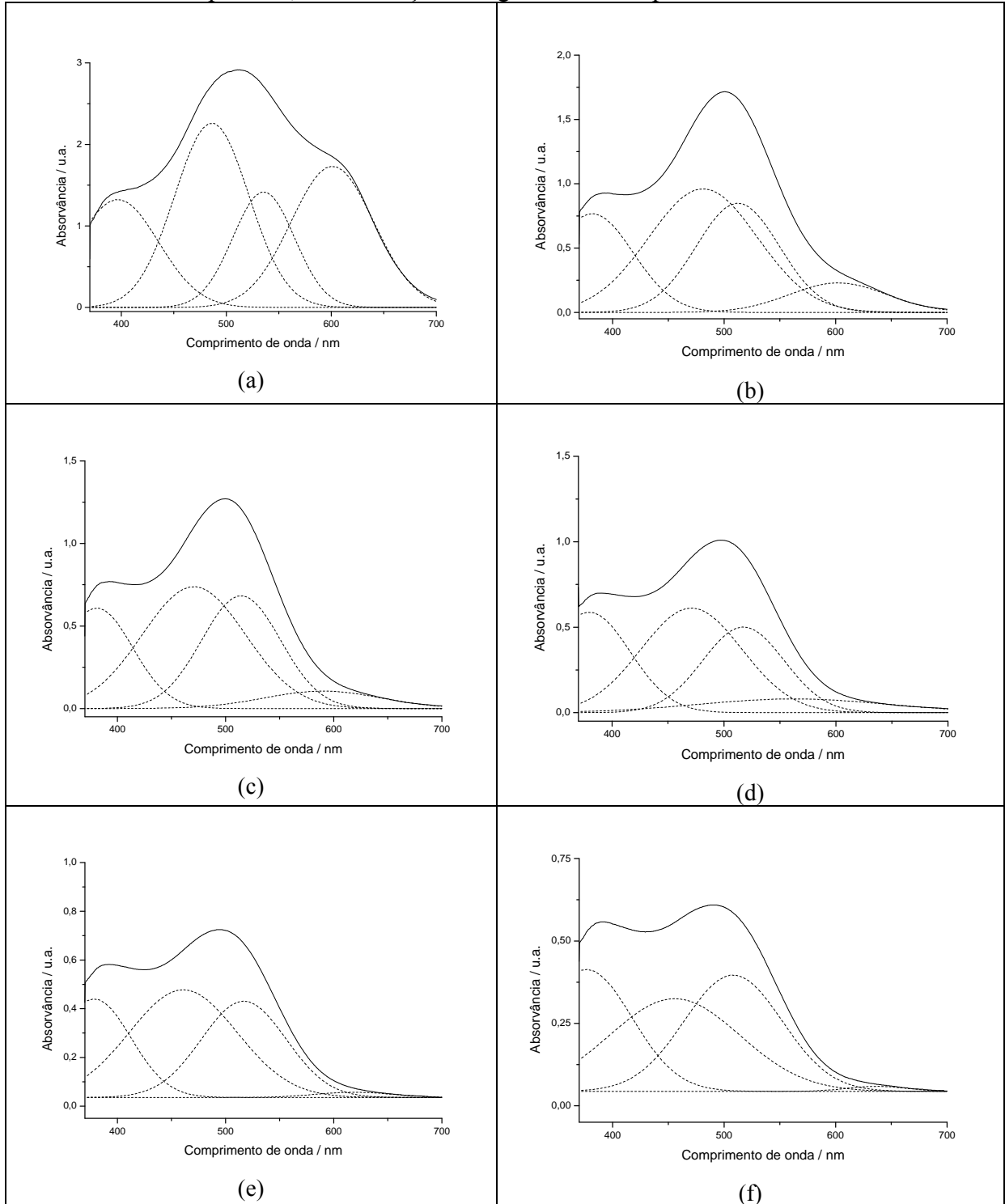
Tabela 11 – Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL⁻¹), Preto (0,20 mg mL⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL⁻¹) na mistura em KCl 0,2 mol L⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 8).

C	λ (nm)	D ² (%)	D ³ (%)	D ⁴ (%)	D ⁵ (%)	D ⁶ (%)
A	482	57,38±0,98	67,29±0,91	72,80±0,58	78,81±0,60	85,60±0,92
P	582	86,49±1,34	93,92±1,04	95,45±0,74	96,54±1,16	96,62±1,41
V	522	40,27±0,67	51,88±1,07	64,66±1,63	69,69±0,97	72,00±0,81

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = alaranjado, P = preto e V = vermelho); D^t = porcentual de descoloração; λ = máximo de absorção; t (tempo de descoloração) = 2, 3, 4, 5 e 6 h; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = 2,25±0,14 mg; espessura do filme = 4,93±0,30 μm. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

Gráfico 15 – Espectros de absorção UV-Vis da mistura dos azocorantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) em $\text{KCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ após (a) 0 h, (b) 2 h (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h, (f) 6 h de irradiação. Foi mantida a temperatura em $30,1 (\pm 0,85) \text{ }^\circ\text{C}$, o potencial aplicado entre os eletrodos de 5 V, no pH de 3,35 e a solução foi agitada à 7800 rpm.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

A Tabela 11 apresenta que o aumento da concentração do eletrólito teve efeito positivo no percentual de descoloração, pois o mesmo elevou-se de 15,08 para 57,38%;

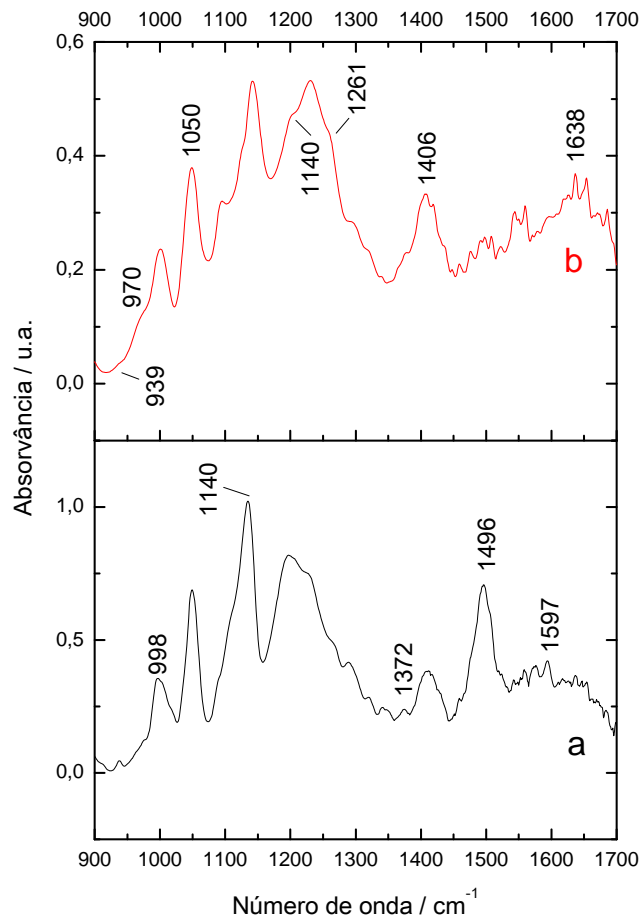
2,72 para 86,49% e de 12,72 para 40,27% relativo aos azocorantes Alaranjado, Preto, Vermelho, respectivamente, submetidos a 2 horas de irradiação. Ademais, foram observados percentuais superiores, de 86,60% e 72,00%, após seis horas de irradiação para os azocorantes Alaranjado e Vermelho, respectivamente.

4.5.2 Espectros de Absorção FTIR Antes e Após a Degradação Fotocatalítica

No Gráfico 16 são apresentados os espectros FTIR referentes à mistura dos azocorantes em solução (Tabela 11). Neles são observadas frequências centradas em 1232/1050 e 998 cm^{-1} referentes aos azocorantes Alaranjado e Preto, respectivamente, além das bandas em 1140/1496/1638, 1372, 1261 e 1406/1593 cm^{-1} referentes aos azocorantes Alaranjado/Preto, Alaranjado/Vermelho, Vermelho/Preto, Alaranjado/Vermelho/Preto, respectivamente. As bandas em 1496/1597 cm^{-1} podem ser atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel fenílico, enquanto que aquelas em 1261 e 1372/1638 cm^{-1} referem-se à $\beta(\text{C}-\text{H})$ e ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel naftalênico, respectivamente. Já as bandas em 1140, 1202 e 1406 cm^{-1} estão relacionadas com o $\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{N}=\text{N})$, respectivamente. As presenças destas bandas indicam que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, persistem resíduos dos corantes em solução (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008).

Ao contrário dos casos anteriores, descritos nos Gráficos 11 e 8, nos espectros do Gráfico 16 não aparecem as frequências centradas em 1113, 1144 e 1195 cm^{-1} , associadas às vibrações de íons SO_4^{2-} , NO_3^- e/ou CO_3^{2-} . Assim, não há indicativos de que, nos experimentos descritos na Tabela 12, houve um processo de mineralização das amostras. Apesar disso, em comparação com os espectros FTIR do Gráfico 12, observa-se no Gráfico 16 uma redução nas intensidades das bandas observadas, apontando que o aumento da concentração do eletrólito de suporte também aumenta a degradação dos azocorantes em mistura. Vale ressaltar que, mesmo após 6 h de irradiação, foi observado uma banda e um ombro, respectivamente, em 939 e 970 cm^{-1} característicos do grupo ClO_3^- (DE SANTANA *et al.*, 2007).

Gráfico 16 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de azocorantes (a) antes e (b) após o processo fotoeletrocatalítico (6 h de irradiação) – Ensaio 8.



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Na Tabela 12 é apresentado um comparativo entre as principais bandas encontradas no Gráfico 16 e aquelas encontradas nos Gráficos 3, 4 e 5 referentes aos azocorantes Alaranjado Preto e Vermelho, respectivamente, com suas devidas atribuições.

Tabela 12 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5 e 16 antes e após o processo fotoeletrocatalítico com suas respectivas atribuições.

A		P		V		M		Atribuição
Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	
—	939	—	939	—	939	—	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	—	977	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
1053	1053	—	—	—	—	1050	1050	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
—	—	—	—	1104	1104	—	1104	$\beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1140	1140	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
1202	1202	—	—	1202	1202	1202	1202	$\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	$\beta(\text{C-H})$
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1406	1406	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1496	—	$\nu(\text{C=C})$
1594	1594	1594	1594	1597	1597	1597	1597	$\nu(\text{C=C})$
1641	1641	1641	1641	—	—	1638	1638	$\nu(\text{C=C})$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento simétrico.

Considerando-se que o aumento na concentração de KCl favoreceu o processo de descoloração e que o resultado apresentado no Gráfico 8 caracteriza que a partir do eletrólito de suporte, nas condições eletroquímicas do sistema irradiado, pode ser geradas espécies ClO_3^- na interface $\text{Ti/TiO}_2/\text{Cl}^-$, foi adicionado esta espécie à solução visando aumentar os percentuais de descoloração e reduzir o tempo final do processo. Cabe destacar que a adição de oxidantes geralmente tem sido utilizada para inibir a recombinação do par elétron-buraco do semicondutor pela reação do elétron da banda de condução do mesmo com a espécie oxidante (MALATO *et al.*, 2002; MILLS; VALENZUELA, 2004). De maneira análoga, foi constatado por De Santana e Temperini (1991) que ocorre a oxidação química do íon I^- pelo semicondutor AgO e o produto obtido, caracterizado pela técnica Raman, foi o íon periodato.

4.6. EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORATO DE POTÁSSIO NOS EXPERIMENTOS FOTOELETROCATALÍTICOS

4.6.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis Antes e Após a Fotoeletrocatalise

Nas Tabelas de 13 a 15 são apresentados os experimentos nos quais foram adicionados 0,001, 0,01 ou 0,1 mol L⁻¹ de clorato de potássio (KClO₃) às soluções de mistura de azocorantes, na concentração de 0,20 mg mL⁻¹ (Ensaio de 9 a 11, respectivamente). Para a medida das porcentagens de descoloração de cada azocorante constituinte da mistura, foi necessário o tratamento dos espectros pelo método das gaussianas.

Tabela 13 – Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL⁻¹), Preto (0,20 mg mL⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL⁻¹) na mistura em KCl 0,1 mol L⁻¹ e KClO₃ 0,001 mol L⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 9).

C	λ (nm)	D ¹ (%)	D ² (%)	D ³ (%)	D ⁴ (%)	D ⁵ (%)
A	482	56,31±0,64	62,52±1,56	76,34±1,80	88,38±0,79	93,66±1,09
P	582	70,56±0,53	90,36±0,96	97,45±0,63	100,00±0,00	100,00±0,00
V	522	18,06±0,92	60,31±1,13	79,57±1,62	82,49±0,86	92,50±1,25

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = Alaranjado, P = Preto e V = Vermelho); Dⁱ = percentual de descoloração; λ = máximo de absorção; t (tempo de descoloração) = 1, 2, 3, 4 e 5 h; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = 2,28±0,16 mg; espessura do filme = 5,01±0,34 μm. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

Tabela 14 – Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado (0,20 mg mL⁻¹), Preto (0,20 mg mL⁻¹) e Vermelho (0,20 mg mL⁻¹) na mistura em KCl 0,1 mol L⁻¹ e KClO₃ 0,01 mol L⁻¹ no pH 3,35 em função do tempo a 30,1±0,85°C com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 10).

C	λ (nm)	D ¹ (%)	D ² (%)	D ³ (%)	D ⁴ (%)
A	482	55,53±1,04	77,14±1,31	92,60±0,68	93,01±1,66
P	582	86,58±0,60	98,03±0,70	100,00±0,00	100,00±0,00
V	522	7,11±0,51	39,83±0,83	72,27±1,63	89,41±0,98

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = Alaranjado, P = Preto e V = Vermelho); Dⁱ = percentual de descoloração; λ = máximo de absorção; t (tempo de descoloração) = 1, 2, 3 e 4 h; massa do TiO₂ depositado sobre a placa = 2,28±0,16 mg; espessura do filme = 5,01±0,34 μm. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

Tabela 15 – Porcentagem de descoloração dos azocorantes Alaranjado ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$), Preto ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) e Vermelho ($0,20 \text{ mg mL}^{-1}$) na mistura em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{KClO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no pH 3,35 em função do tempo a $30,1 \pm 0,85^\circ\text{C}$ com potencial de 5 V. Velocidade de agitação da solução = 7800 rpm (Ensaio 11).

C	λ (nm)	$D^{0,5}$ (%)	D^1 (%)	$D^{1,5}$ (%)	D^2 (%)	$D^{2,5}$ (%)
A	482	$58,02 \pm 1,27$	$71,04 \pm 0,85$	$83,84 \pm 1,12$	$89,24 \pm 1,74$	$93,05 \pm 0,95$
P	582	$75,66 \pm 0,62$	$91,47 \pm 1,23$	$97,06 \pm 0,77$	$100,00 \pm 0,00$	$100,00 \pm 0,00$
V	522	$33,62 \pm 0,75$	$51,68 \pm 1,44$	$66,77 \pm 1,39$	$81,67 \pm 0,79$	$87,64 \pm 1,02$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: C = corantes remazóis (A = Alaranjado, P = Preto e V = Vermelho); D^t = porcentual de descoloração; λ = máximo de absorção; t (tempo de descoloração) = 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h e 2,5 h; massa do TiO_2 depositado sobre a placa = $2,28 \pm 0,16 \text{ mg}$; espessura do filme = $5,01 \pm 0,34 \text{ }\mu\text{m}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

As Tabelas de 13 a 15 e os Gráficos de 17 a 19 apresentam a evolução do efeito da adição crescente do íon ClO_3^- ao processo. Foi observado que, de fato, os íons ClO_3^- estão diretamente envolvidos de forma sinérgica com o processo fotoeletrocatalítico do TiO_2 . Foi constatado que com o aumento da concentração desta espécie, o processo tornou-se mais eficiente e foram reduzidos os tempos necessários para descolorir a mistura. O efeito foi bastante pronunciado, levando a redução de 5,0 para 2,5 h no tempo de irradiação necessário para obter percentuais de descoloração superiores a 87%.

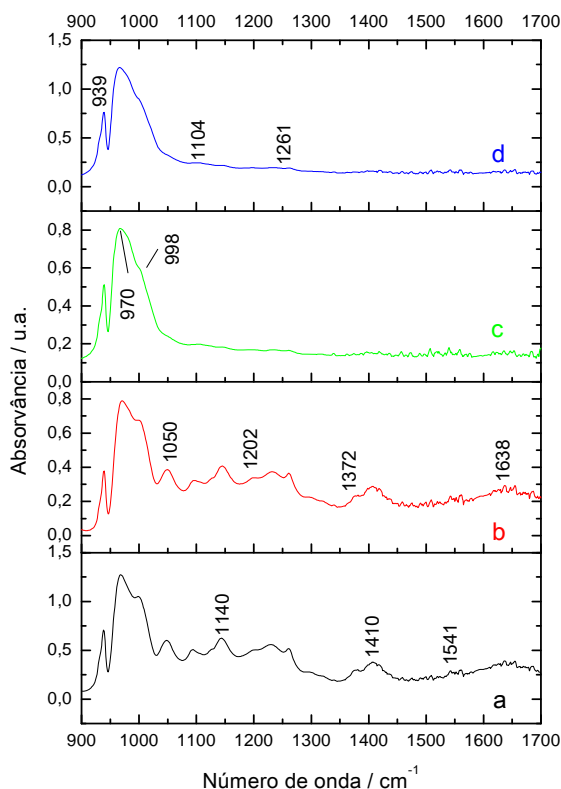
4.6.2 Espectros de Absorção FTIR Antes e Após a Degradação Fotocatalítica

No Gráfico 17 são apresentados os espectros FTIR referentes à mistura dos azocorantes em solução (Tabela 13 a 15). Nos espectros obtidos a partir das amostras antes do processo fotoeletrocatalítico (Gráfico 17 a) e após a fotoeletrocatalise com a adição de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de KCO_3 (Gráfico 17 b) foram observadas bandas em 1050 , 998 e 1541 cm^{-1} referentes aos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho, respectivamente, além das bandas em $1140/1638$, 1372 , 1261 e 1410 cm^{-1} referentes aos azocorantes Alaranjado/Preto, Alaranjado/Vermelho, Vermelho/Preto, Alaranjado/Vermelho/Preto, respectivamente. As bandas em $1496/1541 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel fenílico, enquanto que aquelas em 1261 e $1372/1638 \text{ cm}^{-1}$ referem-se à $\beta(\text{C}-\text{H})$ e ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel naftalênico, respectivamente. Já as bandas em 1140 , 1202 e 1406 cm^{-1} estão relacionadas com o $\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{N}=\text{N})$, respectivamente. As presenças destas bandas indicam que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, persistem resíduos dos corantes em solução (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005; COLTHUP;

DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008). É importante observar que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, duas bandas intensas, em 939 e 970 cm^{-1} , característicos do grupo ClO_3^- (DE SANTANA *et al.*, 2007).

Nos espectros obtidos após a fotoeletrocatalise com a adição de 0,01 mol L^{-1} (Gráfico 17 c) e 0,1 mol L^{-1} (Gráfico 17 d) de KClO_3 não foi possível observar um grande número de bandas. Foram observadas apenas três bandas, em 998, 1104 e 1261 cm^{-1} , referentes aos azocorantes Preto, Vermelho, Alaranjado e Vermelho/Preto devido, provavelmente, as intensas bandas em 939 e 970 (atribuído as vibrações do grupamento ClO_3^-) que não permitiram a visualização de outros sinais pouco intensos. As bandas em 1104 e 1261 cm^{-1} podem ser atribuídas à $\beta(\text{C-H})$ de anel fenílico e naftalênico, respectivamente. As presenças destas bandas indicam que, mesmo após o processo fotoeletrocatalítico, persistem resíduos dos corantes em solução (BAUER; JACQUES; KALT, 1999; CHEN *et al.*, 2002; DENG; TING, 2005; COLTHUP; DALY; WIERLY, 1964; BRADU *et al.*, 2010; NAVEEN *et al.*, 2011; DIZGE *et al.*, 2008).

Gráfico 17 – Espectros FTIR das amostras liofilizadas da mistura de azocorantes (a) antes e após o processo fotoeletrocatalítico com a adição de (b) 0,001; (c) 0,01 e (d) 0,1 mol L^{-1} de KClO_3 (Ensaio de 9 a 11).



Fonte: elaborado pelo autor (2012).

Na Tabela 16 é apresentado um comparativo entre as principais bandas encontradas no Gráfico 17 a e Gráfico 17 b e aquelas encontradas nos Gráficos 3, 4 e 5 referentes aos azocorantes Alaranjado Preto e Vermelho, respectivamente, com suas devidas atribuições.

Tabela 16 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5, 17 a e 17 b antes e após o processo foto eletrocatalítico com suas respectivas atribuições.

A		P		V		M		Atribuição
Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	
—	939	—	939	—	939	939	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	970	970	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
1053	1053	—	—	—	—	1050	1050	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
—	—	—	—	1104	1104	—	1104	$\beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1140	1140	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
1202	1202	—	—	1202	1202	1202	1202	$\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	$\beta(\text{C-H})$
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1410	1410	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1496	—	$\nu(\text{C=C})$
—	—	—	—	1541	1541	1541	1541	$\nu(\text{C=C})$
1641	1641	1641	1641	—	—	1638	1638	$\nu(\text{C=C})$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento simétrico.

Na Tabela 17 é apresentado um comparativo entre as principais bandas encontradas nos Gráfico 17 a, Gráfico 17 c, Gráfico 17 d e aquelas encontradas nos Gráficos 3, 4 e 5 referentes aos azocorantes Alaranjado, Preto e Vermelho, respectivamente, com suas devidas atribuições.

Tabela 17 – Relação das principais bandas encontradas nos espectros dos Gráficos 3, 4, 5, 17 a, 17 c e 17 d antes e após o processo fotoeletrocatalítico, com suas respectivas atribuições.

A		P		V		M		Atribuição
Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	
—	939	—	939	—	939	939	939	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
—	977	—	977	—	977	970	970	$\nu(\text{ClO}_3^-)$
1053	1053	—	—	—	—	1050	—	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \beta(\text{C-H})$
—	—	—	—	1104	1104	—	1104	$\beta(\text{C-H})$
1139	1139	1134	1134	1137	1137	1140	—	$\nu_s(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
1202	1202	—	—	1202	1202	1202	—	$\nu_{as}(\text{SO}_3^-) + \nu(\text{C-N})$
—	—	—	1261	—	1261	—	1261	$\beta(\text{C-H})$
1372	1372	—	—	1372	1372	—	—	$\nu(\text{C=C})$
1411	1411	1407	1407	1407	1407	1410	—	$\nu(\text{C=C})$
1496	1496	1496	1496	—	—	1496	—	$\nu(\text{C=C})$
—	—	—	—	1541	1541	1541	—	$\nu(\text{C=C})$
1641	1641	1641	1641	—	—	1638	—	$\nu(\text{C=C})$

Fonte: elaborada pelo autor (2012).

Obs: A = azocorante Alaranjado, P = azocorante Preto e V = azocorante Vermelho; M = mistura; ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento simétrico.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, foram avaliados os diferentes parâmetros experimentais que influenciaram a fotoeletrocatalise do sistema Ti/TiO₂/Cl⁻ na descoloração da mistura de azocorantes. Após a otimização do processo, foi verificado um considerável aumento na descoloração em tempos reduzidos de fotocatalise, mesmo em elevadas concentrações dos corantes (\cong 200 ppm), demonstrando a eficiência desta técnica.

As percentagens de descoloração dos corantes individuais no processo foram diferentes daquelas obtidas para a mistura dos azocorantes. Para a mistura, observou-se que concentração do azocorante na mistura é determinante para seu tempo de descoloração.

O aumento na velocidade de agitação da solução foi responsável pela diminuição do tempo de irradiação e uma maior degradação dos azocorantes, possibilitando o uso de maiores concentrações dos azocorantes no estudo.

Com o auxílio da fluorescência de raios-X por dispersão em energia e da difração de raios-X, foi constatado que o método de preparação do filme particulado preservou as formas cristalinas do semiconductor (anatase/rutilo) e não houve incorporação de impurezas.

Através da espectroscopia Raman, constatou-se que os íons Cl⁻, presentes na interface eletrodo/solução, podem sofrer a oxidação nas condições de estudo para gerar as espécies ClO₃⁻. Estas espécies demonstraram serem poderosos agentes oxidantes que, em conjunto com os radicais hidroxilas, atuam na eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Apesar da alta porcentagem observada na descoloração dos corantes, os espectros FTIR demonstraram a formação de agrupamentos intermediários, provenientes da quebra de ligação preferencial na estrutura química dos corantes remazóis, indicando que não houve a completa degradação/mineralização pretendida.

REFERÊNCIAS

- AL-KANDARI, S.; AL-KANDARI, H.; AL-KHARAFI, F.; AL-KATRIB, A. The catalytic reactions of n-pentane and 1-pentene on different molybdenum oxides and metal surfaces. *Applied Catalysis A: General*, v. 341, n. 1-2, p. 160-167, 2008.
- AN, T.; XIONG, Y.; LI, G.; ZHA, C.; ZHU, X. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 152, n. 1-3, p. 155-165, 2002.
- APPOLONI, C. R.; BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S.; SOUZA, L. A.C. Study of pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-ray fluorescence system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 580, n. 1, p. 710-713, 2007.
- AUGUGLIARO, V.; BAIOCCHI, C.; PREVOT, A. B.; LÓPEZ, E. G.; LODDO, V.; MALATO, S.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; PAZZI, M.; PRAMAURO, E. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. *Chemosphere*, v. 49, n. 10, p. 1223-1230, 2002.
- BAIOCCHI, C.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, E.; PREVOT, A. B.; PALMISANO, L.; MARCI, G. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 214, n. 2, p. 247-256, 2002.
- BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENES, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, n. 3-4, p. 258-264, 2006.
- BALZANI, V., CARASSITI, V. **Photochemistry of Coordination Compounds**. London: Academic Press, 1970. p. 145-192.
- BANDARA, J.; MIELCZARSKI, J. A.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides by visible light: Comparison with titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 34, n. 4, p. 321-333, 2001.
- _____; NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. PULGARIN, C. Dynamics of oxidation as a parameter in the modeling of dye mineralization (orange II) via advanced oxidation technologies. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 87-93, 1997.
- BAUER, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO₂ surface. *Chemical Physics Letters*, v. 307, n. 5-6, p. 397-406, 1999.
- BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados a remoção da cor de efluentes têxteis**. 2006. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/LeocadiaTCB.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2011.

- BICKLEY, R. I.; GONZALEZ, T. C.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, v. 92, p. 178-190, 1991.
- BIZANI, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; TSIRIDIS, V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 1, p. 85-94, 2006.
- BONANCÊA, C. E. **Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas.** 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-23022007-114328/pt-br.php>>. Acesso em: 17 dez. 2011.
- BOUZAZA, A.; LAPLANCHE, A. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 150, n. 1-3, p. 207-212, 2002.
- BRADU, C.; FRUNZA, L.; MIHALCHE, N.; AVRAMESCU, S. M.; NEATĂ, M.; UDREA, I. Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solution by catalytic oxidation using CuO/Al₂O₃ and NiO/ Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, n. 3-4, p. 548-556, 2010.
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAM, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms, and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.17, n.2, p.513-886, 1988.
- CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 22-23, p. 3807-3820, 2004.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; DE SANTANA, H. A Heterogeneous photocatalysis study of decolorization of synthetic dyes on Ti/TiO₂. *Quim. Nova*, v. 32, n.9, p. 2423-2428, 2009.
- CHEN, F.; XIE, Y.; ZHAO, J.; LU, G. Photocatalytic degradations of dyes on magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. *Chemosphere*, v. 44, n. 5, p. 1159-1168, 2001.
- CHEN, J. P.; HONG, L.; WU, S.; WANG, L. Elucidation of Interactions between Metal Ions and Ca Alginate-Based Ion-Exchange Resin by Spectroscopic Analysis and Modeling simulation. *Langmuir*, v. 18, n. 24, p. 9413-9421, 2002.
- COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIERLY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** New York: Academic Press, 1964. 511 p.
- CONDE-GALLARDO, A; GUERRERO, M.; CASTILLO, N.; SOTO, A.B.; FRAGOSO, R.; CABANAS-MORENO, J. G. TiO₂ anatase thin films deposited by spray pyrolysis of an aerosol of titanium diisopropoxide. *Thin Solid Films*, v. 473, n. 1, p. 68-73, 2005.

DENG, S.; TING, Y. P. Polyethylenimine-Modified Fungal Biomass as a High-Capacity Biosorbent for Cr(VI) Anions: Sorption Capacity and Uptake Mechanism. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 21, p. 8490-8496, 2005.

DE SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Photoelectrochemical degradation of antrazina on titanium dioxide: effect of different experimental parameters. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

DE SANTANA, H.; MOORE, G. J.; ZAIA, D. A.; MACEDO, L. C. Degradation of leather dye on TiO₂: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 185, n. 1, p. 86-93, 2007.

DE SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroelectrochemical study of iodide, iodate and periodate on a silver electrode in alkaline aqueous-solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 316, n. 1-2, p. 93-105, 1991.

DI PAOLA, A.; LOPEZ, G. E.; IKEDA, S.; MARCI, G.; OTAN, B. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂. *Catalysis Today*, v. 75, n. 1-4, p. 87-93, 2002.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAYA, KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 737-746, 2008.

DOS SANTOS, A.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2369-2385, 2007.

ENAYATZAMIR, K.; TABANDEH, F.; YAKHCHALI, B.; ALIKHANI, H. A.; COUTO, S. R. Assessment of the joint effect of laccase and cellobiose dehydrogenase on the decolouration of different synthetic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 176-181, 2009.

FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III) - Hydroxy Complexes as Sources of ·OH Radicals in Clouds, Fog and Rain”, *Atmospheric Environment*, v. 24, n. 1, p.79-89, 1990.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation process: UV/H₂O₂, UV/TiO₂, VIS/H₂O₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 130, p. 1205-1210, 2000.

_____ ; PATRICE, J.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphtol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, v. 45, n. 6-7, p. 997-1005, 2001.

GOMEZ, V.; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M. P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, v. 69, n. 7, p. 1151-1158, 2007.

GONÇALVES, L. V. F. **Avaliação do Processo Oxidativo Avançado H₂O₂ no Tratamento de Efluente Contendo Vinilciclohexeno.** 2005. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://teses.ufrj.br/COPPE_D/LeniseDeVasconcellosFonsecaGoncalves.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2011.

GONÇALVES, M. S. T.; CAMPOS, A. M. F. O.; PINTO, E. M. M. S.; PLASÊNCIA, P. M. S.; QUEIROZ, M. J. R. P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, v. 39, n. 5, p. 781-786, 1999.

GONZALEZ, M. C.; BRAUN, A. M.; PREVOT, A. B.; PELIZETTI, E. Vacuum-Ultraviolet(VUV) Photolysis of Water Mineralization of Atrazine. *Chemosphere*, v. 28, n. 12, p. 2121-2127, 1994.

HASEGAWA, M. C. **Tratamento de efluente da indústria de couros para a remoção de cor e demanda química de oxigênio**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009. Disponível em: <www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000149450>. Acesso em: 17 dez. 2011.

HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMED, A. J. F.; ALAM, S. S.; HOSSAIN, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 1-2, p. 471-477, 2007.

HELTZ, G. R.; ZEPP, R. G.; CROSBY, D. G. **Aquatic and surface photochemistry**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 552 p.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of metylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001.

JACOB, L.; HASHEM, T. M.; KANTOR, M. M.; BRAUN, A. M. Vacuum-Ultraviolet(VUV) Photolysis of Water:Oxidative Degradation of 4-chlorophenol.*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 75, n. 2, p. 97-103, 1993.

JIANG, D.; ZHAO, H.; JIA, Z.; CAO, J.; JOHN, R.; Photoelectrochemical of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.144, n. 2-3, p. 197-204, 2001.

KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*, v. 54, n. 1, p. 119-130, 1999.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. *Applied catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

_____ ; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO₂ suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Water Research*, v. 36, n. 11, p. 2733-2742, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical process for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LIPP, L.; PLETCHER, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *Electrochimica acta*, v. 42, n. 7, p. 1091-1099, 1997.

LORAINÉ, G. A.; GLAZE, W. H. Destruction of Vapor Phase Halogenated Methane by Means of Ultraviolet Photolysis. In: *Proceeding of the 47th Industrial Waste Conference*. Chelsea: Lewis Publishers, 1992. p. 309-316.

MACEDO, L. C. M. **Degradação fotoeletrocatalítica de um azocorante sintético utilizado na indústria do couro sobre ITO/TiO₂**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005. Disponível em: <bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000112311>. Acesso em: 17 dez. 2011.

_____; PAULI, E. D.; MANECHINI, B. P.; ZAIA, D. A. M.; DE SANTANA, H. Residual waters treatment by heterogeneous photocatalysis: A study of experimental parameters applied the photoelectrocatalysis. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 27, n. 1, p. 11-21, 2006.

MACK, J.; STILLMAN, M. J. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 219-221, p. 993-1032, 2001.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of orange-G by advanced oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 2, p. 338-343, 2010.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002.

MATTHEWS, R. W. Response to the comment photocatalytic reactor design – an example of mass transfer limitations with an immobilized catalyst. *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 23, p. 6853-6854, 1988.

MELQUIADES, F. L.; FERREIRA, D. D.; APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; LONNI, A. G.; OLIVEIRA, F. M.; DUARTE, J. C. Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology. *Analytica Chimica Acta*, v. 613, n. 2, p. 135-143, 2008.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water-purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Review*, v. 22, n. 6, p. 417-425, 1993.

_____; VALENZUELA, M. A. The photo-oxidation of water by sodium persulfate, and other electron acceptors, sensitized by TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 165, n. 2, p. 25-34, 2004.

NAVEEN, N.; SARAVANAN, P.; BASKAR, G.; RENGANATHAN, S. Equilibrium and kinetic modeling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged *Hydrilla verticillata*. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, n. 3, p. 463-469, 2011.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODÍCIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. Conversion of light to electricity by Cis-X2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *Journal of American Chemical Society*, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993.

- NEPPOLITAN, B.; CHOI, H. C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, v. 46, n. 8, p. 1173-1181, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- OLLIS, D. F.; SAUER, M. L.; HALE, M.; Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 88, n. 2-3, p. 169-178, 2009.
- PALOMBARI, R.; RANCHELLA, M.; ROL, C.; SEBASTIÁN, G. V. Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 71, n. 3, p. 359-368, 2002.
- PASPALTSIS, I.; BERBERIDOU, C.; POULIOS, I.; SKLAVIADIS. Photocatalytic degradation of prions using the photo-Fenton reagent. *Journal of Hospital Infection*, v. 71, n. 2, p. 149-156, 2009.
- PASSOS, J. A. L.; PEREIRA, F. A.; TOMICH, S. Approaches and practices related to hazardous-waste management, processing and final disposal in Germany and Brazil. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 8, p. 105-116, 1994.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Iron (Fe³⁺) - Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.
- RÀFOLS, C.; BARCELÓ, D. Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatographic-atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 777, n. 1, p. 177-192, 1997.
- RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 4, p. 171-192, 2008.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
- RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. J. The Photo-Fenton Reaction- An Effective Photochemical Wastewater Treatment Process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 73, n. 1, p. 75-78, 1993.
- SABATE, J.; ANDERSON, M. A.; KIKKAWA, H.; EDWARDS, M.; HILL Jr., C. G. A kinetic-study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO₂ membranes supported on glass. *Journal of Catalysis*, v. 127, n. 1, p. 167-177, 1991.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CARTER, S.R. Ferrioxalato-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANINCHAMY, M.; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar energy Materials and Solar Cells*, v. 77, n. 1, p. 65-82, 2003.

_____; SHANKAR, M. V.; PALANINCHAMY, M.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Photocatalytic decomposition of leather dye – Comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, n. 1-3, p. 153, 2002.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 1995. 276 p.

SAQUIB, M.; MUNEER, M. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, v. 56, n. 1, p. 37-49, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. 678 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SO, C., M.; CHENG, M. Y.; YU, J. C.; WONG, P. K. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, v. 46, n. 6, p. 905-912, 2002.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTS, K.; SPILOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic process. *Desalination*, v. 250, n. 1, p. 345-350, 2010.

SPADARO, J. T.; RENGANATHAN, V. Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Azo Dyes: Mechanism of Disperse Yellow 3 Degradation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 132, n. 1, p. 301-307, 1994.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, I. D.; XENOPHON, E. V. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 40, n. 4, p. 271-286, 2003.

TANG, W. Z.; AN, H. Uv/TiO₂ photocatalytic oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. *Chemosphere*, v. 31, n. 9, p. 4157-4170, 1995.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. Washington: Office of Research and Development, 1998. 97 p.

WANG, W. Y.; KU, Y. Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. *Water Research*, v. 40, n. 12, p. 2249-2258, 2006.

YANG, Y. W.; LIN, K. S.; WANG, P. H.; CHIEN, Y. C. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water. *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4279-4283, 2000.

YEUNG, Z. L. L.; KWOK, R. C. W.; YU, K. N. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Applied Radiation and Isotopes*, v. 58, n. 3, p. 339-346, 2003.

YU, Y.; ZHUANG, Y. Y.; LI, Y.; QIU, M. Q. Effect of dye structure in interaction between organic flocculant PAN-DCD and dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 6, p. 1589-1596, 2002.

ZEPP, R.G., FAUST, B.C., HOIGNÉ, J. The Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, v. 26, n. 2, p. 313-319, 1992.

ZHAN, H.; TIAN, H. Photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO₂ suspension. *Dyes and Pigments*, v. 37, n. 3, p. 231-239, 1998.