



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM QUÍMICA DOS RECURSOS NATURAIS**

Dissertação de mestrado

**Otimização da descoloração fotocatalítica
do azocorante direct orange 34 em
suspensão aquosa de TiO₂**

Mestrando: Eduardo Niehues

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

**LONDRINA-PR
2007**

EDUARDO NIEHUES

**Otimização da descoloração fotocatalítica
do azocorante direct orange 34 em
suspensão aquosa de TiO₂**

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

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

Londrina - PR
2007

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Keiko Takashima - orientadora

Prof. Dr. Noboru Hioka - UEM

Prof. Dr. Henrique Santana - UEL

Londrina, 11 de Outubro de 2007

DEDICATÓRIA

- ✓ À Deus, por me dar forças para superar os momentos mais difíceis, iluminando sempre o meu caminho.
- ✓ Aos meus pais e irmãos, que sempre me deram bons conselhos e não mediram esforços para me dar conforto e carinho.

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Professora Dra. Keiko Takashima, por orientar-me com dedicação e empenho.
- ✓ Às professoras Dra. Ieda Spacino Scarmínio e Dra. Aneli de Melo Barbosa, pela contribuição inestimável neste trabalho.
- ✓ Aos professores do Programa de Mestrado e à coordenadora Profa. Dra. Maria Cristina Solci, pelo conhecimento adquirido neste período.
- ✓ Aos professores do Departamento de Química.
- ✓ Aos técnicos de laboratório, Ivanira, Jurandir e Nelson, ao responsável pelo almoxarifado Mauro e aos secretários do Departamento de Química Rose e Rogério, que sempre me auxiliaram quando precisei.
- ✓ Aos companheiros de laboratório, especialmente à Débora, Lízia e Alex.
- ✓ Aos meus amigos Antônio, Daniele, Marcela e Michele pelo companheirismo.
- ✓ Aos meus familiares, sempre preocupados com o meu bem estar e formação.
- ✓ Aos funcionários do Laboratório de Hidráulica e Saneamento – CTU, em especial à Gisselma e à Alessandra, pelas análises de água.
- ✓ Aos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho
- ✓ À Dystar S/A por ter cedido o azo corante utilizado neste trabalho.
- ✓ À Degussa, pela doação do dióxido de titânio, instrumento deste trabalho.
- ✓ Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

ÍNDICE ANALÍTICO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Índice de tabelas.....	iii
Índice de figuras.....	iv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 AZO CORANTE.....	1
1.1.1 Isomerização.....	3
1.1.2 Tautomerismo.....	5
1.1.3 Deslocamentos batocrômico e hipsocrômico.....	6
1.2 QUESTÃO AMBIENTAL.....	7
1.3 QUALIDADE DA ÁGUA.....	9
1.4 PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO PELO FUNGO BOTRYOSPHERA RHODINA.....	10
1.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs).....	10
1.5.1 Processo H ₂ O ₂ /UV.....	10
1.5.2 Processo O ₃ /UV.....	11
1.5.3 Processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	12
1.5.4 Processo foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV/Vis).....	12
1.5.5 Fotocatálise heterogênea.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 GERAL.....	16
2.2 ESPECÍFICOS.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 EQUIPAMENTOS.....	17
3.2 MATERIAIS.....	17
3.3 REAGENTES.....	18
3.4 MICRORGANISMO.....	18
3.5 PREPARO DE SOLUÇÕES E SUSPENSÃO.....	19
3.5.1 Solução de direct orange 34.....	19
3.5.2 Suspensão de TiO ₂	19
3.5.3 Padronização de peróxido de hidrogênio.....	19
3.5.4 Solução de oxidantes.....	19
3.5.5 Meio Mínimo de Vogel (1956).....	20
3.5.6 Solução de glucose.....	20

3.5.7 Solução de VGA.....	20
3.6 Descoloração de direct orange 34.....	21
3.6.1 Ação da radiação artificial	21
3.6.2 Ação da radiação solar.....	22
3.6.3 Ação de Botryosphaeria rhodina	22
3.7 DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESCOLORAÇÃO.....	23
3.8 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE DESCOLORAÇÃO.....	24
3.9 PLANEJAMENTO FATORIAL	25
3.10 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA TRATADA PELO SISTEMA TiO ₂ /UV/OXIDANTE	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁵	29
4.1.1 Cálculo dos efeitos dos fatores	29
4.1.2 Descoloração de DO34 no ponto central.....	36
4.2 DESCOLORAÇÃO DE DO34 EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS	36
4.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE OXIDANTES	39
4.3.1 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio	40
4.3.2 Efeito da adição de periodato de sódio	42
4.4 DESCOLORAÇÃO DE DO34 NA PRESENÇA DO FUNGO BOTRYOSPHERA RHODINA ..	45
4.5 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA TRATADA PELO PROCESSO TiO ₂ /UV/OXIDANTE	46
5. CONCLUSÃO	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

NIEHUES, E. Otimização da descoloração fotocatalítica do azocorante direct orange 34 em suspensão aquosa de TiO₂. 2007, 53 pág. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

Resumo

A degradação/descoloração de azocorantes tem recebido atenção considerável nos últimos anos devido aos vários problemas ambientais gerados pelo descarte deste material em efluentes industriais. Além disso, estes efluentes podem ser potencialmente tóxicos e carcinogênicos como consequência da existência de grupos aromáticos e heteroátomos em suas moléculas. Por isso ao serem descartados em rios representam ameaça a todas formas de vida, inclusive humana. A degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, utilizando TiO₂ como catalisador, tem sido muito utilizada nas últimas décadas. Este processo é capaz de degradar, entre outros poluentes, os corantes sintéticos, um dos vários contaminantes orgânicos presentes em águas naturais. Neste trabalho investigou-se a fotodescoloração do azo corante Direct Orange 34 (DO34) em suspensão aquosa de TiO₂ sob radiação artificial. Para otimizar as condições experimentais realizou-se o planejamento fatorial 2⁵, utilizando-se como resposta a porcentagem de descoloração após 240 min de irradiação. Os cinco fatores considerados foram as concentrações de DO34 e TiO₂, a velocidade de agitação, a saturação de ar e o tempo de adsorção com o reator fechado a 30°C. Dentre as 32 irradiações realizadas, a melhor condição ou a maior porcentagem de descoloração equivalente a 75%, foi obtida utilizando-se as concentrações de 2,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ de DO34 e 1,0 g L⁻¹ de TiO₂, velocidade de agitação de 600 rpm, sem saturação de ar e tempo de adsorção de 15 min para uma irradiância artificial de 0,75 mW cm⁻². A descoloração de 94,78% nestas condições, ocorreu em 780 min, resultando em uma constante de velocidade, k_{obs} , de 0,54x10⁻² min⁻¹. Aumentando-se a irradiância para 1,5 mW cm⁻², 99,13% do azo corante descoloriu em 180 min e a k_{obs} foi de 2,2x10⁻² min⁻¹, enquanto que para a irradiância solar de 4,08 mW cm⁻² a descoloração de DO34 foi de 98,90% obtendo-se uma k_{obs} de 2,7 x10⁻² min⁻¹. A adição de oxidantes como peróxido de hidrogênio, H₂O₂ e periodato de sódio NaIO₄ de 0,1 a 5,0 g L⁻¹ na suspensão aquosa de TiO₂ e DO34, aumentou a velocidade de descoloração. A adição de 0,5 g L⁻¹ de H₂O₂ descoloriu 89,45% em 4 h, enquanto a adição de 1,0 g L⁻¹ de NaIO₄ descoloriu 98,48% em 45 min. A descoloração de DO34 também foi estudada na presença do fungo *Botryosphaeria rhodina*, obtendo-se 70,58% após cinco dias de cultivo. A qualidade de água, obtida após otimização do tratamento fotocatalítico, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), cor, turbidez e pH, indicaram que apenas o pH necessita de ajuste, segundo a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005.

Palavras-chave: Descoloração fotocatalítica, direct orange 34, TiO₂, oxidantes, planejamento fatorial, *Botryosphaeria rhodina*.

NIEHUES, E. Optimization of the photocatalytic decolorization of direct orange 34 azo dye in an aqueous suspension of TiO₂. 2007. 53 p. Dissertation (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina - PR.

Abstract

Dye degradation/decolorization has drawn considerable attention in the last years due to the several environmentally problems generated by dye-contaminated industrial waste streams. Furthermore, these solutions can be potentially toxic and carcinogenic as consequence of the existence of aromatic groups and heteroatoms in their chemical structures. On mixing with water bodies, they threat all forms of life, including human. The photocatalytic degradation through the titanium dioxide has been one of the potential alternatives to decolorize and to reduce recalcitrant wastewater loads from textile dyeing and finishing effluents. This process is characterized by the generation and subsequent reaction of radicals, mainly hydroxyl radical. In this work the decolorization of a mono azo dye, direct orange 34 (DO34), in TiO₂ aqueous suspension under artificial radiation was investigated. The optimized experimental conditions were carried out using a 2⁵ full factorial design to evaluate the concentrations of DO34 and TiO₂, the stirring speed, the air saturation, and the adsorption time with closed reactor at 30°C. The decolorization percentage after 4 h irradiation was used as analytical response. Among 32 (2⁵) assays, the largest decolorization percentage of 75% was obtained, when 2.0x10⁻⁴ mol L⁻¹ DO34, 1.0 g L⁻¹ TiO₂, with a stirring speed of 600 rpm without air saturation and an adsorption time of 15 min for an irradiance of 0.75 mW cm⁻² were used. In these conditions the azo dye expended 780 min to decolorize 94.78%, resulting in a rate constant of 0.54x10⁻³ min⁻¹. When the irradiance was enhanced to 1.5 mW cm⁻², the azo dye decolorized 99.13% in 180 min, giving a rate constant of 2.2x10⁻² min⁻¹. Under solar irradiation (4.08 mW cm⁻²) the azo dye decolorization reached 98.90% in 120 min, or a rate constant of 2.7x10⁻² min⁻¹. The oxidants addition, such as hydrogen peroxide and periodate ion from 0.1 to 5.0 g L⁻¹ concentration range, enhanced the rate constant. The largest decolorization percentage (89.45%) took place in 4 h, when 0.5 g L⁻¹ H₂O₂ was added, whereas with the addition of 1.0 g L⁻¹ periodate, the azo dye was decolorized 98.45% in 45 min. This azo dye was decolorized 70.58% in the presence of *Botryosphaeria rhodina* fungus after five days cultivation. The water quality, obtained after optimization of the photocatalytic treatment, in terms of chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), dissolved oxygen (DO), colour, turbidity, and pH indicated that only the pH needs an adjustment, according to nº 357 CONAMA Resolution of March 17, 2005.

Keywords: decolorization photocatalytic, direct orange 34, TiO₂, oxidants, factorial design, *Botryosphaeria rhodina*.

Índice de Tabelas

Tabela 1: Absorções máxima e absortividades molares de azobenzeno e 4-N-dimetilaminoazobenzeno, e seus ácidos conjugados (banda $\pi \rightarrow \pi^*$)....	7
Tabela 2: Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial para irradiação de DO34.	25
Tabela 3: Ordem padrão, condições experimentais para 32 irradiações de DO34 em suspensão de TiO ₂	26
Tabela 4: Resultado da multiplicação de sinais para os efeitos de interação.	28
Tabela 5: Porcentagem de descoloração das 32 condições do planejamento fatorial.	30
Tabela 6: Porcentagem de descoloração para o planejamento fatorial 2 ³	34
Tabela 7: Efeito da irradiância na constante de velocidade e na porcentagem de descoloração de DO34.....	37
Tabela 8: Composição da água após o tratamento do azo corante DO34 pelo processo fotocatalítico em suspensão aquosa de TiO ₂	46

Índice de Figuras

Figura 1: Estruturas químicas de alguns azo corantes.....	2
Figura 2: Representação do equilíbrio entre os isômeros <i>cis</i> (<i>Z</i>) e <i>trans</i> (<i>E</i>) de azo benzeno.....	3
Figura 3: Espécies distintas de dois tautômeros, azo-hidrazona , estabilizados pela ligação de hidrogênio.....	4
Figura 4: Deslocamento da posição de equilíbrio de 1,4-fenilazonaftol para hidroxiazó ou cetohidrazona.....	5
Figura 5: Equilíbrio tautomérico entre o 4-hidroxiazobenzeno e a 4-cetohidrazona.....	6
Figura 6: Processos de oxidação e de redução gerados pela adsorção de água e de corante sobre a superfície da partícula de semicondutor.....	14
Figura 7: Fórmula estrutural de DO34.....	16
Figura 8: Câmara de irradiação: 1, reator cilíndrico; 2, agitador magnético; 3, lâmpada de vapor de mercúrio; 4, cortina; 5, seringa; 6, banho termostático; 7, termômetro; 8, radiômetro.....	22
Figura 9: Espectros UV-Vis, da água (a) e da solução de meio mínimo de Vogel 2% (v/v) e glucose 1% (m/v) (b).	24
Figura 10: Médias das replicatas para os fatores 1, 2 e 4, calculadas pelo conjunto de repetições: A (1, 5, 17, 21), B (2, 6, 18, 22), C (9, 13, 25, 29), D (10, 14, 26, 30), E (3, 7, 19, 23), F (4, 8, 20, 24), G (11, 15, 27, 31) e H (12, 16, 28, 32).	35
Figura 11: Face inferior do cubo representada pelas irradiações sem saturação de ar. As percentagens nos vértices representam as respostas médias e a seta indica a direção da condição ideal.....	36
Figura 12: Descoloração de DO34 em suspensão aquosa nas condições do ponto central, sob irradiação de (▪) ($0,75 \pm 0,07$) mW cm^{-2} , (●) ($1,5 \pm 0,07$) e (▲) ($4,08 \pm 0,19$) mW cm^{-2}	39
Figura 13 : Efeito da adição de H_2O_2 na descoloração de DO34 ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}), na ausência (●) e na presença (■) de TiO_2 ($1,0$ g L^{-1}) a 30 °C.....	40
Figura 14: Efeito da adição de NaIO_4 na descoloração de DO34 a 30 °C na ausência (●) e na presença (■) de TiO_2 , mantendo as demais condições iguais as do ponto central.....	43
Figura 15: Espectro UV-VIS da descoloração de DO34 $2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} pelo fungo <i>Botryosphaeria rhodina</i>	45

1. INTRODUÇÃO

As cores sempre exerceram fascínio sobre a humanidade e são utilizadas principalmente para deixar os produtos mais sedutores para o consumidor. Por toda a história, os corantes e os pigmentos foram objetos de atividades comerciais. Substâncias tanto orgânicas quanto inorgânicas, naturais ou sintéticas, dão cor as roupas, aos papéis, às casas, aos carros, aos lábios, entre outras. Embora, a maioria dos mais de 10 mil compostos produzidos em escala industrial seja consumida pela indústria têxtil, as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são considerados usuários importantes. Como a demanda é muito grande e diversa, os químicos são desafiados a produzir corantes e pigmentos com propriedades particulares. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração devem apresentar alta afinidade ao objeto a ser colorido, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente (Guaratini & Zanoni, 2000). O corante é classificado de acordo com a estrutura química (antraquinona, azo, triarilmetano, alocianina, carbonila, etc) e conforme o material ao qual é aplicado. Os principais grupos pelo modo de fixação são os reativos, os diretos, os azóicos e os branqueadores (Zollinger, 1991). O Colour Index é uma publicação da Society of Dyers and Colourists, que apresenta todos os corantes e pigmentos comerciais, atribuindo um índice de cor (C.I.) de nome genérico que inclui a classe de aplicação, a cor, a fórmula química e o número que indica sua descoberta cronológica (Colour Index, 1971).

1.1 Azo corante

Aproximadamente 50% da produção global de corantes sintéticos (700.000 t) possuem em suas estruturas um ou mais grupos cromóforos azo (-N=N-) ligados aos anéis aromáticos (Habibi *et al.*, 2005). Estes corantes, conhecidos como azo corantes são utilizados em grande escala devido à simplicidade de síntese por diazotização e acoplamento azo, e classificados em monoazo, diazo,

triazos e assim por diante (Figura 1), de acordo com a quantidade de ligações azo presentes (Zollinger, 1991).

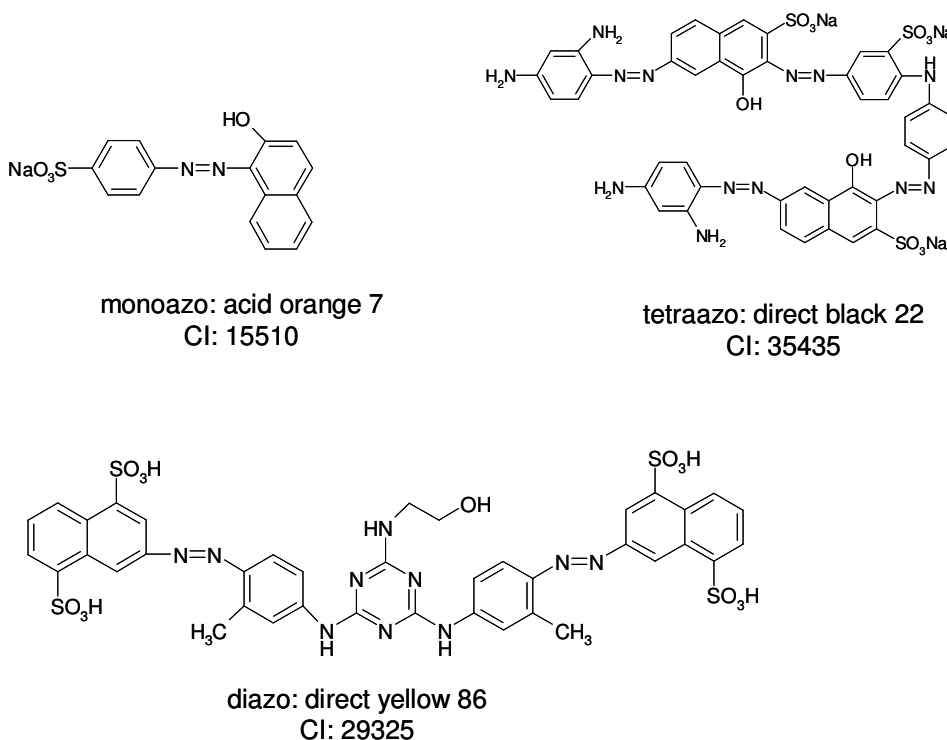


Figura 1: Estruturas químicas de alguns azo corantes.

Os azo corantes dão brilho e cor muito mais intensos do que as antraquinonas, outra classe de corantes mais comum. A capacidade de retenção desses corantes ao material em que são aplicados é de razoável a boa, mas não tão boa quanto das classes carbonila e ftalocianina. A grande vantagem dos azo corantes é o baixo custo dos processos envolvidos na manufatura (www.chem.bris.ac.uk/webprojects2002, acessado 07/08/2007).

A estabilidade dos corantes à luz depende não apenas dos fatores relacionados ao material em que são aplicados, mas também da energia da radiação incidente e a facilidade com que os intermediários são formados (Kuramoto, 1996). Por isso, serão consideradas a seguir, algumas características decorrentes da estrutura como isomerização, tautomerismo e efeitos hipso e batocrômicos, importantes na interpretação de alguns resultados.

1.1.1 Isomerização

Isômeros são compostos que apresentam a mesma fórmula molecular e estruturas moleculares diferentes, por isso não apresentam as mesmas propriedades. Em alguns casos a diferença de estrutura é tão acentuada que, os isômeros são classificados em famílias químicas distintas, como ocorre com o álcool etílico e o éter dimetílico. Em outros casos, diferem entre si pela disposição espacial dos átomos dos estereoisômeros conformacionais (Morrison, 1996). Devido à facilidade de interconversão de quase todos os conjuntos de isômeros conformacionais, o equilíbrio favorece a forma do isômero mais estável (Morrison, 1996). O equilíbrio entre um par de isômeros *cis/trans* (ou *Z/E*) de azobenzeno, estrutura básica de azo corante, é mostrado na Figura 2.

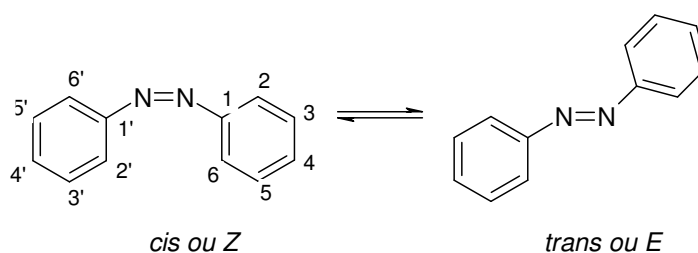


Figura 2: Representação do equilíbrio entre os isômeros *cis* (*Z*) e *trans* (*E*) de azo benzeno.

Nesta figura, os anéis benzênicos no isômero *trans* estão bem separados um do outro; enquanto que no *cis*, há maior aglomeração e menor estabilidade por estarem mais próximos quando comparada ao *trans* (Morrison, 1996). Quando uma solução de azobenzeno em tolueno for irradiada em 365 nm o equilíbrio é deslocado para 91% do isômero *trans*, porque esta conformação possui o coeficiente de absorvidade molar relativamente maior neste comprimento de onda. Quando irradiado com luz em 405 e 436 nm, apenas 12 e 14% respectivamente, estão presentes como isômero *trans* no equilíbrio (Zollinger, 1991). Isto pode resultar no fotocromismo, ou seja, na mudança de cor induzida pela luz de modo reversível. Em sistemas fotocromicos, a remoção da fonte de radiação altera drasticamente o espectro de absorção, revertendo o sistema ao seu estado inicial. Este efeito envolve freqüentemente o aparecimento de cor em

um material incolor, embora variações entre cores também sejam visíveis e conhecidas (Wayne & Wayne, 1999).

Quando o azo benzeno (Figura 2) não possui nenhum substituinte doador de elétrons na posição-4 ou nenhum substituinte doador ou receptor de elétrons nas posições 4 e 4' respectivamente, é dominante a forma *trans*, de acordo com o mecanismo de inversão, ou seja, a rotação ao redor da ligação simples N-N da molécula no estado de transição. Este mecanismo é também dominante na presença de um grupo doador de elétrons forte ($-NR_2$) e nenhum receptor de elétrons na posição 4' ($X=H$). Isto é compreensível, devido à menor potência em arrancar um elétron de um grupo fenilazo não substituído. Além dos isômeros *cis-trans*, diversos rotâmeros planares de ligação simples C-N são possíveis para os derivados de azo-benzeno com substituintes na posição *o*- e *m*- e aos fenilazonaftalenos (Zollinger, 1991).

Em praticamente todos os azocorantes aniônicos reais o equilíbrio *cis-trans* aparentemente ocorre em favor da forma *trans* de tal modo que a presença do isômero *cis* não é certa. A causa mais provável é o fato de estes corantes serem, quase sem exceção, *o*-hidroxi, *o*-amino-azocompostos. Estes substituintes são ligados aos β -azo-nitrogênio por uma ligação de hidrogênio que, estabilizam a configuração *trans* (Figura 3). A presença de uma ligação de hidrogênio forte nestes orto-compostos os tornam ácidos mais fracos do que seus *p*-isômeros, pois nestes não há as ligações de hidrogênio (Zollinger, 1991). Isto apresenta uma importância prática porque a dissociação do grupo hidroxila leva a variação de cores indesejáveis.

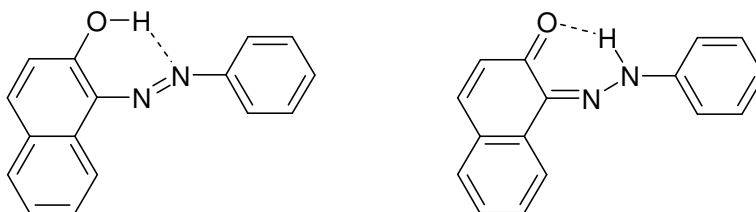


Figura 3: Espécies distintas de dois tautômeros, azo-hidrazona, estabilizados pela ligação de hidrogênio.

Com o aumento da intensidade receptora de substituintes na posição 4' de 1,2- fenilazonaftol (Figura 3) e de 1,4-fenilazonaftol (Figura 4), o equilíbrio se desloca para o lado do cetohidrazona. Por outro lado, um doador na posição 4' desloca o equilíbrio para o lado do hidroxiazo. O grupo azo (-N=N-) é um receptor de elétrons, enquanto que o amino (-NH-), um doador de elétrons. Então, um substituinte doador de elétrons estabiliza o azotautômero. O isômero de hidrazona é favorecido se um substituinte "receptor" de elétrons estiver presente no anel aromático que não contiver o grupo hidroxila (Zollinger, 1991).

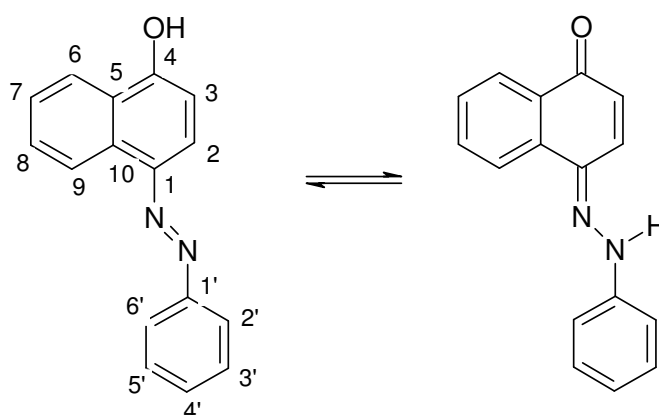


Figura 4: Deslocamento da posição de equilíbrio de 1,4-fenilazonaftol para hidroxiazo ou cetohidrazona.

1.1.2 Tautomerismo

O termo tautomerismo designa a ambigüidade estrutural originada a partir de rearranjos rápidos e reversíveis. Mais frequentemente, o termo é aplicado à migração de próton entre dois ou mais sítios básicos e conjugados. Deslocamentos tautoméricos de prótons são reações ácido-base internas e os vários isômeros estruturais resultantes destas migrações são conhecidos como tautômeros (Cram & Hammond, 1967; Morrison, 1996). A Figura 5 mostra o equilíbrio tautomérico entre o 4-hidroxiazobenzeno e a 4-cetohidrazona.

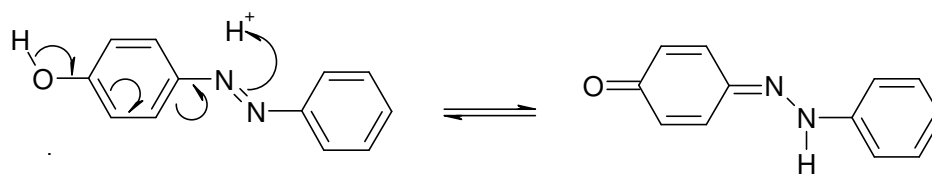


Figura 5: Equilíbrio tautomérico entre o 4-hidroxi-azobenzeno e a 4-cetohidrazona.

Cada espécie tautomérica é identificada pelo seu espectro característico. Neste tipo de tautomeria o equilíbrio favorece o ácido mais fraco. Nos aminoazobenzenos, por exemplo, o par eletrônico do grupo azo possui o pK_a maior que o observado para o grupamento amino. Isto significa que em solução ácida, o par eletrônico sobre o grupo azo é protonado antes do grupo amino. Este comportamento é importante porque a protonação do azo altera o comportamento cinético da foto e termo-isomerização devido aos equilíbrios tautoméricos. As propriedades ácido-base dos compostos azo-aromáticos são bastante relevantes para os azo corantes, desde que a formação de ácidos e bases conjugados sempre dão origem à mudança de cor e atuam como indicadores de pH (Zollinger, 1991).

1.1.3 Deslocamentos batocrômico e hipsocrômico

Ao aumentar a extensão das ligações duplas conjugadas em uma molécula, a energia dos níveis eletrônicos é alterada. Como resultado, a energia necessária para a absorção de um elétron no orbital ligante π ou estado fundamental (HOMO) para um orbital antiligante π^* ou estado excitado (LUMO) é deslocado para comprimentos de onda mais longos. Esta mudança no espectro é chamada de efeito batocrômico. Quando o número de ligações duplas conjugadas diminui, ocorre o efeito hipsocrômico, havendo aumento na energia ou frequência. A Tabela 1 mostra a absorção máxima $\pi \rightarrow \pi^*$ das formas *trans* de azobenzeno e 4-N-dimetilaminoazobenzeno.

Tabela 1: Absorções máxima e absorvidades molares de azobenzeno e 4-N-dimetilaminoazobenzeno, e seus ácidos conjugados (banda $\pi \rightarrow \pi^*$)

	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<i>Azobenzeno:</i>		
base	316	22387
ácido conjugado	418	23988
<i>4-N-dimetilaminoazobenzeno:</i>		
base	402	27542
protonação amino	320	21877
protonação azo	520	61659
diprotonação	410	28183

Por exemplo, para o azobenzeno e o seu ácido conjugado ocorre o deslocamento batocrômico, pois as absorções ocorrem respectivamente em 316 e 418 nm. Por outro lado, a absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ para 4-N-dimetilaminoazobenzeno ocorre em 402 nm e para seu ácido conjugado com protonação amino em 320 nm, gera o deslocamento hipsocrômico. A protonação no grupo azo da molécula de 4-N-dimetilaminoazobenzeno gera o deslocamento batocrômico, pois a absorção é observada em 520 nm. Isto significa que o deslocamento batocrômico pode ser observado ao comparar o grupo azo no azobenzeno (316 nm) e no 4-N-dimetilaminoazobenzeno (402 nm). A protonação do nitrogênio amino desse derivado de 4-dimetilamino (320 nm), conduz a perda de ressonância em relação ao azobenzeno (316 nm), resultando em deslocamento hipsocrômico. Estes dois efeitos são muito importantes no uso e na interpretação de espectros eletrônicos de moléculas orgânicas (Zollinger, 1991).

1.2 Questão ambiental

Fundamental para manutenção da biodiversidade e de todos os ciclos naturais, para produção de alimentos, assim como para preservação da vida, a

água tem-se tornado cada vez mais um recurso estratégico para humanidade. Há algum tempo, os ambientalistas têm alertado o desperdício de água e de sua contaminação. Nas últimas décadas, a busca incessante por maior conforto e qualidade de vida tem impulsionado o desenvolvimento industrial, apontado como um dos principais responsáveis pela contaminação de águas subterrâneas e superficiais. De uma gama de contaminantes como fertilizantes e pesticidas descartados em ambientes aquáticos, os corantes sintéticos têm sido destacados como um dos mais notórios devido à dificuldade de biodegradação e descoloração, além de alta toxicidade (Gouvêa *et al.*, 2000; Galindo *et al.*, 2001; Papadam *et al.*, 2007). O descarte desses resíduos no ecossistema gera uma fonte dramática de poluição estética, eutrofização e perturbação da vida aquática, além do caráter mutagênico e carcinogênico (Gouvêa *et al.*, 2000; Houas *et al.*, 2001). Estima-se que aproximadamente 15 % da produção total de corantes sejam perdidas durante o seu processamento devido ao consumo incompleto (Tang & Chen, 2004; Papadam *et al.*, 2007).

Considerando-se a escassez crescente e conseqüentemente o alto custo para consumo de água em muitos países, tornaram-se necessárias encontrar novas alternativas para tratamento e reaproveitamento dos efluentes industriais (Gouvêa *et al.*, 2000; Macedo *et al.*, 2007).

Devido à complexidade e variedade de estruturas dos materiais descartados, assim como a resistência à biodegradação, o tratamento efetivo e particularmente, a degradação de efluentes coloridos, requerem a combinação de várias técnicas físicas, químicas e biológicas. Entre as técnicas físicas há a adsorção em carbono ativado, a filtração e a floculação que, simplesmente transferem o poluente orgânico do meio aquoso para o outro. As técnicas de tratamentos biológicos não degradam uma grande classe de poluentes orgânicos, entre os quais os corantes, por serem sintetizados para resistir à atividade biológica. Isto significa que a extensão do tratamento depende ou do grau de contaminação ou das necessidades do próximo uso. Dentro deste contexto, os tratamentos químicos tem proporcionado respostas mais adequadas, considerando-se que o poluente ao invés de ser transferido é degradado ou mesmo mineralizado. Estas são basicamente as razões pelas quais os processos

de oxidação avançados (POAs) vem recebendo maior atenção nas últimas décadas, devido ao potencial de degradação e mineralização de contaminantes orgânicos como corantes, pesticidas, fertilizantes e solventes orgânicos (Malato *et al.*, 2002; Konstantinou & Albanis, 2004; Pekakis *et al.*, 2006). Os POAs são caracterizados pela produção de radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$, espécie extremamente reativa (potencial de redução padrão 2,8V) que possui baixa seletividade de ataque (Hoffmann, *et al.*, 1995; Malato *et al.*, 2002). Entre as técnicas em POAs há reações que envolvem radiação UV e peróxido de hidrogênio, UV/H₂O₂ (Legrini *et al.*, 1993; Behnajady *et al.*, 2004 Shu & Chang, 2005), radiação UV e ozônio, UV/O₃ (Legrini *et al.*, 1993; Pera-Titus *et al.*, 2004), a reação Fenton, que ocorre na presença do íon Fe²⁺ e H₂O₂ (Pera-Titus *et al.*, 2004; Tantak & Chaudhari, 2006), foto-Fenton na presença de radiação UV, do íon Fe²⁺ e H₂O₂ (Pera-Titus *et al.*, 2004; Kusic *et al.*, 2006) e fotocatalise heterogênea mediada por semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) ou sulfeto de cádmio (CdS) (Hoffmann, *et al.*, 1995; Galindo *et al.*, 2001; Wilhelm & Stephan, 2007) entre outros. Mais recentemente, os POAs tem sido combinados para melhorar o desempenho total dos foto processos para o tratamento de efluentes (Augugliaro *et al.*, 2006).

1.3 Qualidade da água

A qualidade da água é fundamental para a manutenção da saúde e qualidade de vida dos seres humanos e outras formas de vida.

A Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 estabelece condições e padrões de lançamentos de efluentes. Entre os parâmetros físico-químicos são considerados, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), cor, turbidez e pH.

A DQO é comumente usada para medir a quantidade de substâncias orgânicas em água. As medidas de DQO são realizadas através de reação de agentes oxidantes. Entre estes, o dicromato de potássio tem mostrado ser mais efetivo, relativamente de baixo custo, fácil de purificar e capaz de oxidar quase completamente todos os compostos orgânicos.

A DBO é um procedimento químico para determinar o quanto rapidamente os organismos biológicos usam o oxigênio em um corpo d'água. O teste de DBO é realizado, diluindo-se a amostra com a água deionizada saturada com oxigênio, inoculando-a durante um período de 5 dias para a degradação bioquímica do material orgânico, medindo o oxigênio dissolvido (OD).

A turbidez é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar certa quantidade de água, conferindo uma aparência turva à mesma. Esta medição é feita com o turbidímetro ou nefelômetro, que compara o espalhamento de um feixe de luz que passa pela amostra com o feixe de igual intensidade pela suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento maior a turbidez. A turbidez em água é causada por matéria suspensa e coloidal como barro, lodo, matéria orgânica e inorgânica, algas e outras espécies microscópicas.

A cor é determinada por comparação visual da amostra com soluções coloridas de concentrações conhecidas. A comparação pode ser feita também com discos coloridos de vidro. O método padrão de medida de cor é o cobalto-platina, em que a unidade de cor é dada em 1 mg de platina / L na forma de íon cloroplatinato (Clesceri, *et al.*, 1998).

1.4 Processo de descoloração pelo fungo *Botryosphaeria rhodina*

O *Botryosphaeria rhodina* é um fungo isolado do cancro de eucalipto e selecionado como ligninolítico devido à capacidade de descolorir o corante poliaromático Poly R-478 em meio de cultivo submerso (Barbosa *et al.*, 1995). Tem sido o fungo mais estudado como produtor de lacase, que catalisa a degradação de diferentes compostos aromáticos.

1.5 Processos de oxidação avançados (POAs)

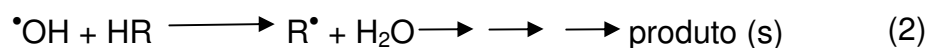
1.5.1 Processo H₂O₂/UV

A oxidação de poluentes pode ser realizada pelo radical hidroxila, gerado pela incidência da luz ultravioleta sobre o peróxido de hidrogênio. O mecanismo

mais comum para a fotólise de H_2O_2 é a clivagem da molécula em radical hidroxila com eficiência quântica de dois $\cdot\text{OH}$ formados por fóton de radiação absorvido como mostra a equação 1:



O radical hidroxila reage com o composto orgânico (HR) pela abstração de um átomo de hidrogênio para produzir o radical orgânico ($\text{R}\cdot$), subseqüentemente degradado em um ou mais produtos, como é mostrado na equação 2:



Entre as vantagens na utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante em comparação á outros métodos de tratamento químicos ou fotoquímicos, são mencionadas, a disponibilidade comercial do oxidante, a estabilidade térmica, a alta solubilidade em água e a formação de dois radicais hidroxila para cada molécula de H_2O_2 fotolisada (Legrini *et al.*, 1993; Behnajady *et al.*, 2004).

1.5.2 Processo O_3/UV

O processo UV/ O_3 pode oxidar uma grande faixa de compostos orgânicos. Um dos mecanismos propostos considera a homólise de O_3 pela incidência de luz UV (equação 3) e a reação subseqüente de oxigênio singlete, $\text{O}(^1\text{D})$, com água (equação 4) para produzir dois radicais hidroxila:



Outro mecanismo mais aceito é baseado na produção de peróxido de hidrogênio através da incidência do fóton na presença de H_2O conforme a equação 5:

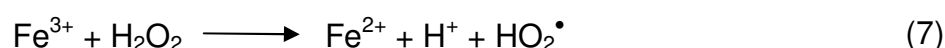
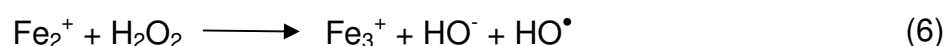


A formação de radical hidroxila então ocorreria pela incidência de luz sobre as moléculas de peróxido de hidrogênio como apresentado na equação 1.

Apesar de esta técnica ser efetiva na degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, a baixa solubilidade de ozônio em água, tem sido considerada uma limitação (Legrini *et al.*, 1993).

1.5.3 Processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

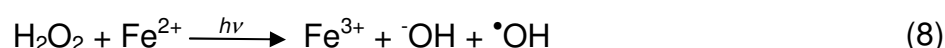
A reação Fenton é amplamente usada nos processos de oxidação catalíticos e está baseada na produção de radicais altamente oxidantes, a partir de reações sucessivas entre peróxido de hidrogênio e íons ferro (equações 6 e 7) (Lee & Yoon, 2004; Martinez *et al.*, 2005).



Este processo pode ser aplicado em águas residuais, esgotos e solos contaminados com redução da toxicidade, facilitando a biodegradabilidade e removendo a cor e o cheiro (Pera-Titus *et al.*, 2004).

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

Esta técnica é um aperfeiçoamento do processo Fenton, na qual é considerada a interação da radiação (UV ou Vis) com o reagente de Fenton, ou seja, com Fe^{2+} e H_2O_2 (equação 8) (Pera-Titus *et al.*, 2004).



Esta é uma técnica bastante eficiente para tratamento de água residual e solos, simples e barata, pois pode fazer uso da radiação solar como fonte de energia (Pera-Titus *et al.*, 2004). No entanto, para remover os íons ferro remanescentes

na solução é preciso empregar técnicas de precipitação e re-dissolução aumentando os custos operacionais (Martinez *et al.*, 2005).

1.5.5 Fotocatálise heterogênea

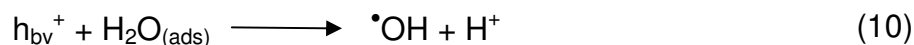
Semicondutores como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS são sensíveis a luz e podem atuar em processos redox, devido as suas estruturas eletrônicas, caracterizadas por bandas de valência completas e bandas de condução vazias (Hoffmann, *et al.*, 1995).

Durante as últimas duas décadas, o semicondutor dióxido de titânio, sob radiação UV, tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas contaminadas (Qamar *et al.*, 2005), por não ser tóxico, disponível a baixo custo e fotoquimicamente estável, ainda com a vantagem de a radiação solar poder ser usada como fonte de energia (Legrini *et al.*, 1993; Nahar, *et al.*, 2006).

A reação fotocatalítica é iniciada, quando a partícula de TiO_2 absorve um fóton de luz com energia maior ou igual à de “band gap” (3,2 eV), promovendo o elétron da banda de valência, $h\nu$, para a banda de condução, bc , formando o buraco (h_{bv}^+) ou sítio oxidante e o sítio redutor (e_{bc}^-) na superfície de TiO_2 , como mostra a equação 9 (Legrini *et al.*, 1993; Hoffmann, *et al.*, 1995; Konstantinou & Albanis, 2004):



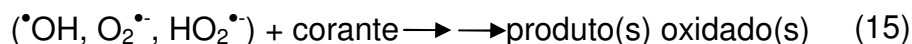
O buraco formado, h_{bv}^+ , na banda de valência reage tanto com a água (equação 10) quanto com o íon hidroxila (equação 11), adsorvidos na superfície do semicondutor, para gerar $\cdot\text{OH}$, ou ainda, oxida diretamente o corante (equação 12):



Por outro lado, o elétron da banda de condução reage com oxigênio molecular, reduzindo-o ao ânion radical superóxido, $O_2^{\bullet-}$ (equação 13), que, em seguida, reage com o próton para formar o radical hidróperóxido, HO_2^{\bullet} (equação 14). (Legrini *et al.*, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995; Konstantinou & Albanis, 2004):



O substrato pode, então, sofrer degradação oxidativa através da reação com esses radicais (equação 15). O substrato ou o corante, pode ser reduzido também diretamente pelo elétron da banda de condução, formando intermediários reduzidos (equação 16).



A Figura 6 ilustra algumas reações que ocorrem às moléculas de água e de substrato adsorvidas à superfície do semicondutor.

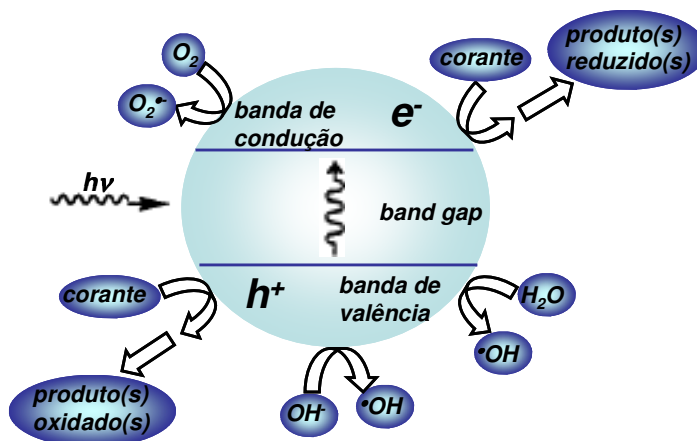
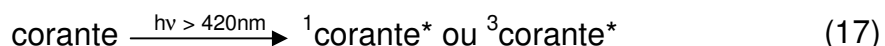


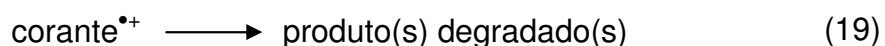
Figura 6: Processos de oxidação e de redução gerados pela adsorção de água e de corante sobre a superfície da partícula de semicondutor.

1.5.5.1 Oxidação fotossensibilizada

O corante pode sofrer oxidação fotossensibilizada ao absorver um fóton ($\lambda > 420\text{nm}$) e ser excitado a um estado energético mais elevado (singleto ou tripleto), mas insuficiente para degradá-lo (equação 17).



Assim, o corante com excesso de energia é convertido em radical catiônico ($\text{corante}^{\bullet+}$) transferindo o elétron para a banda de condução do TiO_2 (equações 18 e 19):



O radical iônico formado (equação 19) é então, degradado, enquanto que o elétron da banda de condução ao reagir com oxigênio molecular gera o ânion radical superóxido (equação 20) que, por sua vez, pode formar outras espécies oxidantes como demonstrado na equação 14.



Estudos recentes têm mostrado que uma grande quantidade de substratos orgânicos podem ser completamente fotomineralizados (CO_2 e H_2O) na presença de TiO_2 e oxigênio molecular e este processo pode ser usado para remoção da cor de efluentes coloridos (Hu *et al.*, 2003; Tang & Chen, 2004; Habibi *et al.*, 2005; Qamar *et al.*, 2005).

O monoazo corante direct orange 34, DO34 (CI 40215), 4-[(4-aminofenil)azo] benzenossulfonato de sódio (Figura 7) possui uma aplicabilidade bastante variada, pois pode ser utilizado no tingimento de algodão, de artefatos de couro e de papel. Apesar de possuir uma estrutura relativamente simples não

foi encontrado nenhum trabalho sobre descoloração ou degradação na literatura. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$ e $M = 299,29 \text{ g mol}^{-1}$.

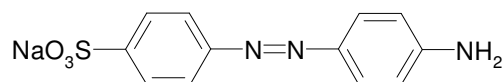


Figura 7: Fórmula estrutural de DO34.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Otimizar as condições experimentais e estudar o efeito da adição de oxidantes na descoloração fotocatalítica do monoazo corante direct orange 34, DO34, na presença de dióxido de titânio, TiO_2 .

2.2 Específicos

- ✓ Verificar os efeitos da variação das condições experimentais como as concentrações de DO34 e TiO_2 , a velocidade de agitação, a saturação de ar e o tempo de adsorção na descoloração de DO34 através do planejamento 2^5 .
- ✓ Verificar o efeito da irradiação artificial e solar na descoloração de DO34;
- ✓ Investigar a eficiência de descoloração de DO34 na presença de oxidantes como H_2O_2 e $NaIO_4$;
- ✓ Utilizar o fungo *Botryosphaeria rhodina* para descolorir o DO34.
- ✓ Determinar os parâmetros físico-químicos da água tratada pelo processo fotocatalítico.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

A descoloração fotocatalítica de DO34 foi realizada, utilizando-se os seguintes equipamentos: balança analítica, AND HR-200; ultrapurificador de água, USF Elga Máxima; banho ultrassônico, Thornton Gastrinox T7; pHmetro, Tecnal TEC2; agitador magnético, Fisaton 752; banho termostático com refrigeração, Tecnal TE-184; espectrofotômetros UV-Vis, Hitachi U-3000; radiômetro, Topcon UVR-2; estufa de secagem e esterilização, FANEM, 315SE.

A descoloração de DO34 na presença do fungo *Botryosphaeria rhodina* foi realizada, utilizando-se: autoclave, FABBE 103; câmara de fluxo laminar VECO VLFS-09; estufa bacteriológica, Nova Ética 411D; incubadora orbital, Tecnal Digimed BTC-9090; centrífuga, FANEN 206 BL.

Os parâmetros físico-químicos da água, resultante da descoloração de DO34, foram obtidos utilizando-se: COD Reactor, HACH DRB 200, Dissolved Oxygen Meter, YSI, Turbidimeter, HACH, Turbidimeter, HACH 2100P, Nessler Polycontrol, Quanti 200.

3.2 Materiais

A execução deste trabalho foi possível através da utilização dos seguintes materiais: balões volumétricos de 200 e 1000 mL; proveta de 250 mL; pipetas de 10 e 25 mL; bureta de 25 mL; frascos de Erlenmeyer de 125 mL; tubos de ensaio; placas de Petri; tubos de reação de 1,5 mL; lâmpada de vapor de mercúrio 125 W sem bulbo, Phillips, HPL-N125; reator cilíndrico de parede dupla em vidro borossilicato com tampa (volume interno, 200 mL; 9 cm de altura e 6 cm de diâmetro interno), compressor de ar, Hobby 14; termômetro digital, Extech 392085; filtros de membrana, Millipore Millex-GV Hydrophilic PVDF 0,22 µm; cronômetro digital, Ricoh 806 Chrono; cubeta de quartzo UVONIC (1,5 mL e 10 mm de caminho ótico); micropipetas, Biohit Proline pipetor (50-200 µL e 200-1000 µL) e Boeco Germany (10-100 µL); seringa graduada (5mL), BD Plastipak.

3.3 Reagentes

O monoazo corante direct orange 34 - CI 40215, $C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$, foi doação da DyStar e usado sem purificação prévia; o dióxido de titânio, TiO_2 , P-25, anatase/rutilo (80/20), área específica de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, foi gentilmente cedido pela Degussa; todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico: peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , 50-60%, P. A., Nuclear; oxalato de sódio, $Na_2C_2O_4$, 99,5%, P. A., Vetec; permanganato de potássio, $KMnO_4$, 99%, P. A., Vetec; ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 98% , P. A., Nuclear; periodato de sódio, $NaIO_4$, 99%, P. A., Carlo Erba; água purificada, USF Elga Máxima.

Para a descoloração de DO34 na presença do fungo *Botryosphaeria rhodina*, foram utilizados citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) 99%, Biotec; diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) 98%, Nuclear; nitrato de amônio (NH_4NO_3) 98%, Nuclear; sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 98%, Chemco; cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) 100%, Vetec; ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 99%, Synth; sulfato de zinco ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 99%, Synth; sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) 98%, Synth; sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 98%, Quimibrás; sulfato de manganês ($MnSO_4 \cdot H_2O$) 98%, CAAL; ácido bórico (H_3BO_3) 99%, Merck; molibdato de sódio ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) 84%, Synth; D-glicose anidra ($C_6H_{12}O_6$) 99%, Nuclear e agar, Biobrás, todos de grau analítico.

3.4 Microrganismo

O microrganismo utilizado neste trabalho *Botryosphaeria rhodina*, isolado do cancro de eucalipto (BARBOSA et al., 1996), foi cedido gentilmente pela Professora Aneli de M. Barbosa do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da UEL.

3.5 Preparo de soluções e suspensão

3.5.1 Solução de direct orange 34

A solução estoque de direct orange 34 (DO34) $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada adicionando-se 0,5986 g do corante em água deionizada e sonicando-a por 30 min em balão volumétrico de 1 L. A solução foi armazenada em frasco âmbar a temperatura ambiente. As diluições foram realizadas conforme a lei de diluição de Ostwald. O pH das soluções diluídas ($1,5 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$ e $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) denominado como pH natural, foi $7,0 \pm 0,2$ a temperatura ambiente.

3.5.2 Suspensão de TiO_2

A suspensão foi preparada, adicionando-se uma massa conhecida de TiO_2 em 150 mL de solução de corante, sob agitação constante em cerca de 420 rpm a 30°C . A concentração de TiO_2 foi variada de 0,5 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

3.5.3 Padronização de peróxido de hidrogênio

A determinação do teor de peróxido de hidrogênio (m/v) na solução comercial contendo 60% foi realizada, através da titulação com permanganato de potássio previamente padronizado com oxalato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Vogel, 1992). Em um frasco de Erlenmeyer de 125 mL adicionou-se a alíquota de 10 mL de H_2O_2 diluída na proporção 1:200 e 3 mL de H_2SO_4 $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e titulou-se com KMnO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Considerando-se que na titulação foram gastos 20,25 mL de KMnO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de H_2O_2 comercial foi de 61,7% (m/V).

3.5.4 Solução de oxidantes

Volumes de H_2O_2 correspondentes às concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e massas de NaIO_4 referentes às concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5

e $5,0 \text{ g L}^{-1}$, foram respectivamente adicionados em 150 mL de suspensão aquosa formada por TiO_2 e azocorante.

3.5.5 Meio Mínimo de Vogel (1956)

O meio mínimo de Vogel foi preparado, adicionando-se 150 g de citrato de sódio. $5\text{H}_2\text{O}$; 250 g de KH_2PO_4 ; 100 g de NH_4NO_3 ; 10 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5,0 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2,5 mL de solução de biotina (5 mg biotina / 50 mL de água) e 5,0 mL de solução de elementos-traço, completando-se o volume de 1000 mL com água deionizada. A solução de elementos-traço foi preparada, adicionando-se 5,0 g de ácido cítrico, 5,0 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1,0 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 0,25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,05 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0,05 g de H_3BO_3 (anidro) e 0,05 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, completando-se o volume de 100 mL com água deionizada.

3.5.6 Solução de glucose

A solução estoque de glucose 10% (m/v) foi preparada, adicionando-se 5,0 g de glucose em balão volumétrico de 50 mL utilizando água ultra pura. A glucose foi dissolvida e mantida em banho ultrassônico durante 10 minutos. As diluições foram preparadas conforme a lei de diluição de Ostwald.

3.5.7 Solução de VGA

O VGA (Vogel-glicose-ágar) foi preparado, adicionando-se 2% (v/v) de mínimo de Vogel, 1% (m/v) de glucose e 2% (m/v) de ágar, completando-se o volume de 100 mL com água deionizada.

3.6 Descoloração de direct orange 34

3.6.1 Ação da radiação artificial

A descoloração de DO34, sob irradiação artificial, foi realizada no interior de uma caixa cúbica de madeira (103.823 cm^3) (Figura 8). A radiação foi confinada através de uma cortina de tecido preto (4) na parte frontal. O reator cilíndrico (200 mL) em vidro borossilicato (1) foi colocado sobre o agitador magnético e conectado ao banho termostático com circulação de água (6). A lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo (3), foi fixada na parte superior central, a uma distância de 16 cm da superfície da suspensão. Inicialmente, 150 mL da solução de corante foi mantida a $(30,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$, medida através do termômetro digital (7). Em seguida, adicionou-se o TiO_2 , sob agitação constante de, no mínimo 420 rpm, cobrindo-o com uma caixa forrada com papel alumínio e ligou-se a lâmpada. As partículas do semicondutor foram mantidas em suspensão no escuro por, pelo menos, 15 min. Completado este tempo, a caixa de alumínio foi removida. A intensidade luminosa (irradiância) de $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ da lâmpada de vapor de mercúrio (125W) foi medida em 365 nm através do radiômetro (8) em intervalos regulares, posicionando-o ao lado do reator em altura equivalente à superfície da suspensão. Alíquotas de 1,2 mL foram removidas através de uma seringa em tempos pré-determinados e filtradas para remoção das partículas de TiO_2 . O pH da alíquota foi medido e o espectro UV-Vis, registrado de 200 a 900nm. O processo de saturação de ar da suspensão foi realizado, mergulhando uma das extremidades da cânula na suspensão e a outra no compressor de ar. Em irradiações nas quais as paredes foram internamente revestidas com papel alumínio, a irradiância aumentou de $(0,75 \pm 0,07)$ para $(1,50 \pm 0,07) \text{ mW cm}^2$.

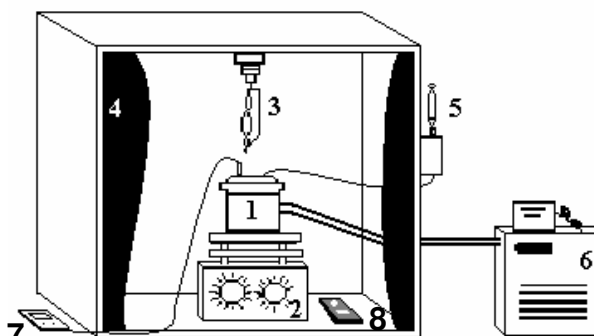


Figura 8: Câmara de irradiação: 1, reator cilíndrico; 2, agitador magnético; 3, lâmpada de vapor de mercúrio; 4, cortina; 5, seringa; 6, banho termostático; 7, termômetro; 8, radiômetro.

3.6.2 Ação da radiação solar

A descoloração do azocorante, sob irradiação solar, foi realizada entre 11 e 13 horas, em 09/03/2007, entre o Laboratório Laflurpe e o Bloco R do Departamento de Química (latitude 23° 19' 39" e longitude 51° 11' 59"). O reator cilíndrico, contendo a suspensão, foi colocado sobre o agitador magnético localizado a 70 cm de altura. A intensidade da radiação na superfície da suspensão foi de $(4,08 \pm 0,19) \text{ mW cm}^{-2}$, e a temperatura aumentou de 30,7 a 43,6 °C, mantendo-se constante após 90 min. A influência da variação térmica na suspensão durante a irradiação solar foi determinada revestindo-se externamente o reator com papel alumínio e medindo-se a porcentagem de descoloração em tempos pré-determinados.

3.6.3 Ação de *Botryosphaeria rhodina*

O *Botryosphaeria rhodina* foi mantido vivo em tubos de ensaio contendo solução de VGA (5 mL), glucose 1% (m/v) e ágar 2% (m/v) a 4 °C, com a superfície inclinada para ter uma área superficial de contato maior. A solução sólida formada foi repicada a cada 4 meses. As hifas desse fungo foram transferidas para uma placa de Petri contendo VGA e mantidas por 5 dias em

estufa bacteriológica a $(28 \pm 2^\circ)\text{C}$. Em seguida, 4 discos ($d = 0,7 \text{ mm}$) foram removidos e transferidos para um frasco de Erlenmeyer (125 mL) contendo a proporção de ar:meio líquido de 5:1. O meio líquido, aqui mencionado, foi composto pelo meio mínimo de Vogel 2% (v/v), glucose 1% (m/v) e DO34 $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A descoloração e a produção de biomassa fúngica foram avaliados pelos controles A e B, respectivamente. O controle A foi constituído pelo meio mínimo de Vogel 2% (v/v), glucose 1% (m/v) e DO34 $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sem o fungo e o B por 2% (v/v) de meio mínimo de Vogel, 1% (m/v) de glucose e 4 discos do microorganismo. Os três frascos de Erlenmeyers foram submetidos à agitação em incubadora orbital a 180 rpm e 28°C durante 5 dias. Após a interrupção do cultivo do microorganismo, centrifugou-se o conteúdo dos frascos de Erlenmeyer por 10 min a 4300 rpm. Registrou-se o espectro UV-Vis de 200 a 900 nm do sobrenadante para verificar a descoloração de DO34. A biomassa dos cultivos foi determinada por gravimetria a 70°C . Estes experimentos foram realizados em triplicata.

3.7 Determinação da porcentagem de descoloração

A porcentagem de descoloração de DO34 foi determinada calculando-se a área do espectro de 360 a 560 nm, porque o comprimento de onda de absorção máxima deslocou-se gradativamente de 410 para 376 nm, durante o tempo de irradiação de 4 h. A absorvidade molar, ϵ , de $1,05 \times 10^6 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($r = 0,9998$) foi obtida pelas áreas dos espectros (360 a 560 nm) em diferentes concentrações de DO34.

Os espectros UV-Vis da água (a) e da solução do meio mínimo de Vogel 2% e glucose 1% (b) são mostrados na Figura 9 e representam respectivamente, as referências (branco) para as descolorações sob radiações artificiais e sob ação da atividade biológica. Para ambos os espectros a área compreendida entre 360 e 560 nm foi de 10,378.

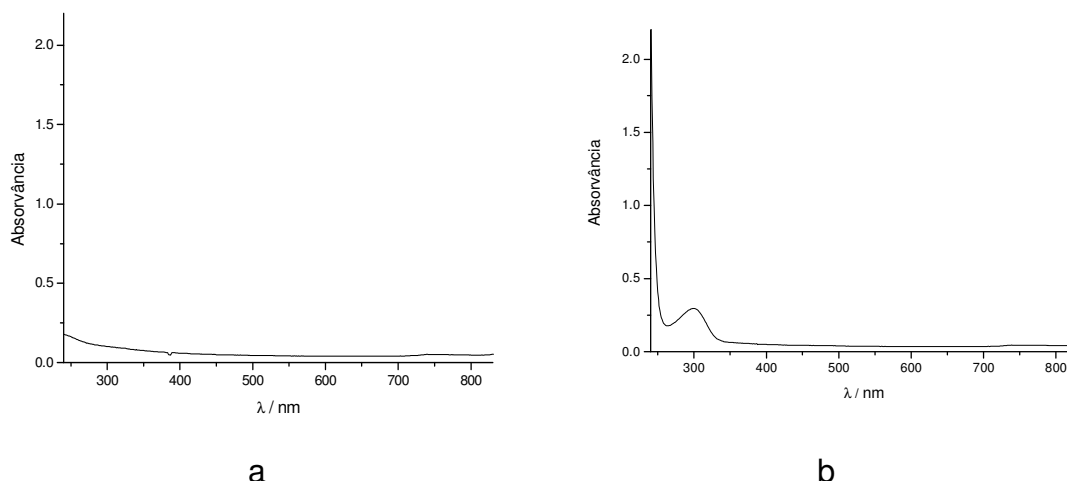


Figura 9: Espectros UV-Vis, da água (a) e da solução de meio mínimo de Vogel 2% (v/v) e glucose 1% (m/v) (b).

A porcentagem de descoloração foi determinada pela equação 21:

$$Descoloração(\%) = 100 - \left(\frac{(A_n - A_k) \times 100}{(A_0 - A_k)} \right) \quad (21)$$

A_0 e A_n , correspondem às áreas compreendidas entre 360 e 560nm respectivamente no tempo zero e tempo n, e A_k a área referente ao espectro de referência igual a 10,378.

3.8 Determinação da constante de velocidade de descoloração

As descolorações foram realizadas sob condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, com a concentração do catalisador muito maior que a do azocorante e a luz com irradiância constante. A constante de velocidade, k_{obs} , de descoloração de DO34, foi calculada plotando-se a porcentagem de descoloração em função do tempo de irradiação, em minutos através da equação de velocidade de 1ª ordem e pelo tempo de meia vida (Atkins, 2002).

3.9 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial 2^5 foi realizado com o objetivo de determinar a influência de cinco fatores na irradiação do azocorante DO34 mediada por TiO_2 em suspensão aquosa a 30°C para otimizar as condições experimentais. Foram consideradas as concentrações de DO34 e TiO_2 , a velocidade de agitação, a saturação de ar e o tempo de adsorção. Para cada fator, foram escolhidos dois níveis, um inferior e um superior, representados pelos sinais negativo (-) e positivo (+), respectivamente. Na Tabela 2 são ilustradas as condições experimentais utilizadas nas irradiações. Por exemplo, o fator 1 corresponde à concentração de DO34, na qual o nível inferior é representado por $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e o superior por $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 2: Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial para irradiação de DO34.

Fator	Condição	(-)	(+)
1:	[DO34] / mol L^{-1}	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
2:	[TiO_2] / g L^{-1}	0,5	1,5
3:	Velocidade de agitação / rpm	420	600
4:	Saturação de ar	sem	com
5:	Tempo de adsorção / min	15	45

A resposta deste planejamento foi obtida em termos da porcentagem de descoloração após 4 h de irradiação na área compreendida entre 360 e 560 nm para irradiância de $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ e 30°C .

O conjunto de 32 irradiações foi gerado através da combinação entre 2 níveis e 5 fatores apresentados na Tabela 2. A maneira como estas combinações foram obtidas é apresentada na Tabela 3, conhecida como ordem padrão. Na primeira coluna os níveis inferiores e superiores são alternados de um em um, na segunda de dois em dois, na terceira de quatro em quatro, na quarta de oito em oito e na quinta coluna são dezesseis sinais negativos e dezesseis positivos.

Tabela 3: Ordem padrão, condições experimentais para 32 irradiações de DO34 em suspensão de TiO₂.

Irradiação	Fator				
	1	2	3	4	5
1	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-
4	+	+	-	-	-
5	-	-	+	-	-
6	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-
8	+	+	+	-	-
9	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	-
11	-	+	-	+	-
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	-
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	-
17	-	-	-	-	+
18	+	-	-	-	+
19	-	+	-	-	+
20	+	+	-	-	+
21	-	-	+	-	+
22	+	-	+	-	+
23	-	+	+	-	+
24	+	+	+	-	+
25	-	-	-	+	+
26	+	-	-	+	+
27	-	+	-	+	+
28	+	+	-	+	+
29	-	-	+	+	+
30	+	-	+	+	+
31	-	+	+	+	+
32	+	+	+	+	+

A partir das porcentagens de descoloração, calculou-se o efeito de cada fator sobre a resposta, ou seja, a influência que uma determinada variável exerce na porcentagem de descoloração de DO34. Os efeitos principais, E , foram calculados pela diferença entre a média das respostas no nível superior \bar{y}_+ e no nível inferior \bar{y}_- para cada um dos fatores ([DO34], [TiO₂], velocidade de agitação,

saturação de ar e tempo de adsorção) de acordo com a equação 22 (*Bruns et al.* 2003):

$$E = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (22)$$

Os efeitos de interação entre os fatores também foram calculados a partir da equação 22. Isto significa que as respostas referentes aos níveis, superior e inferior, foram obtidas pela multiplicação dos sinais das colunas apropriadas. A Tabela 4 apresenta os resultados decorrentes da multiplicação de sinais referentes aos níveis para alguns efeitos de interação. Por exemplo, a coluna 12 foi obtida pela multiplicação dos sinais das colunas 1 e 2 e representa a interação entre os fatores 1 e 2 ([DO₃₄] e [TiO₂]). Neste planejamento, há dez interações de dois fatores, dez de três, cinco de quatro e uma interação de cinco fatores, totalizando 26 interações.

Tabela 4: Resultado da multiplicação de sinais para os efeitos de interação.

1	2	3	4	5	12	35	45	123	245	345	1234	1345	12345
-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-
+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+
-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+
+	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-
-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+
+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	-
-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	+	-	-
+	+	+	-	-	+	-	+	+	+	+	-	+	+
-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+
+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-
-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-
+	+	-	+	-	+	+	-	-	-	+	-	+	+
-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+	+	-
+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	-	+
+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-
-	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-
+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
-	-	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	+	-
+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+
-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+
+	+	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-
+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+
-	+	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+
+	+	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-
-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+
+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	+	-	+	-
-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	-
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

São considerados significativos apenas os efeitos, cujo valor é maior do que o erro padrão, $\hat{V}_{(efeito)}$ calculado a partir da equação 23, com 95% de confiança e 16 graus de liberdade.

$$\hat{V}_{(efeito)} = \left(\frac{(E123)^2 + (E124)^2 + \dots + (E12345)^2}{16} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

A soma dos elementos do numerador, correspondentes a 16 termos, são referentes aos efeitos de interação gerados a partir de três fatores (*Bruns et al.* 2003).

3.10 Determinação dos parâmetros físico-químicos da água tratada pelo sistema TiO₂/UV/oxidante

Todas as soluções de DO34, remanescentes após a irradiação na presença de TiO₂ e oxidantes, foram armazenadas em frascos atóxicos de 5 litros a temperatura ambiente. Essa mistura foi filtrada para remover o TiO₂. Em seguida, a água residual foi submetida à análise de qualidade de água no Laboratório de Hidráulica e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da UEL. Foram realizadas análises de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), cor, turbidez e pH. A DQO foi determinada pelo método de oxidação ácida por dicromato e analisada no COD Reactor. A DBO assim como o OD presente na amostra foram obtidos depois de 5 dias de incubação e determinados no medidor de oxigênio dissolvido. A turbidez da amostra foi medida no turbidímetro. A cor foi analisada pelo Nesslerômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento fatorial 2⁵

4.1.1 Cálculo dos efeitos dos fatores

As porcentagens de descoloração de DO34 para 32 irradiações, obtidas após 4 h de irradiação e mostradas na Tabela 5, foram calculadas a partir da equação 21, apresentada no item 3.7.

Tabela 5: Porcentagem de descoloração das 32 condições do planejamento fatorial.

Irradiações	Fator					% descoloração
	1	2	3	4	5	
1	-	-	-	-	-	72,3
2	+	-	-	-	-	50,0
3	-	+	-	-	-	77,1
4	+	+	-	-	-	74,5
5	-	-	+	-	-	73,8
6	+	-	+	-	-	51,3
7	-	+	+	-	-	74,7
8	+	+	+	-	-	72,7
9	-	-	-	+	-	66,8
10	+	-	-	+	-	45,4
11	-	+	-	+	-	70,5
12	+	+	-	+	-	70,2
13	-	-	+	+	-	65,3
14	+	-	+	+	-	48,8
15	-	+	+	+	-	68,4
16	+	+	+	+	-	68,0
17	-	-	-	-	+	73,8
18	+	-	-	-	+	56,1
19	-	+	-	-	+	72,7
20	+	+	-	-	+	72,0
21	-	-	+	-	+	73,3
22	+	-	+	-	+	51,7
23	-	+	+	-	+	74,4
24	+	+	+	-	+	71,3
25	-	-	-	+	+	65,6
26	+	-	-	+	+	46,0
27	-	+	-	+	+	73,4
28	+	+	-	+	+	63,9
29	-	-	+	+	+	67,8
30	+	-	+	+	+	44,5
31	-	+	+	+	+	72,6
32	+	+	+	+	+	69,8

A partir destas porcentagens, o efeito de cada fator foi calculado pela equação 22, que resultou em um erro padrão de 1,707 (equação 23). Isto indica que os efeitos dos fatores principais 1 (-11,634), 2 (12,114) e 4 (-5,282) ([DO34], [TiO₂] e o saturação de ar) e o efeito de interação entre os fatores 1 e 2 (8,988) são significativos na descoloração de DO34.

Como mencionado anteriormente, os fatores relativos às concentrações de DO34 (1) e TiO₂ (2) e a saturação de ar (4) foram significativos. O sinal negativo encontrado para os efeitos dos fatores 1 e 4, indica que ao passar do nível inferior para o superior, a resposta diminui em média 11,634 e 5,282 unidades respectivamente. Por outro lado, para o efeito 2 o comportamento é inverso, ou seja, ao passar do nível inferior para o superior a resposta aumenta em média 12,114 unidades.

A diminuição da porcentagem de descoloração de DO34 com o aumento da concentração do corante, efeito do fator 1, pode ser justificada pelo fato que, em concentrações mais baixas de azocorante, há muito mais moléculas de TiO₂ disponíveis para adsorver as moléculas de corante em suspensão (Garcia & Takashima, 2003; Sakthivel, *et al.*, 2003; Konstantinou & Albanis, 2004). Por outro lado, à medida que a concentração de corante é elevada, as moléculas de substrato passam a competir pelos sítios de adsorção diminuindo a constante de velocidade. Ainda, pode ser considerada que uma quantidade significativa de radiação UV pode ser absorvida pelas moléculas do corante antes de atingir a superfície do catalisador. Em ambos os casos a eficiência da reação catalítica é diminuída, pois há diminuição nas concentrações de [•]OH e O₂^{•-} (Konstantinou & Albanis, 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2004).

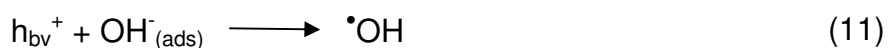
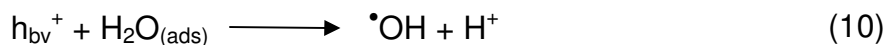
Ao aumentar a concentração de TiO₂ (fator 2) do nível inferior (0,5 g L⁻¹) para o superior (1,5 g L⁻¹) a resposta aumentou em média 12,114 unidades. Isto indica o aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador (equação 9),



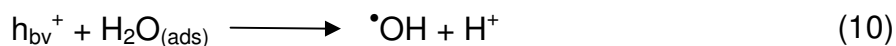
além de mostrar que nesta concentração, não há aglomeração e sedimentação das partículas de TiO₂ (Daneshvar *et al.*, 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2004; Habibi *et al.*, 2005).

A diminuição da porcentagem de descoloração de DO34 ao passar do nível inferior para o superior no efeito 4 (saturação de ar) significa que esse azocorante descolore mais facilmente sem saturação de ar ou de oxigênio. Este resultado é

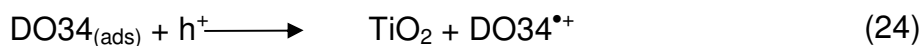
pouco usual, considerando-se que o oxigênio seja bem conhecido em arrastar os elétrons fotogerados para impedir o processo de recombinação do par elétron-buraco deixando livres os buracos fotogerados para a oxidação do substrato (equações 10 a 12).



Entretanto, a diminuição na porcentagem de descoloração sugere que a saturação de ar tenha promovido o deslocamento do oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor, impedindo a formação de espécies reativas de oxigênio. A partir destes resultados, a etapa de redução do O_2 do ar pelo elétron fotogerado para formar o O_2^- aparentemente não é predominante na camada de condução. Desta forma, supõe-se que o radical hidroxila seja formado pela molécula de H_2O e de OH^- adsorvidas na superfície de TiO_2 (equações 10 e 11).



Outra justificativa está no fato de a oxidação ser relativamente lenta e a dependência de O_2 não ser muito significativa sugerindo que o DO34 adsorvido na superfície de TiO_2 sofra oxidação direta pelos buracos formados (equação 24):



Tang & Chen (2004) estudaram o efeito do oxigênio dissolvido na degradação do azocorante reactive black 5 utilizando o processo TiO_2/UV em três condições, ou seja, com o reator aberto, com saturação de ar e com saturação de O_2 . A descoloração foi mais rápida com o sistema saturado de O_2 , seguida pelas duas outras que apresentaram praticamente o mesmo resultado. Estes resultados foram diferentes daqueles encontrados neste trabalho, pois, a saturação de ar

diminuiu a velocidade de descoloração do corante. Habibi *et al.* (2005) observaram que o efeito do oxigênio não foi significativo na degradação fotocatalítica do diazocorante solofenil red 3BL (CI direct 80) na presença de TiO_2 .

Os demais fatores principais como a velocidade de agitação e o tempo de adsorção, não foram significativos, isto é, a resposta não foi alterada significativamente ao passar do nível inferior para o superior. Por outro lado, o efeito de interação entre os fatores 1 e 2 (8,988) indica que ambas as concentrações devem ser alteradas simultaneamente para obter maior descoloração de DO34. Por isso, o planejamento foi reduzido a 2^3 , representado pelos fatores 1, 2 e 4 ([DO34], [TiO_2] e saturação de ar), com seus respectivos níveis inferiores e superiores. A Tabela 6 foi construída, utilizando-se as colunas referentes aos fatores 1, 2 e 4 da Tabela 5.

Tabela 6: Porcentagem de descoloração para o planejamento fatorial 2³.

Irradiação	Fator			% descoloração
	1	2	4	
1	-	-	-	72,3
2	+	-	-	49,9
3	-	+	-	77,0
4	+	+	-	74,5
5	-	-	-	73,7
6	+	-	-	51,2
7	-	+	-	74,6
8	+	+	-	72,7
9	-	-	+	66,7
10	+	-	+	45,4
11	-	+	+	70,5
12	+	+	+	70,2
13	-	-	+	65,3
14	+	-	+	48,7
15	-	+	+	68,4
16	+	+	+	68,0
17	-	-	-	73,8
18	+	-	-	56,1
19	-	+	-	72,6
20	+	+	-	72,0
21	-	-	-	73,3
22	+	-	-	51,6
23	-	+	-	74,3
24	+	+	-	71,2
25	-	-	+	65,5
26	+	-	+	46,0
27	-	+	+	73,4
28	+	+	+	63,9
29	-	-	+	67,8
30	+	-	+	44,4
31	-	+	+	72,5
32	+	+	+	69,8

Nesta tabela, há replicatas de oito conjuntos de repetições das condições experimentais. As irradiações 1, 5, 17 e 21 possuem os três fatores nos níveis inferiores, cujas porcentagens de descoloração foram respectivamente iguais a 72,3; 73,7; 73,8 e 73,3, que resultaram em um valor médio de 73,3%. Esta medida e as demais replicatas são mostradas nos vértices A, B, C, D, E, F, G e H do cubo na Figura 10. Nesta figura, a saturação de ar (fator 4) está localizada nas faces inferior e superior do cubo. A partir desta figura pode-se observar que a

resposta sempre diminui quando o fator 4 passa do nível inferior ao superior, ou seja, AC, BD, EG e FH. Os dois outros efeitos principais ([DO34] e [TiO₂]) também podem ser observados através das faces perpendiculares ao eixo da variável correspondente.

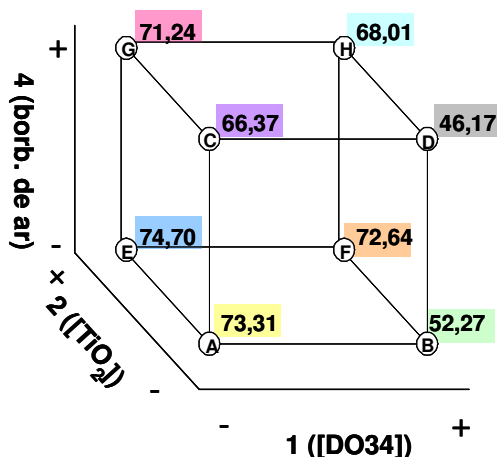


Figura 10: Médias das replicatas para os fatores 1, 2 e 4, calculadas pelo conjunto de repetições: A (1, 5, 17, 21), B (2, 6, 18, 22), C (9, 13, 25, 29), D (10, 14, 26, 30), E (3, 7, 19, 23), F (4, 8, 20, 24), G (11, 15, 27, 31) e H (12, 16, 28, 32).

Devido ao fato de as respostas terem sido maiores no nível inferior de saturação de ar (fator 4), considerou-se apenas os resultados referentes as irradiações sem saturação de ar (ABEF). A pior condição corresponde ao nível inferior de TiO₂ e superior de [DO34] (52,2%) como é ilustrada na Figura 11. A seta nesta figura indica a trajetória da pior para a melhor condição experimental, passando pelo centro do quadrado. Nesta operação pode ser comprovado o efeito de interação entre os fatores 1 e 2, pois para atingir o vértice E a partir do B foi necessário alterar as concentrações de ambos os fatores simultaneamente.

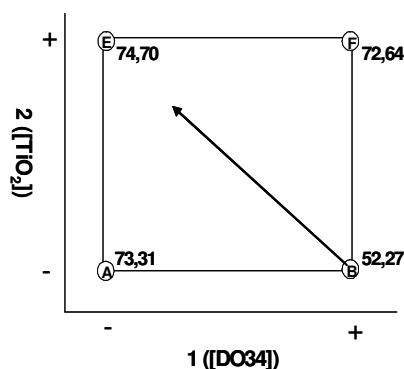


Figura 11: Face inferior do cubo representada pelas irradiações sem saturação de ar. As percentagens nos vértices representam as respostas médias e a seta indica a direção da condição ideal.

4.1.2 Descoloração de DO34 no ponto central

Com base nos efeitos dos fatores 1 ([DO34]), 2 ([TiO₂]) e 4 (saturação de ar), realizaram-se duas irradiações nas condições experimentais que apontam para o centro do quadrado da Figura 9. Foram usadas DO34 $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e TiO₂ 1,0 g L⁻¹, sem saturação de ar a 30 °C, com o reator fechado e aberto respectivamente. As demais condições foram escolhidas de maneira arbitrária já que não afetam a resposta significativamente (velocidade de agitação 600 rpm e 15 minutos de adsorção). As respostas obtidas para as irradiações realizadas com o reator fechado e aberto foram respectivamente iguais a 75,0 e 77,0% de descoloração em 4 h. Este resultado sugere que a descoloração de DO34 independe da concentração de O₂.

4.2 Descoloração de DO34 em diferentes irradiâncias

O efeito da fotólise na descoloração de DO34 foi verificado durante 6 h, utilizando-se a condição do ponto central, sob irradiância de $(0,75 \pm 0,07)$ mW cm⁻². A descoloração do azocorante atingiu 6,1%, indicando que o azocorante DO34 sofre certa decomposição sob fotólise. Entretanto, não foi observado deslocamento no comprimento de onda de absorção máxima em função do tempo

de irradiação, o que se conclui que o DO34 não apresenta os efeitos fotocromico e/ou de isomerismo por fotólise. Assim, os deslocamentos dos comprimentos de onda máximos para comprimentos menores, podem ser atribuídos ao deslocamento hipsocrômico, ou seja, a formação de moléculas menores com a irradiação.

A descoloração do azocorante DO34 foi investigada em três diferentes irradiâncias, $(0,75\pm 0,07)$, $(1,50\pm 0,07)$ e $(4,08\pm 0,19)$ mW cm^{-2} , nas condições experimentais do ponto central. As porcentagens de descoloração obtidas em diferentes tempos de irradiação e as respectivas constantes de velocidade são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Efeito da irradiância na constante de velocidade e na porcentagem de descoloração de DO34.

irradiância / mW cm^{-2}	descoloração / %	tempo / min	$k_{obs} / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	R
$(0,75\pm 0,07)$	94,7	780	0,54	0,995
$(1,50\pm 0,07)$	99,1	180	2,2	0,991
$(4,08\pm 0,19)$	98,9	120	2,7	0,997

$[\text{DO34}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, velocidade de agitação = 600 rpm, sem saturação de ar e tempo de adsorção = 15 min.

Quando se utilizou a irradiância de $(0,75\pm 0,07)$ mW cm^{-2} , a descoloração de 94,78% do corante levou cerca de 13 h (780 min), com uma constante de velocidade, k_{obs} , equivalente a $5,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($r = 0,995$).

Conforme a Tabela 7, o aumento de irradiância de $(0,75\pm 0,07)$ para $(1,50\pm 0,07)$ mW cm^{-2} , proporcionou o aumento na eficiência do processo fotocatalítico, ou seja, a descoloração de 99,1 % em 3 horas. Isto foi atribuído às reflexões da radiação pelas paredes da câmara que aumentam a incidência da radiação sobre as paredes laterais, na parte superior do reator e conseqüentemente a produção de um maior número de sítios ativos de TiO_2 . O aumento da porcentagem de descoloração de DO34 em função do tempo, sob irradiância de $(1,50\pm 0,07)$ mW cm^{-2} , resultou em k_{obs} , de $2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($r = 0,991$),

um valor de aproximadamente 4 vezes maior que aquela obtida sob irradiância de $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$.

Usando-se a irradiância de $(4,08 \pm 0,19) \text{ mW cm}^{-2}$, obtida sob radiação solar, o azocorante descoloriu 98,9% em 2 horas de reação (Tabela 7), resultando em uma constante de velocidade, k_{obs} , de $2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($r = 0,997$). Devido à elevação de temperatura da suspensão durante a irradiação solar, de 30,7 a 43,6 °C o efeito da radiação térmica foi verificado na descoloração de DO34. A elevação de temperatura não provocou a descoloração do azocorante, já que a concentração inicial de DO34 manteve-se constante, ao redor de $1,54 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ durante a irradiação.

A partir da revisão dos estudos relatados na literatura sobre os efeitos de intensidade luminosa, Ollis *et al.* (1991) estabeleceram que (i) em intensidades luminosas baixas ($0\text{-}20 \text{ mW cm}^{-2}$), a velocidade de reação aumenta linearmente com aumento de intensidade luminosa, ou seja, uma reação de 1ª ordem, (ii) em intensidades luminosas intermediárias ($\sim 25 \text{ mW cm}^{-2}$), a velocidade teria uma dependência da raiz quadrada da intensidade luminosa e por último, (iii) em intensidades luminosas elevadas, a velocidade seria independente da intensidade.

Comparando-se a descoloração do azocorante DO34 para as diferentes irradiâncias em 2h de irradiação, DO34 descoloriu 49,0% quando se utilizou $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$, 89,9% para $(1,50 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ e 98,9% para $(4,08 \pm 0,19) \text{ mW cm}^{-2}$ (Figura 12).

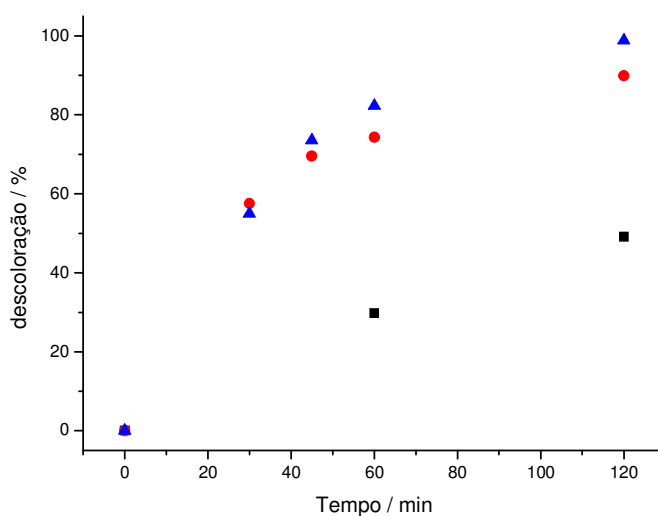


Figura 12: Descoloração de DO34 em suspensão aquosa nas condições do ponto central, sob irradiação de (▪) ($0,75 \pm 0,07$) mW cm^{-2} , (•) ($1,5 \pm 0,07$) e (▲) ($4,08 \pm 0,19$) mW cm^{-2} .

Estes resultados podem ser atribuídos ao grau de absorção de luz pelas partículas do semicondutor, uma vez que essas partículas estão suspensas na solução do corante através de agitação (Sakthivel S. *et al.*, 2003). Considerando-se que seja necessária uma energia de, no mínimo, igual a 3,2 eV para promover a formação do par elétron-buraco em TiO_2 , significa que quanto maior o número de fótons incidentes, maior será a absorção dessa energia pelas partículas de TiO_2 e conseqüentemente um aumento na concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ (Daneshvar N. *et al* 2004, Konstantinou & Albanis, 2004).

4.3 Efeito da adição de oxidantes

Durante o processo fotocatalítico, a eficiência da produção de radical hidroxila na suspensão de dióxido de titânio pode ser inibida em virtude da recombinação do elétron excitado à banda de condução e o buraco, formado na banda de valência, ambos gerados pela incidência de radiação com energia maior que a de band gap. A introdução de receptores de elétrons, ou oxidantes como ClO_3^- (Hoffmann *et al.*, 1995) BrO_3^- (Muruganandham & Swanminathan, 2004),

H_2O_2 (Legrini *et al.*, 1993; Evgenidou, *et al.*, 2005) IO_4^- (Wang & Hong, 1999; Yassumoto *et al.*, 2007) e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Muruganandham & Swanminathan, 2004), à fotocatalise TiO_2/UV pode resultar em aumento da velocidade de degradação (Wang & Hong, 1999; Qamar *et al.*, 2005). Estes oxidantes geralmente reduzem a recombinação do par elétron-buraco atuando como receptores de elétrons, aumentando a concentração do radical hidroxila e/ou gerando outras espécies radicalares oxidantes muito reativas (Muruganandham & Swanminathan, 2004). Neste trabalho foram estudados os efeitos de dois oxidantes, H_2O_2 e NaIO_4 , adicionando-os na solução de DO34 e em suspensão aquosa formada por DO34 e TiO_2 .

4.3.1 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio

O efeito da adição de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , foi estudado, variando-se a concentração do oxidante de 0,1 a 5,0 g L^{-1} e mantendo-se constantes as demais variáveis nas condições do ponto central para $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ por 4 h a 30 °C na ausência e na presença de TiO_2 . As porcentagens de descoloração em função da concentração de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Figura 13.

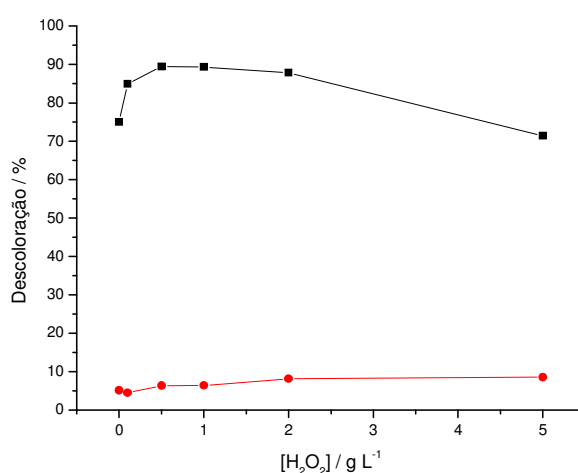
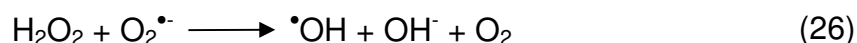


Figura 13 : Efeito da adição de H_2O_2 na descoloração de DO34 ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), na ausência (●) e na presença (■) de TiO_2 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) a 30 °C.

A partir desta figura, observa-se que o azo corante descoloriu de 4,4% a 8,5% em 4 h, quando se utilizou a concentração de H_2O_2 de 0,1 a 5,0 g L^{-1} . Esta descoloração pode ser atribuída à fotólise induzida pelo peróxido de hidrogênio, formando o radical hidroxila (equação 1) (Legrini *et al.*, 1993; Behnajady, M. A. *et al.*, 2004). Por outro lado, na presença de TiO_2 o DO34 descoloriu 75,0% na ausência de H_2O_2 no mesmo período. A adição de 0,1 g L^{-1} de H_2O_2 aumentou a descoloração para 84,9%. Aumentou para 89,4%, com a adição de 0,5 g L^{-1} e manteve-se praticamente constante até 1,0 g L^{-1} de oxidante. Este aumento foi atribuído à formação de radical hidroxila (Malato *et al.*, 1998; Muruganandham & Swanminathan, 2004; Evgenidou, *et al.*, 2005). É bem estabelecido que a fotólise de H_2O_2 (equação 1) gera dois radicais hidroxila para cada molécula de H_2O_2 fotolisada (Legrini *et al.*, 1993). Já na equação 25, H_2O_2 captura o elétron da banda de condução, impedindo a recombinação do par elétron-buraco.



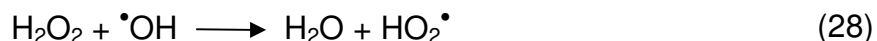
O peróxido de hidrogênio também pode reagir com o ânion radical superóxido, formado a partir da redução do oxigênio molecular pelo elétron da banda de condução, para formar $\cdot\text{OH}$, como é mostrado na equação 26.



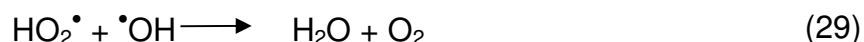
Ainda, a partir da Figura 12, observa-se diminuição da descoloração de 89,4 para 71,4% quando a concentração foi elevada de 1,0 até 5,0 g L^{-1} , em 4 h de reação. Isto sugere que à medida que se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio, a superfície de TiO_2 vai se modificando, em função da adsorção de H_2O_2 , arrastando os buracos foto gerados e a reação com o radical hidroxila, diminuindo sua atividade catalítica (Malato, *et al.*, 1998; Konstantinou & Albanis, 2004). O buraco formado na banda de valência de TiO_2 , pode oxidar as moléculas do corante de duas maneiras, indiretamente (equações 10 e 11) ou diretamente (equação 12), mas com o aumento na concentração de H_2O_2 , este, começa a competir pelos buracos, diminuindo a disponibilidade de h_{bv}^+ (equação 27).



O H_2O_2 em excesso também pode reagir com radical hidroxila, para formar outro oxidante bem menos reativo, o hidroperoxila (equação 28).



Além disso, o radical hidroperoxila também pode reagir com o radical hidroxila formando água e oxigênio (equação 29)



Aumentando-se a irradiância para $(1,50 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$, e mantendo-se constantes as outras condições, o azocorante descoloriu 98,0% em 1 hora de irradiação. Como a descoloração de DO34 seguiu de forma excelente o comportamento cinético de 1ª ordem, esta porcentagem representa praticamente seis tempos de meia vida ($t_{1/2}$) ou uma constante de velocidade da ordem de $6,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

A partir destes dados pode-se salientar que a constante de velocidade está relacionada à irradiância, como já foi discutido no item 4.2, ou seja, ao número de sítios ativos na superfície do catalisador, e a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ gerados pela fotólise de H_2O_2 (equação 1).



4.3.2 Efeito da adição de periodato de sódio

Investigou-se o efeito da adição de periodato de sódio, NaIO_4 , variando-se a concentração do oxidante de 0,1 a 5,0 g L^{-1} , na ausência e na presença de TiO_2 sob condições do ponto central utilizando-se a irradiância de $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$. As porcentagens de descoloração em função da concentração de periodato durante 45 min a 30 °C, são apresentadas na Figura 14.

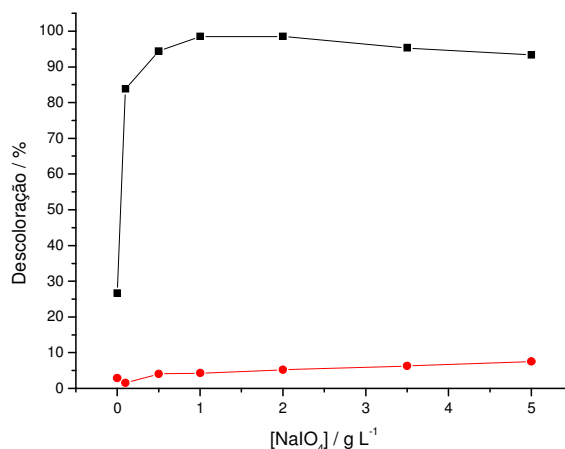


Figura 14: Efeito da adição de NaIO₄ na descoloração de DO34 a 30 °C na ausência (●) e na presença (■) de TiO₂, mantendo as demais condições iguais as do ponto central.

Pode-se observar a partir desta figura que, na ausência de TiO₂, houve descoloração de 1,5 a 7,5% quando a concentração de NaIO₄ foi variada de 0,1 a 5,0 g L⁻¹. Este aumento pode ser atribuído à formação das espécies altamente oxidantes como radicais iodato, IO₃[•], periodato, IO₄[•] e hidroxila, [•]OH (Epstein & Kustin, 1985). O radical iodato e o ânion radical oxigênio são formados pela fotólise do ânion periodato (equação 30), forma (Wang & Hong, 1999; Lee & Yoon, 2004; Yassumoto, *et al*, 2007).



O ânion radical oxigênio pode reagir com o íon H⁺ para formar o radical [•]OH (equação 31) (Wang & Hong, 1999; Lee & Yoon, 2004; Yassumoto, *et al*, 2007).



Embora o radical hidroxila tenha o potencial de redução mais alto entre as três espécies oxidantes mencionadas acima (IO₃[•], IO₄[•] e [•]OH), a disponibilidade de

$\cdot\text{OH}$ em oxidar as moléculas de corante pode diminuir, já que esse oxidante reage com o ânion periodato para formar o radical $\text{IO}_4\cdot$, que apresenta menor capacidade de oxidação (equação 32).



Por outro lado, DO34 descoloriu 26,6% em 45 minutos na presença de TiO_2 . A adição de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de NaIO_4 aumentou a porcentagem de descoloração para 83,82% no mesmo tempo. Quando se elevou a concentração para $0,5 \text{ g L}^{-1}$ a descoloração alcançou 94,3% e em $1,0 \text{ g L}^{-1}$, 98,4%, mantendo-se praticamente constante para $2,0 \text{ g L}^{-1}$, de oxidante. O aumento mais significativo na presença de TiO_2 , indica que além de produzir espécies oxidantes como $\text{IO}_3\cdot$, $\text{IO}_4\cdot$ e $\cdot\text{OH}$ (equações 25 a 27), inibem a recombinação do par elétron-buraco. Por outro lado, ao aumentar a concentração de NaIO_4 de $2,0$ para $5,0 \text{ g L}^{-1}$, a porcentagem de descoloração diminuiu de 98,4 para 93,3% em 45 min. Isto pode indicar que em concentrações mais elevadas haja competição pelo radical hidroxila, e o periodato reagiria com $\cdot\text{OH}$ (equação 20), formando uma espécie menos reativa, $\text{IO}_4\cdot$ (Lee & Yoon, 2004). Martin *et al.*, (1995) investigaram o mecanismo químico de oxidantes inorgânicos no processo TiO_2/UV para a degradação de hidrocarbonetos clorados e encontraram que a eficiência quântica para a foto-oxidação de 4-clorofenol na presença de IO_4^- é de $0,9 \times 10^2$ e $4,8 \times 10^2$, respectivamente, na ausência e na presença de TiO_2 .

Utilizando-se $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de periodato de sódio, em cuja concentração ocorreu a maior porcentagem de descoloração de DO34, foi realizada a irradiação nas condições do ponto central, sob irradiância de $(1,50 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste caso a descoloração do azocorante atingiu 98,5% ou seis tempos de meia vida em 15 minutos de irradiação, resultando em uma constante de velocidade de $27,73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. De forma similar, a constante de velocidade para descoloração foi de $9,24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ em $0,75 \text{ mW cm}^{-2}$. Isto significa que o fato de ter dobrado a irradiância na presença de IO_4^- , triplicou a constante de velocidade. O aumento da irradiância pode provocar o aumento da formação de radicais reativos como $\cdot\text{OH}$

e IO_3^\bullet , este, formado pela fotólise de IO_4^- (equação 30), além de provocar o aumento de sítios ativos na superfície do catalisador, como discutido no item 4.2.

4.4 Descoloração de DO34 na presença do fungo *Botryosphaeria rhodina*

A descoloração de DO34 foi estudada na presença do fungo *Botryosphaeria rhodina* em solução aquosa do corante, $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A descoloração e o crescimento da biomassa fúngica foram quantificados respectivamente pelo controle A, composto pelo meio mínimo de Vogel, glucose e DO34 $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e pelo controle B, formado pelo meio mínimo de Vogel, glucose e microrganismo. A Figura 15 mostra os espectros de 250 a 800 nm de DO34 antes e após a degradação na presença do fungo *Botryosphaeria rhodina*. A porcentagem de descoloração de $(70,5 \pm 5,8)\%$ foi calculada a partir da equação 21 (no item 3.7), obtendo-se como média para a triplicata após cinco dias de cultivo.

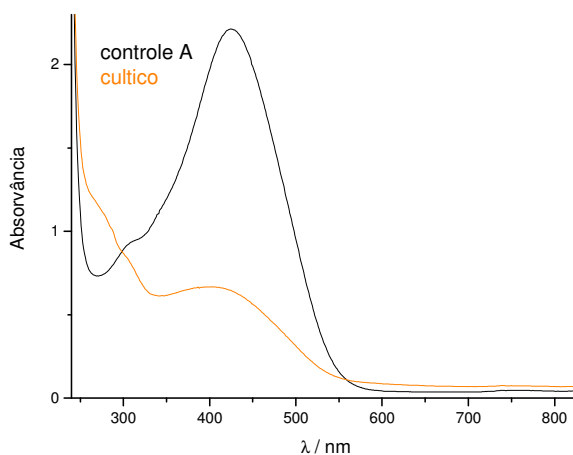


Figura 15: Espectro UV-VIS da descoloração de DO34 $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pelo fungo *Botryosphaeria rhodina*.

A descoloração de 70,5% é atribuída parcialmente à adsorção do DO34 à biomassa do fungo *Botryosphaeria rhodina*, considerando-se que a mesma ficou alaranjada. Este fungo foi estudado na descoloração do corante polimérico Poly

R-478 (Barbosa *et al.* 1996) demonstrando comportamento semelhante ao DO34, pois o corante também foi adsorvido pela biomassa do fungo. Considerando-se que este microrganismo seja produtor constitutivo de lacase que, catalisa a degradação de diferentes compostos aromáticos, parte da descoloração de DO34 pode ser atribuída à produção de lacase. A redução do volume do meio líquido de cultivo indica intenso metabolismo do fungo, demonstrado pela produção de biomassa fúngica. A produção de biomassa fúngica obtida no cultivo foi de $(8,50 \pm 0,70)$ e no controle B $(8,86 \pm 0,38)$ g L⁻¹ respectivamente. Isto indica que o crescimento do microrganismo não foi inibido pela presença de DO34, ou seja, o azocorante não foi tóxico para o fungo, o que demonstra sua atividade de descoloração.

4.5 Parâmetros físico-químicos da água tratada pelo processo TiO₂/UV/oxidante

Os resultados da análise da água obtidos após o processo fotocatalítico de DO34 foram comparados com os valores do CONAMA. A partir da Tabela 8 pode-se observar que entre os parâmetros analisados apenas o pH não está dentro da faixa determinada pelo CONAMA. Isto indica que é necessário realizar o ajuste de pH antes de o resíduo ser descartado.

Tabela 8: Composição da água após o tratamento do azo corante DO34 pelo processo fotocatalítico em suspensão aquosa de TiO₂.

Parâmetro	Valor	Valor / CONAMA
cor	Não detectável	< 75 mg Pt/L
DBO / mg L ⁻¹	Não detectável	< 10 mg/L
OD / mg L ⁻¹	7,26	> 4
Turbidez / UNT	0,14	< 100
DQO / mg L ⁻¹	15,5	-
pH	4,8	6,0 a 9,0

5. CONCLUSÃO

- ✓ O azocorante DO34 foi totalmente descolorido pelo processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 .
- ✓ Dos cinco parâmetros experimentais estudados no planejamento fatorial 2^5 , as concentrações de DO34 e TiO_2 e a saturação de ar foram significativas na descoloração do azocorante.
- ✓ A maior porcentagem de descoloração, em 4 h de irradiação, foi de 75,0%, obtida nas condições do ponto central, ou seja, $[\text{DO34}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, velocidade de agitação = 600 rpm, sem saturação de ar e tempo de adsorção = 15 minutos.
- ✓ O azocorante DO34 apresentou maior porcentagem de descoloração sob irradiação solar de $(4,08 \pm 0,19) \text{ mW cm}^{-2}$ (98,9%), seguido pela irradiação artificial de $(1,50 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ (89,9%) e por último, a irradiação artificial de $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ (49,0%), para duas horas de irradiação.
- ✓ A adição dos oxidantes peróxido de hidrogênio e periodato de sódio, foram favoráveis na descoloração de DO34, obtendo-se 89,4%, pela adição de 0,5 g L^{-1} de H_2O_2 durante 4h e 98,4% com a adição de 1,0 g L^{-1} de NaIO_4 em 45 min de irradiação.
- ✓ A descoloração de DO34 na presença de oxidantes ocorreu em menor tempo sob irradiância de $(1,50 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$ quando comparada aquela de $(0,75 \pm 0,07) \text{ mW cm}^{-2}$. Na presença de H_2O_2 , 98,0% do corante descoloriu em 1 hora de irradiação e com NaIO_4 98,5% de descoloração em 15 min.
- ✓ Os parâmetros físico-químicos de qualidade de água mostraram que a fotocatalise heterogênea pode ser uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas por corantes.
- ✓ O azocorante DO34 descoloriu 70,5% sob ação do fungo *Botryosphaeria rhodina* em 5 dias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Atkins, P. W., Physical Chemistry. 7th ed. 2002, Oxford: University Oxford Press: Oxford, p. 871-873.

Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., Soria, J. "The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance". J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 7 (2006) 127 -144.

Barbosa, A. M.; Dekker, R. F. H.; St. Hardy G. E. "Veratryl alcohol as an inducer of laccase by an ascomycete, *Botryosphaeria sp.*, when screened on the polymeric dye Poly R-478". *Lett. Appl. Microbiol.* **23** (1996) 93-96.

Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E. "Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria". 2^a ed. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2003, p. 83-148.

Behnajady, M.A.; Modirshahla, N.; Shokri, M. "Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters". *Chemosphere.* **55** (2004) 129–134.

Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. "Standard methods for the examination of water and wastewater". 20th ed. Washington, DC, 1998.

Colour Index (1971-87). Third edition (4 vols.) with supplements (4 vols.) and a volume on pigments and solvent dyes, Soc. Dyers Colourists, Bradford, and Am. Ass. Text. Chem. Colourists, Research Triangle Park, NC.

CONAMA. "Legislação Federal sobre Classificação das Águas (potabilidade / balneabilidade) e Poluição das Águas. Resoluções N^o274/2000.

Cram, D. J.; Hammond, G. S. "Organic Chemistry" 2th ed. Tokyo: Kogakusha Company Ltd, 1967, p220-223.

Daneshvar, N.; Rabbani, M.; Modirshahla, N.; Behnajady, M. A. "Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **168** (2004) 39-45.

Epstein, I. R.; Kustin, K. "A mechanism for dynamical behavior in the oscillatory chlorite-iodide reaction". *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2275-2282.

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

Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **141** (2001) 47-45.

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

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

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

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

Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.

Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water". *Appl. Catal. B: Environ.* **31** (2001) 145–157.

<http://www.chem.bris.ac.uk/webprojects2002>, acessado em 07/08/2007.

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

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

Kuramoto, N. "Advances in colors chemistry series: Physico Chemical principles of colors chemistry". London: A. T. Peters and H. S. Freeman Blackie Acad. & Professional, 1996. p. 196-205

Kusic, H.; Koprivanac, N.; Srsan, L. "Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **181** (2006) 195–202.

Lee, C.; Yoon, J. "Application of photoactivated periodate to the decolorization". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **165** (2004) 35-41.

Lee, C.; Yoon, J. "Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ systems". *Chemosphere* **56** (2004) 923-934.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.* **93**, (1993) 671-698.

Macedo, L. C.; Zaia, D. A. M.; Moore, G. J.; Santana, H. "Degradation of leather dye on TiO₂: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **185** (2007) 86–93.

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

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

Martin, S. T.; Lee, A. T.; Hoffmann, M. R. "Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons". *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2567-2573.

Martínez, F.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Molina, R. "Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst". *Appl. Catal. B: Environ.* **60** (2005) 181-190.

Morrison, R.; Boyd, R. "Química Orgânica" 13^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

Muruganandham, M.; Swaminathan M. "Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension". *Solar En. Mat. & Solar Cells* **81** (2004) 439–457.

Nahar, Mst. S.; Hasegawa, K.; Kagaya S. "Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles". *Chemosphere* **65** (2006) 1976–1982.

Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. "Destruction of water contaminants". *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1522-1529

Papadam, T.; Xekoukoulotakis, N. P.; Poullos, I.; Mantzavinos D. "Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **186** (2007) 308–315.

Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D. "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis". *Water Res.* **40** (2006) 1276-1286.

Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review". *Appl. Catal. B: Environ.* **47** (2004) 219–256.

Qamar, M.; Saquib, M.; Muneer, M. "Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions". *Desalination* **186** (2005) 255-271.

Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂". *Solar En Mat & Solar Cells* **77**, (2003) 65–82.

Shu, H.; Chang, M. "Pré-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C. I. Direct Black 22 wastewater". *J. Hazard. Mater. B.* **121** (2005) 127-133.

Tang, C.; Chen, V. "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor". *Water Res.* **38** (2004) 2775-2781.

Tantak, N. P.; Chaudhari, S. "Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment". *J.Hazard. Mater. B1*. **36** (2006) 698–705

Vogel, A. I., "Análise Química Quantitativa". 5ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, 1992, p. 304-305.

Vogel, H. J. A. "A convenient growth for *Neurospora crassa*". *Genetic Bull.* **13** (1956) 42-43.

Wang, Y.; Hong, C. "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions". *Wat. Res.* **33** (1999) 2031-2036.

Wilhelm, P.; Stephan, D. "Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **185** (2007) 19–25.

Yassumoto, L.; Osajima, J. A.; Takashima, K. "Efeitos de oxidante e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio". *Eclética Química*.

Zollinger, H. "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments". 2ª ed. New York: VHC Publishers, 1991, p. 130-135.