



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

**LUCIANA CONCEIÇÃO MACEDO**

Degradação fotoeletrocatalítica de uma  
zocorante sintético utilizado na indústria do  
couro sobre ITO/TiO<sub>2</sub>

**Luciana Conceição Macedo**

**Degradação fotoeletrocatalítica de um azocorante sintético utilizado na indústria do couro sobre ITO/TiO<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada por Luciana C. Macedo ao curso de Pós-graduação em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

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

Londrina  
2005

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Henrique de Santana

---

Profª. Drª. Paola Corio

---

Profª. Drª. Keiko Takashima

Londrina, 20 de Dezembro 2005.

## **DEDICATÓRIA**

Primeiramente a DEUS simplesmente por tudo.

Aos meus pais JOSÉ G. MACEDO, MARGARIDA R. MACEDO,  
pelo esforço, compreensão, incentivo, pela paciência e ajuda em todos os  
momentos de minha vida, meu muito obrigado.

Aos meus verdadeiros amigos que sempre estiveram ao meu lado, em  
todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho, muitas pessoas compartilharam seu tempo, conhecimento e não pouparam esforços para que o mesmo fosse realizado. Desta forma gostaria de agradecer as seguintes pessoas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Henrique Santana pela orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia pela valiosa Co-orientação.

Aos professores do Departamento de Química pelo conhecimento e pela gentileza com que sempre nos tratam.

À Profa. Dra. Sônia Barreto pelo exemplo de pessoa, professora e pesquisadora.

Aos funcionários do Departamento de Química em especial a Ivanira, Jurandir, Mauro, Dalva, Nelson, Marcia, Rosimara, Rogério, Sandra e Neusa que sempre estiveram dispostos a me auxiliar em todas as dificuldades.

A todos os funcionários de Universidade Estadual de Londrina que de alguma forma contribuiu para realização deste trabalho.

Aos companheiros de laboratório pela grande colaboração e prestabilidade em todas as horas que precisei.

Aos meus amigos, em especial Débora Aline de Jesus, Josy Osajima pelo grande apoio nos momentos mais difíceis.

Aos companheiros e amigos do Mestrado; Débora, Aline, Rosinei, Patrícia, Franke, Tiago, Vanessa, Tatiana, Fabiano, Cléverson, Maria, Sônia, João, Fernanda, Luiz Otávio, Franciele, Marcus.

A Taila Vedovatti e Elis Daiane Pauli, pela colaboração, companheirismo e amizade em todos os momentos no decorrer desta caminhada. Eternamente grata.

Aos meus verdadeiros amigos que sempre estiveram nos momentos difíceis e alegres.

A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta tornaram possível minha caminhada. O meu muito obrigado.

Se pedirdes ao Senhor, ele os dará: que eu possa morar na casa do Senhor todos os dias de minha vida, pois a palavra do Senhor são puras, como prata refinada em forno de barro, purificada sete vezes.

Salmos 27:4/ 12:6

## RESUMO

No presente trabalho foram realizados estudos através da técnica de fotoeletrocatalise usando o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl, em diferentes condições experimentais, com o objetivo de aumentar a eficiência do processo de descoloração e mineralização do azocorante comercial, utilizado para tingimento na indústria de couro. O comportamento fotoeletrocatalítico do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-azocorante foi estudado variando a temperatura, o potencial aplicado, o tempo de irradiação, o pH, a intensidade de radiação e a concentração inicial do azocorante. Estas variáveis foram estudadas através das medidas de descoloração do azocorante e mineralização, pela formação de íon amônio. Em potencial de circuito aberto ocorreu preferencialmente o efeito de recombinação do par elétron/buraco. Os resultados obtidos com aplicação de diferentes potenciais e em função da temperatura foram importantes para a descoloração do azocorante e a formação do íon amônio, pelo aumento nas frequências de colisão entre as moléculas do azocorante e as espécie oxidantes formadas e na diminuição do efeito de recombinação do par elétron/buraco no processo fotoeletrocatalítico. O pH influenciou no processo de adsorção do azocorante, isso foi justificado pelo ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub> e pela natureza do azocorante em solução aquosa. Obteve-se que o melhor potencial para a mineralização em íon amônio do azocorante foi o de 0,2 V a 25°C e pH 3,35. Em maiores concentrações de azocorante ocorreu saturação da superfície do catalisador, dificultando o processo de fotocatalise. Esse efeito foi minimizado quando utilizado uma fonte de irradiação com maior intensidade em comprimento de onda próximos da região do visível. Dessa forma, dos experimentos efetuando variação da concentração do azocorante, foi obtido uma mineralização em íon amônio de 96,79 % na concentração do azocorante de 0,001 mg/mL, ou seja, uma idealização do processo. Com o objetivo de verificar a formação de espécies intermediárias pelo processo, foi obtido os espectros FT-IR e FT-Raman da amostra. Conclui-se que o eletrólito de suporte (KCl) participa no processo de fotodegradação. Os resultados indicaram que ocorre a adsorção dos íons Cl<sup>-</sup> sobre a superfície do emicondutor, gerando espécies ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> de caracter altamente oxidante.

## ABSTRACT

In the present work it was used photocatalysis electrochemical-assisted technique for ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl system, in different experimental conditions, aiming to increase the efficiency of the decolorization and mineralization processes of a commercial dye used in the leather industry. The photoelectrodegradation behavior of the ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-dye was studied varying the temperature, the applied potential, the irradiation time, pH, radiation intensity and dye concentration. The effect of those parameters on dye decolorization and mineralization of the dye (through the ion ammonium formation) were observed. It was observed that in open-circuit potential the effect on recombination of the electron-hole pair was dominant. The results obtained with the applied potential in function of the temperature were important in dye decolourisation and in the ion ammonium formation, because the increase in the collision frequencies between the dye molecules and species oxidizers formed and in the decrease of recombination of the electron-hole pair effect. The pH influenced in the process of dye adsorption on TiO<sub>2</sub> surface, because the point of charge zero of TiO<sub>2</sub> and dye nature in aqueous solution. It was obtained that the best potential for the ion ammonium formation was at 0.2 V to 25 °C and pH 3.35. The saturation of the semiconductor surface by the dye concentration hindered the photoelectrocatalytic process, being minimized by the choice of a source with larger intensity of 300 – 546 nm. The lamp of mercury vapor with bulb had the characteristic to activate the crystalline structures of TiO<sub>2</sub>, in the form anatase and rutile, providing the best mineralisation. In that way, of the experiments making variation of the dye concentration was obtained a ion ammonium formation of 96.79% in dye concentration of 0.001 mg/mL, in other words, an optimization of the process. FT-Raman and FT-IR spectroscopies were used to identify the chemical species in the sample produced by the photoelectrodegradation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química azocorante (modelo).....	16
Figura 2 - Princípio da fotoeletrocatalise do filme de TiO <sub>2</sub> sobre ITO .....	21
Figura 3 - Câmara de irradiação .....	42
Figura 4 - Curva de calibração do azocorante no pH 6,14 .....	45
Figura 5 - Curva de calibração do azocorante no pH 3,35 .....	45
Figura 6 - Mecanismo de reação, método de Berthelot modificado .....	47
Figura 7 - Curva de calibração do NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	52
Figura 8 - Curva ampliada do NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	53
Figura 9 - Espectros UV-Vis do azocorante e do ácido sulfanílico .....	55
Figura 10 - Formula Estrutural do ácido sulfanílico e azocorante .....	55
Figura 11 - Espectro UV-Vis do vidro Pyrex_ utilizado para filtrar a radiação no processo de fotoeletrodegradação .....	56
Figura 12 - Espectro UV-Vis de absorção do azocorante durante irradiação UV por 0, 3, 7, 8 h sem utilização do vidro Pyrex_ .....	57
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos (VCs) em solução de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] sobre os eletrodos de Pt, ITO e ITO/TiO <sub>2</sub> .....	58
Figura 14 - Voltamograma cíclico (VC) em solução KCl eletrodo de ITO/TiO <sub>2</sub> 40 .....	60
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos (VCs) do eletrodo de ITO/TiO <sub>2</sub> em presença do azocorante e na ausência do azocorante.....	62
Figura 16 - Cronoamperometria para o sistema ITO/TiO <sub>2</sub> em KCl + azocorante (pH 6,14) a temperatura de 35 °C e 1,2 V na ausência de luz e na presença de luz .....	63
Figura 17 - Medida de potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /KCl + azocorante em pH 6,14; em função do tempo em diferentes temperaturas .....	64
Figura 18 - Medida de potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /KCl + azocorante em pH 3,35; em função do tempo em diferentes temperaturas .....	65
Figura 19 - Medidada da percentagem de descoloração normalizada do azocorante, em diferentes tempos de irradiação no pH 3,35 .....	80

- Figura 20 - Espectros FT-IR do azocorante, ácido sulfanílico e da amostra fotodegradada do azocorante ..... 82
- Figura 21 - Espectros FT-Raman do azocorante, ácido sulfanílico e da amostra fotodegradação do azocorante ..... 84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos dos VCs com eletrodo de Pt, ITO e ITO/TiO <sub>2</sub> .....	59
Tabela 2 - Dados de descoloração, mineralização em íon NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e pH <sub>f</sub> do azocorante pelo processo de fotoeletrodegradação em eletrólito de KCl 8 h irradiação, potencial 0,8 V e 28°C variação da concentração do azocorante, lâmpada de Hg sem bulbo e pH <sub>i</sub> 6,14 .....	66
Tabela 3 - Dados de descoloração e mineralização em íon NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> do Azocorante pelo processo de fotoeletrodegradação em eletrólito de KCl 6 e 8 h irradiação, potencial 0,8 V e 28°C, lâmpada de Hg sem bulbo e pH <sub>i</sub> 6,14 .....	67
Tabela 4 - Dados de descoloração, mineralização em íon NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e pH <sub>f</sub> do azocorante pelo processo de fotoeletrodegradação em eletrólito de KCl, 8 h irradiação, variação de potencial, variação da temperatura, lâmpada de Hg sem bulbo e pH <sub>i</sub> 6,14 .....	69
Tabela 5 - Dados de descoloração e mineralização em íon NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> do azocorante pelo processo de fotoeletrodegradação em eletrólito de KCl, 8h irradiação, variação de potencial, variação da temperatura, lâmpada de Hg sem bulbo e pH <sub>i</sub> 3,35.....	73
Tabela 6 - Dados de descoloração e mineralização em íon NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> do azocorante pelo processo de fotoeletrodegradação em eletrólito de KCl, 8h irradiação, variação da concentração do azocorante, 0,8V, 25°C, lâmpada de Hg sem bulbo e pH <sub>i</sub> 3,35 .....	77
Tabela 7 - Dados de descoloração e mineralização em íon NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> do azocorante pelo processo de fotoeletrodegradação em eletrólito de KCl, 8h irradiação, variação da concentração do azocorante, 0,8V, 25°C, lâmpada de Hg com bulbo e pH <sub>i</sub> 3,35 .....	79

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 RECURSOS HÍDRICOS X INDÚSTRIA .....	13
1.2 CORANTES SINTÉTICOS .....	14
1.3 CORANTES SINTÉTICOS X MEIO AMBIENTE .....	16
1.4 INDÚSTRIA DO COURO E APLICAÇÃO DE CORANTE SINTÉTICO .....	17
1.5 PROCESSOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS POR CORANTES SINTÉTICOS .....	18
1.5.1 Processos físico-químico .....	18
1.5.2 Processos fotocatalíticos .....	19
1.5.3 Processo fotocatalítico na presença de dióxido de titânio .....	20
1.6 FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA E ESTUDO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS .....	21
1.7 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS .....	31
1.7.1 Espectrometria de absorção no UV-Vis .....	31
1.7.2 Espectroscopia Raman e Infravermelho .....	33
1.7.3 Voltametria cíclica .....	35
1.8 ESTRUTURA QUÍMICA DO AZOCORANTE ESTUDADO .....	37
<b>2 OBJETIVO</b> .....	38
2.1 OBJETIVO GERAL .....	38
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	38
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	39
3.1 REAGENTES E MATERIAIS .....	39
3.2 EQUIPAMENTOS .....	40
3.3 MÉTODOS .....	40
3.3.1 Preparação do filme particulado de TiO <sub>2</sub> sobre vidro condutor .....	40
3.3.2 Câmara de irradiação .....	41
3.3.3 Medidas eletroquímicas .....	42
3.3.4 Espectro UV-Vis do azocorante .....	43
3.3.4.1 Preparo de soluções .....	43
3.3.4.2 Curvas de calibração .....	44
3.3.4.3 Medidas de concentração do azocorante .....	46

3.3.5 Espectros vibracionais de amostras fotodegradadas .....	46
3.3.6 Determinação de íon amônio .....	47
3.3.6.1 Preparo de soluções para padronização do tiosulfato .....	48
3.3.6.2 Padronização da solução de tiosulfato .....	48
3.3.6.3 Preparo de soluções para determinação do íon amônio .....	49
3.3.6.4 Preparo das soluções para a curva de calibração e leitura das amostras fotoeletrodegradadas .....	50
3.3.6.5 Curva de calibração e método para determinação do limite de detecção do íon amônio.....	51
3.3.6.6 Análise Estatística do íon amônio .....	53
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS DO AZOCORANTE.....	54
4.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE IRRADIAÇÃO .....	55
4.3 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO ELETRODO ITO/TiO <sub>2</sub> .....	57
4.4 ESTUDO ELETROQUÍMICA DO SISTEMA ITO/TiO <sub>2</sub> /KCL NA PRESENÇA DO AZOCORANTE .....	61
4.5 FOTOCORRENTE GERADA NO SISTEMA ITO/TiO <sub>2</sub> /KCL-AZOCORANTE .....	62
4.6 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO SISTEMA ITO/TiO <sub>2</sub> /KCL-AZOCORANTE IRRADIADO .....	63
4.7 FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA DO AZOCORANTE POR ITO/TiO <sub>2</sub> .....	65
4.7.1 Otimização das condições de fotodegradação Eletroquímica .....	65
4.7.2 Efeito do potencial aplicado, da temperatura e pH sobre a fotodegradação e descoloração eletroquímica .....	67
4.7.3 Efeito da concentração inicial do azocorante e da natureza da irradiação sobre a fotodegradação eletroquímica.....	77
4.7.4 Efeito do tempo de irradiação na fotoeletrocatalise do azocorante sobre ITO/TiO <sub>2</sub> -KCl (pH 3,35).....	80
4.8 CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DE PRODUTO OBTIDO PELA FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA .....	81
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>85</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>
Apêndice: Trabalho a ser submetido à publicação.....	93

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 RECURSOS HÍDRICOS X INDÚSTRIA

Como a questão de remediação dos recursos naturais tem tomado nos últimos tempos dimensões mundiais, ações corretivas têm sido exigidas para proporcionar qualidade de vida para população. Um exemplo disto é que, a partir dos meados do século XX, houve conscientização de que a água em condições de uso, tem se tornado cada vez mais escassa, em função do crescimento populacional e do intenso uso industrial, agrícola e do aumento acelerado da poluição de rios e lagos. Embora a água seja abundante no planeta, a disponibilidade é pequena para o homem. Cerca de  $1,4 \times 10^{18}$  litros existentes são praticamente imutáveis no tempo, mas a maioria (97,5%) é salgada e inadequada ao uso, sem tratamento dispendioso. A água doce corresponde a pouco mais de 2,5% do volume total, mas 69,5% esta congelada e 30,1%, localizada no subsolo. Descontados os pântanos insalubres e a água atmosférica, a parcela de 0,27% se apresenta sob forma facilmente utilizável pelo homem, em rios e lagos. Desta forma, pode-se concluir que a demanda total de água no mundo é muito inferior à disponível.

A disponibilidade de água por habitante varia muito entre países. Algumas contam com enormes reservas hídricas, como é o caso do Canadá, e outros quase nada (Jordânia). Os países do Oriente Médio, onde o petróleo é abundante, há cerca de 1% da água doce renovável do planeta para sustentar 5% da população mundial (MAGALHÃES, 2004).

Por outro lado, o Brasil possui uma das maiores reservas hídricas do planeta, cerca de 12% das reservas mundiais de água doce, a maior parte situada

em regiões pouco habitadas (Norte e Centro-oeste). Cerca de 73% da água brasileira estão localizada na Amazônia, habitada por 4 % da população. Os 27% restantes, devem suprir 96% da população. A região Nordeste sofre com insuficiência e a Sudeste com baixa qualidade provocada pela alta carga de poluição. A Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP) estima que em 2010 a demanda de água no Sudeste seja superior a capacidade hídrica dos mananciais do estado (KUNZ et al., 2002).

As atividades industriais, um dos principais setores de consumo de água, cresceram muito nos últimos anos e acarretaram problemas em consequência dos rejeitos tóxicos provenientes de subprodutos lançados diretamente aos rios e lagos. A eliminação desses produtos tóxicos tem sido um dos mais importantes desafios no controle de poluição, que tem levado os pesquisadores a buscarem novas técnicas e ferramentas para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes líquidos, formados em seus distintos processos, sempre levando em conta as regulamentações e legislações de proteção ambiental (SAUER, 2002).

## **1.2 CORANTES SINTÉTICOS**

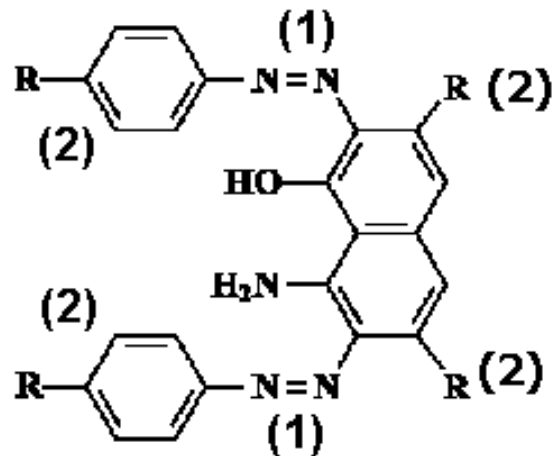
Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, raízes, frutos e flores de várias plantas e substâncias extraídas de animais. O primeiro corante sintético foi descoberto em 1856 na Inglaterra (ALABASTER et al.,1991). Atualmente os E.U.A. são os maiores produtores, produzindo cerca de 2.000 tipos de corantes sintéticos (GUARATINI et al., 2000). No Brasil, história está relacionada aos corantes desde o descobrimento, a começar pelo nome,

proveniente da madeira pau-brasil, fonte natural de corante de coloração avermelhada. A produção industrial de corantes sintéticos no Brasil foi introduzida logo após a primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60% da demanda doméstica (NILSSON et al., 1993).

Há correlação entre a estrutura química e a cor do corante. As moléculas utilizadas para tingimento de fibras podem ser divididas em grupo cromóforo e o grupo responsável pela fixação da cor (SANTANA, 2003), como representado na Figura 1. O cromóforo corresponde à parte responsável pela cor. Entre os sintéticos o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, caracterizados por um ou mais grupamentos  $-N=N-$  (1) ligados aos sistemas aromáticos, e denominados como monoazo, diazo, triazo,...(2), são responsáveis pela fixação da cor.

Embora a cor seja atributo do grupo cromóforo, não significa necessariamente afinidade química do corante ao substrato (ex: couro, fibras), requerendo assim grupos auxiliares para resolver este problema. Os corantes possuem heteroátomos (O, N, S, Cl, etc), e pelo menos um par de elétrons livres, possibilitando a interação destes grupos com a fibra. Alguns desses heteroátomos mais encontrados em azocorantes são as hidroxilas, amino, mercapto e os halogênios (SHREVE et al., 1977). A fixação do azocorante sobre o substrato geralmente ocorre em solução aquosa e envolve ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e ligações covalentes.





**Figura 1** - Estrutura química característica de um azocorante com grupo cromóforo diazo (1) e o responsável pela fixação (2)

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados em indústrias têxteis, curtume, gráfica e como aditivos em derivados de petróleo. O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos, além da padronagem e beleza da cor. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa o consumo anual mundial correspondente a cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas (SPADARO et al., 1992; NIGAM et al., 1996) e 26.500 toneladas somente no Brasil (GUARATINI et al., 2000).

### 1.3 CORANTES SINTÉTICOS X MEIO AMBIENTE

Os diversos corantes sintéticos, classificados pelo seus grupos cromóforos, têm estruturas químicas estáveis para satisfazer as exigências de coloração. A cor é geralmente o primeiro contaminante reconhecido em água residual. A presença de apenas um miligrama de corante por litro de água (1 ppm) do resíduo, é suficiente para colorir uma região do manancial. Como resultado, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, impedindo a fotossíntese e a reprodução

adequada. Como conseqüência, os peixes tem a oferta de alimento e oxigênio reduzidas (KNAPP et al., 1997; KAPDAN et al., 2000; KIRBY et al., 2000).

Alguns azocorantes podem ser decompostos em aminas potencialmente carcinogênicas, sob condições anaeróbicas (STYLIDI et al., 2003), que alcançando a estação de captação e tratamento de água, comprometem o abastecimento da população.

Além disso, podem contaminar o solo próximo ao manancial. Nesse aspecto, algumas bactérias presentes no solo ajudam a degradar o azocorante, porém podem produzir compostos carcinogênicos (BERTAZZOLI et al., 2002;), que ao atingirem a água e o solo, representarão uma ameaça para as culturas agrícolas.

#### **1.4 INDÚSTRIA DO COURO E APLICAÇÃO DE CORANTE SINTÉTICO**

Para o couro ser comercializado como carteiras, roupas, calçados e acessórios, passa por uma série de tratamentos industriais. Inicialmente, os frigoríficos retiram o couro do animal (esfolamento) e faz-se o tratamento com sal, para evitar o apodrecimento da pele (conservação). Neste estado o couro pode ser armazenado por até um ano. O curtume compra o couro neste estágio e se inicia o processo de curtimento em compostos químicos para tornar a pele imputrescível. Em seguida, este couro é secado e lixado, objetivando minimizar as irregularidades. Na seqüência, o couro volta para o recurtimento e recebe novo tratamento químico, fazendo o tingimento na cor desejada, adicionando-se óleos com a finalidade de lubrificar as fibras e amaciar o couro. Após esta etapa as peles são lavadas (BASSO, 2005). Nesta etapa as indústrias geram grandes quantidades de efluentes

Líquidos e via de regra são lançados sem tratamento prévio eficiente num curso d'água em direção a rios. Isto tem causado sérios problemas de contaminação de águas naturais, pois os corantes apresentam baixa degradabilidade por processo biológico, elevada demanda química de oxigênio (DQO), além de compostos recalcitrantes associados a uma toxicidade crônica e/ou aguda no ecossistema (ALMEIDA et al., 2004; KUNZ et al., 2002).

## **1.5 PROCESSOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS POR CORANTES SINTÉTICOS**

### **1.5.1 Processos físico-químico**

Devido à natureza dos efluentes gerados e a dificuldade na remoção desses da água altamente poluída, técnicas de tratamento fundamentadas em processos fisicoquímicos como coagulação, seguida de separação por filtração ou sedimentação, apresenta elevada eficiência na remoção de material particulado, porém, deficientes na remoção da cor e de compostos orgânicos dissolvidos. As técnicas tradicionais usadas para remoção da cor em solução, são adsorção, filtração e coagulação. Cada um destes métodos apresenta vantagens e desvantagens. Por exemplo, a coagulação usando sais de ferro é um processo barato, mas possui a desvantagem de simplesmente transferir os poluentes de uma fase para outra sem descontaminar. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam eficiência significativamente maior, contudo em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes catiônicos é limitada.

É importante ainda salientar que os processos citados correspondem a sistemas não destrutivos, ou seja, ocorre somente a mudança de fase dos poluentes, em que os descartes finais das fases sólidas continuam sendo um problema sem solução (KUNZ et al., 2002).

Entre os processos destrutivos são utilizados os biológicos devido a facilidade de implantação, operação em grande escala e baixo custo. Os processos biológicos são representados pelo sistema de lodo ativado (microbiológico), nos quais os microrganismos utilizam os compostos a serem degradados como fonte de alimento, ou seja, substrato. Entretanto, apresenta grande inconveniente de produzir grande volume de lodo (KUNZ et al., 2002).

### **1.5.2 Processos fotocatalíticos**

A busca por novas alternativas para tratamento adequado dos efluentes de azocorantes deve ser considerado como prioridade dos profissionais que atuam nesta área, considerando-se a escassez de água natural no mundo. Diversos estudos de processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos, como alternativa promissora. Podem ser citados como exemplo processos que envolvem a fotocatalise.

Nos últimos anos, a degradação fotocatalítica vem atraindo grande interesse como técnica para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água residual (REIFE, 1996; BAUER et al., 2001; VAUTIER et al., 2001; STYLIDI et al., 2003) Os processos fotocatalíticos homogêneos (RATHI et al., 2003; BALI, 2004) são considerados efetivos, entretanto, por utilizarem grande quantidade de

reagentes, a aplicação para os efluentes industriais é limitada. Os processos fotocatalíticos heterogêneos (VINODGOPAL et al., 1994; MUNEER et al., 1997; HACHEM et al., 2001; PREVOT et al., 2001; XU et al., 2001; SAQUIB, 2002) têm se mostrado mais adequados, mas ainda não foi desenvolvido um sistema fotocatalítico prático, devido ao fato de alguns parâmetros experimentais não serem bem estabelecidos.

### **1.5.3 Processo fotocatalítico na presença de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

O TiO<sub>2</sub> é o semicondutor mais utilizado por ser bastante ativo na fotodegradação de substâncias orgânicas, na forma de suspensões aquosas (KORMANN et al., 1991; CHOI et al., 1994; MAILLARD et al., 1994; MILLS et al., 1997).

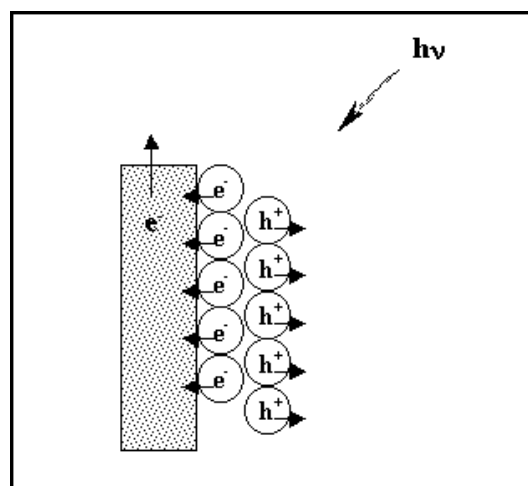
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor, TiO<sub>2</sub>, por luz solar ou artificial (lâmpadas U.V., de halogênio e fluorescente). A absorção do fóton com energia superior à energia de “band gap”, resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando lacunas na banda de valência e elétrons na banda de condução.

Para ocorrer o processo fotocatalítico em TiO<sub>2</sub>, este deve ser excitado com energia superior a 3,2 eV ( $\lambda < 386$  nm) para a forma cristalina anatase e 3,0 eV ( $\lambda < 410$  nm) para rutila, correspondentes a energia do “band gap” entre as bandas de valência e condução. Por sua vez, as lacunas são agentes altamente oxidantes, devido a sua alta reatividade (na faixa de 2,0 a 3,5 V), desta forma, apresentam potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila (HO.) a

partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (NOGUEIRA et al., 1998; TIBURTIUS et al., 2004). Esses radicais podem conseqüentemente oxidar contaminantes orgânicos (HIDAKA et al., 1995).

## 1.6 FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA E ESTUDO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

É descrita como fotocatalise eletroquímica a aplicação de campo elétrico sobre o catalisador (ex: filme particulado de  $\text{TiO}_2$ ), na presença de uma fonte externa. Tem sido confirmado que o campo elétrico aplicado pode intensificar a eficiência fotocatalítica, conhecida como efeito de intensificação pelo campo elétrico (BUTTERFIELD et al., 1997).



**Figura 2** – Princípio da fotoeletrocatalise do filme particulado de  $\text{TiO}_2$  sobre ITO aplicando irradiação ( $h\nu$ ).

Na Figura 2 é apresentada a separação de cargas na interface ITO (óxido de estanho dopado com índio)/ $\text{TiO}_2$ . Os elétrons fotogerados são direcionados para partícula semicondutora (por exemplo, com a aplicação de um determinado potencial) e isto pode melhorar a eficiência da oxidação (reações com

buracos) na interface semicondutor/eletrólito. Isto significa que o gradiente de potencial na interface promove o fluxo de elétrons e buracos em direções opostas, ou seja os buracos fotogerados migram para a interface  $\text{TiO}_2$ /eletrólito enquanto que os elétrons migram para o ITO, dando assim ao filme um comportamento de um semicondutor do tipo n (HODES et al., 1992).

VINODGOPAL et al.(1993) descreveram um método conveniente de acelerar a reação de fotodegradação do 4-clorofenol, pela aplicação de um potencial externo sobre eletrodos recobertos com filmes particulados de  $\text{TiO}_2$ . A cela eletroquímica contendo o 4-clorofenol em solução de  $\text{NaOH}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  foi irradiada com lâmpada UV sobre o eletrodo contendo  $\text{TiO}_2$  em potencial anódico de 0,6 V(ECS). Segundo os autores, os filmes particulados em suspensão são formados por pequenas partículas em contato entre si e capazes de exibir propriedades fotocatalíticas similares ao filme policristalino. Sob radiação UV ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ), o eletrodo ITO/ $\text{TiO}_2$  exibe corrente anódica que aumenta com aumento do potencial no sentido anódico. A geração de fotocorrente anódica é uma característica do comportamento de um semicondutor do tipo n (MEMMING, 1988).

Muitos dos trabalhos atualmente descritos na literatura consideram separadamente os seguintes parâmetros: intensidade da radiação ultravioleta (BOUZAZA et al., 2002), tempo de irradiação (KONSTANTINOUS et al., 2002),  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes íons metálicos de transição (DI PAOLA et al., 2002), natureza e espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  (PALOMBARI et al., 2002), influência do potencial aplicado e influência do pH (JIANG et al., 2001; An et al., 2002), com o objetivo de aumentar a eficiência do processo fotocatalítico. A seguir são descritas algumas características que afetam os sistemas estudados.

ZAINAL et al. (2005) investigaram a fotodegradação eletroquímica do corante metil orange usando filmes finos de  $\text{TiO}_2$ . Os filmes foram preparados pelo método de “dip-coating”, e testados alguns dos parâmetros operacionais tais como: fontes e intensidade de irradiação (lâmpadas de halogênio (50W e 300W), fluorescente (15W) e UV (100W)), agitação da solução em diferentes velocidades e temperatura da solução, para obter uma maior otimização do processo. A velocidade de degradação eletroquímica usando lâmpada UV e halogênio foram equivalentes, devido a alta intensidade halogênio (300W). Ambas as fontes de excitação apresentaram intensidade de fóton com energia igual ou superior a energia do “band gap” ( $E_g$ ) do  $\text{TiO}_2$ , responsável pela geração do par elétron-buraco. Uma lâmpada fluorescente de 15 W a mesma velocidade de fotodegradação eletroquímica do que a lâmpada de halogênio de 50 W, indicando que a luz fluorescente apresentou irradiação com mais fótons e energia adequada para a excitação. A intensidade da lâmpada de halogênio (300 W) foi variada utilizando um “dimmer” e os resultados indicaram que a velocidade de degradação do corante aumenta com a intensidade de irradiação. Segundo os autores, a velocidade de fotodegradação foi afetada não somente pela reação sobre o eletrodo, devido ao processo de difusão, mas também pelo transporte de espécies da solução para a superfície do eletrodo (convecção). Através do aumento da agitação mecânica da solução observou-se melhor degradação. Através da constante de velocidade analisou-se o efeito da temperatura na reação de fotodegradação em um intervalo de 298 a 318 K. Segundo os autores, o sistema aplicado para a degradação do corante reduz eficientemente a energia de ativação da reação indicando que a irradiação é a fonte primária de geração do par elétron-buraco, devido a energia de “band gap” ser grande para ser vencida pela ativação térmica. Portanto, o efeito da temperatura é utilizado para aumentar as



freqüências de colisão entre as moléculas dos corantes e os radicais hidroxila (CHEN et al., 1998), auxiliando assim a reação para competir eficientemente com a recombinação elétron-buraco.

CARNEIRO et al. (2004) investigaram a viabilidade da fotodescoloração do corante em solução aquosa, utilizando eletrodos de filmes finos de TiO<sub>2</sub> preparado pelo método sol-gel em uma cela eletroquímica com janela de quartzo. Realizou-se estudos sobre a influência das variáveis sobre a degradação fotoeletroquímica: potencial aplicado, pH, eletrólito e concentração do corante. O processo de degradação foi monitorado pelas medidas por espectroscopia UV-Vis em 496 e 256 nm, de forma a verificar a quebra do grupo cromóforo e a modificação do caráter aromático da estrutura química na molécula do corante, respectivamente. O experimento conduziu-se pela irradiação do corante na concentração inicial de  $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> no pH 10, com o potencial aplicado de +1,0 V (fotoeletrocatalítico) e sem o potencial aplicado (fotocatalítico). Sob condições fotocatalíticas, aproximadamente 68 % da solução de corante foi descolorida em 30 min de irradiação. O caráter aromático persistente para o processo fotocatalítico, permanecendo praticamente 39% sem mudar para um tempo de reação acima de 30 min. Os resultados de COT durante 180 min apresentaram redução de 15,4%. A aplicação do potencial de +1,0 V sobre o eletrodo de TiO<sub>2</sub> apresentou descoloração de 100 % em  $\lambda = 496 \text{ nm}$  e 75 % em  $\lambda = 256 \text{ nm}$  foram obtidas.

A influência da concentração inicial do corante foi estudada em um intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Em concentrações superiores a  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  na presença Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a porcentagem apresentou-se menor do que 80%, mesmo após longos tempos de tratamento. Verificou-se também decréscimo na fotocorrente do sistema quando a concentração inicial aumentou em solução. Os mesmos

resultados foram obtidos em  $\text{pH} < 6$  para NaCl. Estes resultados sugerem que o principal mecanismo é pela adsorção das moléculas do corante sobre a superfície do eletrodo. Como a oxidação ocorre através do radical hidroxila, gerado e adsorvido na superfície, a competição entre esses dois fatores levaria a um decréscimo na degradação. Além disso, em alta concentração a intensidade da luz alcançando a superfície do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  é reduzida devido a menor transparência da solução ou a quantidade de intermediários formados, competindo com a reação de descoloração do corante. Estes resultados mostram que a fotoeletrocatalise é um método eficiente para tratamento de água residual em baixas concentrações de poluentes.

Diante destes estudos pode ser observado que a fotodegradação de compostos orgânicos pode também ser influenciada por algum ânion do eletrólito suporte com geração do par elétron/buraco durante o processo fotoeletroquímico. Portanto, foram analisados os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  como íons naturalmente encontrados durante o processo de tingimento. A descoloração do corante alcança 100 % em  $\text{Cl}^-$  em  $\text{pHs} < 8,0$  e decai para 32 % no  $\text{pH} 11$ . Em solução contendo  $\text{SO}_4^{2-}$  observou-se o inverso, a remoção máxima da cor do corante obteve-se em  $\text{pHs} > 7$  e decaindo para 31 % em  $\text{pH} 4,0$ . Os resultados indicam a ocorrência de uma competição entre a adsorção dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$  na superfície do semicondutor em função do  $\text{pH}$ . Em meio ácido, a espécie preponderantemente adsorvida deve ser o  $\text{Cl}^-$  e o experimento de fotoeletrocatalise deva estar levando a formação de  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2$  ou cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^\cdot$ ) como poderosas espécies oxidantes. De outra forma, a velocidade de formação do  $\text{OH}^\cdot$  deve aumentar com o  $\text{pH}$ , quando a adsorção/fotooxidação da água e íons  $\text{OH}^-$  são predominantes. Em iguais casos, ambas situações levam a

formação de poderosos agentes oxidantes capazes de degradar o corante, mas requer condições especiais de pH.

Para determinar se o corante foi completamente mineralizado, através da degradação fotoeletrocatalítica, conduziu-se um experimento otimizado. Os espectros UV-Vis obtidos antes e depois da fotoeletrocatalise em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no pH 12 demonstraram que o processo de degradação induziu a uma variação significativa na estrutura química do corante, observado pelo desaparecimento das bandas em 486, 382 e 291 nm, devido ao grupo azo, e a banda em 252 nm, característica do grupamento aromático. O correspondente espectro obtido em NaCl no pH 4,0, depois de 30 min de exposição a fotoeletrocatalise, demonstra o completo desaparecimento das absorções atribuídas ao grupo azo, mas os espectros UV-Vis apresentaram uma pequena absorção em 253 nm, devido a fragmentos da molécula do corante. Uma diferença pronunciada nos espectros UV-Vis foi observada quando  $4,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de corante no pH 4,0 descolorindo previamente por borbulhamento de  $\text{Cl}_2$  gerado por método químico. As bandas de absorção na região do visível dos espectros também desapareceram, mas no espectro permaneceram duas bandas largas e intensas em 300 e 259 nm, indicando que o processo envolveu somente a remoção da cor da solução, pela quebra da ligação  $\text{N}=\text{N}$ , mas a mineralização e provavelmente a formação de compostos intermediários que podem ser mais perigosos do que o corante original foram gerados. Pode ser concluído que nos experimentos fotoeletrocatalíticos, os radicais  $\text{Cl}_2 \cdot$  ( $E^\circ \text{Cl}_2 \cdot / \text{Cl}^- = 2,410 \text{ V}$  versus ENH e  $E^\circ \text{Cl}_2 \cdot / \text{Cl}^- = 2,090 \text{ V}$  versus ENH) são os principais oxidantes do corante. As espécies radicais  $\text{Cl}_2 \cdot$  são melhores oxidantes do que o cloro ativo ( $E^\circ \text{Cl}_2 / \text{Cl}^- = 1,395 \text{ V}$  versus ENH), e na mineralização do corante é mais eficiente para as condições fotoeletrocatalítica. A potencialidade do processo fotoeletrocatalítico para mineralizar

o corante foi avaliado usando COT. Os resultados obtidos destes experimentos após 180 min de fotoeletrocatalise de  $4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de corante em sulfato de sódio no pH 12 e NaCl no pH 4 os resultados apresentaram uma máxima redução de 56 e 62 % de COT, respectivamente.

ZHANG et al. (2003) estudaram um novo modelo de reator fotocatalítico de fluxo contínuo tridimensional com eletrodo compactado, construído com cilindro de Pyrex<sup>R</sup>, para investigar a viabilidade de um processo fotocatalítico auxiliado eletroquimicamente na degradação do corante, em uma solução aquosa de NaCl e concentração do corante de 0,5 mmol/L. Constatado que o corante pode ser degradado mais eficientemente por este processo fotoeletroquímico do que a degradação obtida pela oxidação fotocatalítica ou por oxidação eletroquímica sozinha, em termos da descoloração e da variação no COT. Vários parâmetros como voltagem aplicada na cela, concentração inicial do íon cloreto e concentração de corante, valor de pH e fluxo de ar, afetaram a velocidade de oxidação do corante. Estudou-se a descoloração de 200 – 600 nm, através das mudanças nos espectros de absorção das amostras submetidas ao processo fotoeletroquímico. Observou-se um rápido desaparecimento nas bandas atribuídas ao corante em relação ao tempo de reação. Os outros três processos, fotocatalise, eletro-oxidação e adsorção, foram comparados com o processo fotoeletrocatalíticos, em relação a descoloração do corante. No processo de adsorção apenas 9 % são removidos, em um período de 60 min, que indica que os processos fotoeletrocatalítico e eletro-oxidação apresentam um importante papel na descoloração do corante. A melhor descoloração obtida nos dois métodos foram entre 70 e 77% respectivamente, enquanto a eficiência na descoloração por fotoeletrocatalise apresentou-se bem acima de 96%, com o mesmo tempo. Os resultados indicam que a descoloração por fotocatalise do

corante pode ser acelerada pelo uso da eletroquímica no reator. Isto pode ser explicado supondo que o campo elétrico externo reduz as chances de recombinação do par elétron-buraco e assim a eficiência da fotocatalise pode ser intensificada. Uma conclusão similar também pode ser justificada pela comparação da eficiência na redução do COT. Os resultados por fotocatalise e eletro-oxidação mostram uma redução do COT de 49 e 17% no tempo de 150 min, respectivamente, enquanto que com o processo combinado obteve-se uma redução mais alta, cerca de 61%, em relação ao processo simples. Isso mostra que o processo combinado, usando a eletroquímica, deve intensificar significativamente não só a eficiência na descoloração do corante mas também na redução do COT no processo fotocatalítico. Investigou-se também o efeito de aplicação de potencial sobre a degradação do corante pelo processo fotoeletroquímico, observou-se aumento na degradação do corante. Isto é explicado pelo fato que o campo elétrico externo poderia diminuir a velocidade de recombinação dos pares elétron-buraco, e também melhorar as reações direta e/ou indireta de eletrooxidação sobre altos potenciais aplicados ao ânodo.

ZANONI et al. (2003) estudaram a degradação do corante através do processo fotoeletrocatalítico em uma cela de quartzo. Aplicou-se um potencial sobre um eletrodo de titânio recoberto com o filme de dióxido de titânio e iluminado por radiação UV. Investigou-se o efeito do eletrólito de suporte no processo de descoloração de  $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante em  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, NaClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A absorvância do corante foi monitorada durante 30 min de degradação fotoeletrocatalítica (E = +1,0 V e pH 6,0). Os resultados obtidos mostram em grau de descoloração 28 e 19% quando NaClO<sub>4</sub> e NaSO<sub>4</sub> são usados como eletrólitos, respectivamente. Por outro lado, o KNO<sub>3</sub> promove uma descoloração de

75% em 30 min. Isto ocorre devido a reação fotoquímica do íon  $\text{NO}_3^-$  sob irradiação de  $\lambda < 380 \text{ nm}$ , conforme a reação global:  $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$ . Portanto, a propriedade de oxidação fotoquímica do íon  $\text{NO}_3^-$  provavelmente deva estar aumentando a concentração do radical  $\text{HO}^\bullet$ , favorecendo a descoloração do corante.

Observou-se uma maior uma maior descoloração em meio de cloreto, indicando que o mecanismo da descoloração do corante em solução de NaCl deve ser diferente do que nos outros eletrólitos resultados também observados por (ZHANG et al.2003; CARNEIRO et al.). Comparando a fotocorrente gerada para o NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , verificou-se uma maior fotocorrente para o NaCl, demonstrando o efeito da natureza do eletrólito. Segundo os autores, o perfil da fotocorrente reflete o balanço entre a recombinação dos pares elétron-buraco e a capacidade de fotooxidação do substrato. Uma maior fotocorrente pode significar que nestas condições a recombinação elétron-buraco foi minimizada, ocorrendo assim um aumento nas reações de geração do radical hidroxil. A intensidade da fotocorrente obtida para a solução de sulfato corresponde simplesmente a contribuição para a injeção de elétron na banda de condução e assim os buracos participam da reação com os íons  $\text{OH}^-$ . Entretanto, é conhecido que os íons cloreto são oxidados eletroquimicamente para cloro em potenciais de  $+1,3 \text{ V}$  (Ag/AgCl). Isto pode sugerir que os íons cloreto são oxidados em potencial menos positivos sob condições fotoeletrocatalíticas, segundo a reação:  $\text{TiO}_2 - h^+_{\text{vb}} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TiO}_2^- \text{Cl}^\bullet_{\text{s}}$ . Para confirmar esta hipótese, estudos fotoeletrocatalíticos de uma solução de NaCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 6,0 conduziu-se sob irradiação UV em  $E = +1,0 \text{ V}$ . Alíquotas foram retiradas após 30 min de irradiação e analisadas pelo método colorimétrico usando n,n-dietil parafenilendiamino (DPD) como indicador para cloro. Os resultados

obtidos mostram que uma média de  $12,3 \text{ mg.L}^{-1}$  de gás cloro foi gerado no tempo do experimento. Esses experimentos confirmam que o cloro ativo pode ser produzido em uma alta concentração sob os fotoeletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>. Para testar a hipótese de que o cloro livre atua como uma espécie oxidativa no processo de degradação, comparou-se a fotoeletrocatalise borbulhando o gás cloro na solução. Observou-se a remoção total da cor depois de adição de um nível relativamente alto de cloro livre. Estes resultados sugerem que a geração de cloro durante a reação de fotoeletrocatalise possa ser uma das espécies oxidativas que conduzem a descoloração do corante.

Considerando as discussões realizadas em torno dos resultados obtidos por diferentes autores, concluí-se a viabilidade da utilização da fotocatalise heterogênea, principalmente utilizando a fotocatalise eletroquímica, em sistemas fechados de tratamento de águas residuais contendo corantes. Os corantes podem ser degradados mais eficientemente por este processo fotoeletroquímico (fotocatalise eletroquímica) do que a degradação obtida simplesmente pela oxidação fotocatalítica ou por oxidação eletroquímica. Desta forma, o estudo dos parâmetros experimental no processo fotoeletroquímico deve ter um papel importante na otimização do processo. Os parâmetros estudados tais como: potencial aplicado sobre o eletrodo de TiO<sub>2</sub> depositado em diferentes substratos, tempo de irradiação, diferentes fontes de irradiação e intensidade da fonte, agitação da solução em diferentes velocidades (transporte de espécies da solução para a superfície do eletrodo), temperatura da solução (aumentar as freqüências de colisão entre as moléculas dos corantes e os radicais hidroxil), natureza do eletrólito de suporte e pH, são algumas das variáveis que devem ser controladas, pois indicaram claramente a importância desses nos sistemas estudados. Os resultados também mostram que a

fotoeletrocatalise é um método eficiente para tratamento de água residual em baixas concentrações de poluentes ou o método pode ser compartilhado com outro procedimento de tratamento para reduzir a descarga de contaminantes orgânicos. A utilização das condições deste estudo podem também ser transportadas facilmente para um sistema de tratamento em grande escala, visto que tanto o catalisador, como a superfície modificada pela corrente elétrica pode ser implementada para um sistema que visa o tratamento de grandes quantidades de efluentes.

## **1.7 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS**

### **1.7.1 Espectrometria de absorção UV-Vis**

A absorção molecular na região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado.

A energia total de uma molécula é a soma de suas energias eletrônica, vibracional e rotacional. A absorção de energia nas regiões do ultravioleta e visível produz modificações da energia eletrônica da molécula em consequência de transições dos elétrons de valência. A relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica e a frequência ( $\nu$ ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação que produz a transição é:  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ , em que  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz e  $\Delta E$  a energia absorvida pela molécula na transição eletrônica



entre os estado fundamental excitado. Quanto menor for a diferença, maior será o comprimento de onda de absorção.

As características principais de uma banda de absorção são a posição e a intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade depende de dois fatores; a probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, e a diferença entre os estados fundamental e excitado. A probabilidade da transição é proporcional ao quadrado do momento de transição. O momento de transição, ou momento de dipolo de transição, é, por sua vez, proporcional à variação da distribuição de carga eletrônica que ocorre durante a excitação. Observa-se uma absorção intensa quando a transição é acompanhada por uma grande variação do momento de transição. As transições de baixa probabilidade são chamadas de “transições proibidas”.

A intensidade de absorção pode ser expressa em transmitância (T) definida como:  $T = I/I_0$ ; em que  $I_0$  a intensidade da energia incidente na amostra e  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra. Uma expressão mais conveniente é obtida através da lei de Lambert-Beer que, estabelece a relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem. A relação é:  $\log I/I_0 = \epsilon bc = A$ ; em geral  $\epsilon$  é a absortividade molar (constante característica do soluto em mols/L),  $c$  a concentração do soluto,  $b$  o comprimento do caminho ótico através da amostra (em cm) e  $A$  é a absorbância.

A lei de Beer é bem sucedida ao descrever o comportamento da absorção de meios contendo concentrações de soluto relativamente baixas, neste sentido, é uma lei limite. Em altas concentrações ( $> 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), a distancia média

entre as moléculas responsáveis pela absorção diminui causando um desvio da relação linear entre absorvância e concentração. (SILVERSTEIN et al., 1979).

### 1.7.2 Espectroscopia Raman e Infravermelho

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

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

será espalhado com a mesma frequência, originando a radiação Rayleigh (SALA, 1995).

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

A utilização de técnicas espectroscópicas em sistemas aplicados têm aumentado significativamente nos últimos anos. Este crescimento pode ser explicado pelos seguintes fatos:

- a disponibilidade de instrumentos mais baratos e mais sensíveis;
- a necessidade de métodos alternativos, capazes de resolver problemas além do alcance de outras técnicas;
- os atrativos oferecidos por técnicas espectroscópicas associadas a técnica de separação;
- as necessidades decorrentes do estudo de problemas de complexidade cada vez maior, que exigem combinação de diferentes técnicas.

Entre as vantagens das técnicas espectroscópicas vale ressaltar o fato de que, de maneira geral, são técnicas não destrutivas.

A espectroscopia de espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são duas técnicas complementares e muito utilizadas no estudo das propriedades vibracionais de moléculas em fase sólida.

A espectroscopia Raman, em particular, apresenta uma série de características que a tornam conveniente para diversas aplicações:

- requer pouca preparação de amostras, o laser incide diretamente sobre a amostra;

- pode ser usada para uma vasta gama de materiais, orgânicos e inorgânicos;
- moléculas e espécies químicas apresentam uma impressão digital espectroscópica, isto é, o conjunto dos modos vibracionais das amostras está univocamente relacionado à sua identidade química;
- permite a identificação e a quantificação de espécies químicas;
- possui alta sensibilidade (BONANCÊA et al.,2005);

### 1.7.3 Voltametria cíclica

A eficiência da voltametria cíclica se deve em grande parte à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial. A técnica se baseia em registrar a corrente que surge num eletrodo (eletrodo de trabalho), imerso na solução de interesse, quando este é submetido a uma varredura contínua e cíclica de potencial. O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho contra um eletrodo de referência (SKOOG et al., 2002).

Existe uma grande variedade de técnicas eletroquímicas que fundamentam na medida da corrente ao se submeter o eletrodo a um determinado potencial. Eles diferem no tipo de onda do potencial aplicado, no de eletrodo usado e no estado da solução (sob agitação ou não).

Em relação a investigação das propriedades eletroquímicas dos eletrodos deve ser utilizada a técnica voltametria cíclica, visando obter dados sobre a reversibilidade de um sistema com relação aos seus parâmetros, como, por

exemplo, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, que deve ser mantida constante com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Isto ocorre para processos idealmente reversíveis, pois sabe-se que, como a reversibilidade é uma propriedade mensurável e está sujeita a perturbações no sistema, em altas velocidades de varredura de potencial ele pode se comportar irreversivelmente, ou seja, a transição de um comportamento para outro ocorre a uma velocidade característica, a qual é dependente, principalmente, da constante de velocidade de transferência de carga (MABBOTT, 1983; BRETT et al., 1996).

Sistema reversível são aqueles cuja velocidade depende apenas da velocidade de difusão. Eletroquímicos também chamam de reversível o processo que ocorre a uma velocidade suficientemente rápida em ambos os sentidos de modo estabelecer um equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo. Este sistema indica que a separação dos potenciais anódicos e catódicos é igual à 58 mV, a 25°C. A corrente que surge durante a varredura do potencial é limitada pela velocidade de difusão da espécie eletroativa.

Sistema irreversível são processos cuja velocidade é limitada pela velocidade de transferência de carga, ou ainda processos onde a transferência eletrônica é muito lenta. A reação ocorre em um potencial muito afastado do potencial padrão.

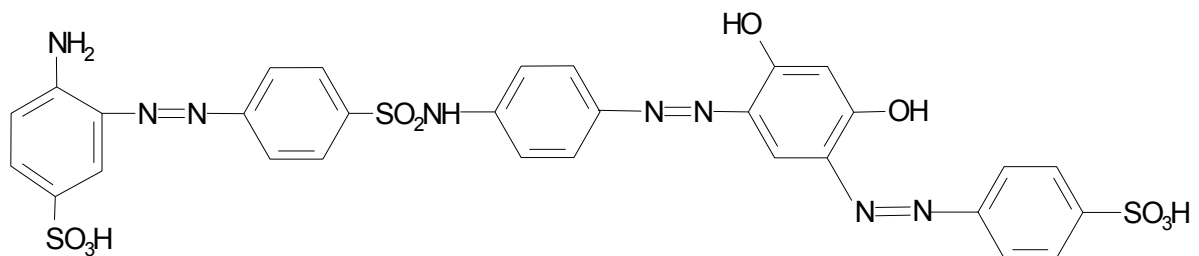
Sistema quase reversível ocorre em sistemas quando a velocidade de reação depende da transferência de carga assim como do mecanismo de difusão. O sistema tende a irreversibilidade a medida que a velocidade aumenta.

A voltametria cíclica requer um gerador de ondas para produzir o sinal de excitação, um potenciostato para aplicar o sinal, um conversor corrente-potencial para medir corrente resultante e um registrador XY ou osciloscópio para

registrar o voltamograma na tela de um microcomputador acoplado. Os três primeiros dispositivos podem ser encontrados num só aparelho ou em módulos separados.

Os potenciostatos utilizam um sistema de três eletrodos, sendo aplicado o potencial desejado entre os eletrodos de trabalho e o de referência. A corrente necessária para manter o processo de eletrodo provém do eletrodo auxiliar. Desta forma, não há passagem de corrente pelo eletrodo de referência mantendo assim seu potencial constante. O sistema eletrônico está capacitado a inverter automaticamente o sentido da varredura de potencial e permitir a obtenção de voltamogramas sucessivos (MABBOT et al., 1983; VANBENSCHOTEN et al., 1983).

### 1.8 ESTRUTURA QUÍMICA DO AZOCORANTE ESTUDADO



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Aumentar a eficiência do processo de degradação do azocorante na superfície fotoeletrocatalítica do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl em diferentes condições experimentais como: potencial aplicado, temperatura, tempo de irradiação, pH da solução e concentração do azocorante, através das medidas de descoloração e mineralização em íon amônio do azocorante.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizar os métodos eletroquímicos na investigação do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl/azocorante em diferentes condições experimentais.

Determinar as condições experimentais de irradiação do sistema estudado.

Monitorar as melhores condições experimentais de descoloração do azocorante por método espectrofotométrico, considerando a banda de transferência de carga do azocorante.

Acompanhar as melhores condições experimentais de mineralização do azocorante por método espectrofotométrico, através da formação do íon amônio.

Analisar estatisticamente os dados obtidos para a formação do íon amônio.

Caracterizar por espectroscopia vibracional os produtos formados pela fotocatalise eletroquímica.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES E MATERIAIS

Azocorante (Clariant); cloreto de potássio (KCl, Synth, 99%, P.A); dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>, P-25®, Degussa, d = 3,8 g/cm<sup>3</sup>); hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, Synth, 30%, P.A); peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Synth, 32%, P.A); Triton X-100 ((C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>, Mallinckrodt); acetilacetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, Aldrich, 99%, P.A.); iodeto de potássio(KI, Quimidrol, P.A); cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl, Biotec, 99,5%, P.A); ácido salicílico (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, Merck, 99,5%, P.A); tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, Merck, 99,5%, P.A); iodato de potássio (KIO<sub>3</sub>, Caal, 99,5%, P.A); ácido clorídrico (HCl, Caal, 37%, d = 1,18 g/mL, P.A); ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, Alkimia, 99,5%, d = 1,045 g/mL, P.A); hipoclorito de sódio (NaHClO, Qboa, 2% de cloro ativo); vidro recoberto com SnO<sub>2</sub> dopado com índio (ITO, Delta Technologies, resistência de 20±5 Ω); ácido sulfanílico (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S, Acros Organics, 99%, P.A), hidróxido de sódio (NaOH, Synth, 99%, P.A). As diversas soluções foram preparadas com água Milli-Q. Lâmpada de vapor de Hg sem bulbo (125 W, Philips do Brasil); lâmpada de vapor de Hg com bulbo (125 W, General Elétric do Brasil). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A), exceto hipoclorito de sódio (comercial) e todas as soluções foram preparadas com água Milli-Q.



### 3.2 EQUIPAMENTOS

Banho termostático com refrigeração (Microquímica, MQBTC 99-20); agitador magnético com aquecimento (Nova Técnica, NT-103); espectrofotômetro UV-Vis (Genesys™ 2, acoplado ao microcomputador PC com sistema de aquisição e tratamento de dados); balança analítica (AND–HR–200); mufla (Quimis, 318-21); potenciostato (Microquímica, MQPG-01, acoplado ao microcomputador PC com sistema de aquisição e tratamento de dados); multímetro (Icel, MA-400); pH metro (Tecnal, pH meter Tec-2); espectrofotômetro Infravermelho (Shimadzu, FT-IR 8300); Purificador de água (Elga, USF MAXIMA), prensa hidráulica (Schulz); liofilizador (Edwards, MODULYO); Estufa de Esterilização e Secagem (Fanem, RETILINEA).

### 3.3 MÉTODOS

#### 3.3.1 Preparação do filme particulado de TiO<sub>2</sub> sobre vidro condutor

Foi preparada uma solução com 0,39 mL de NH<sub>4</sub>OH e 0,34 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diluídos para 10 mL com água Milli-Q em um balão volumétrico de 10 mL. Esta solução foi colocada em um béquer de 25 mL e foi adicionado 0,70 g de TiO<sub>2</sub>. A solução foi aquecida a 70 °C até formação de gel sob agitação magnética por ~ 2 h, conforme descrito por HOFFMANN et al., (1995). Seguindo o método utilizado por NAZEERUDDIN et al., (1993), para aumentar a fluidez do gel foram adicionadas a essa solução 3 gotas de Triton X-100 e 7 gotas de acetilacetona. Assim, durante o processo de aquecimento o gel apresentou uma consistência levemente viscosa e

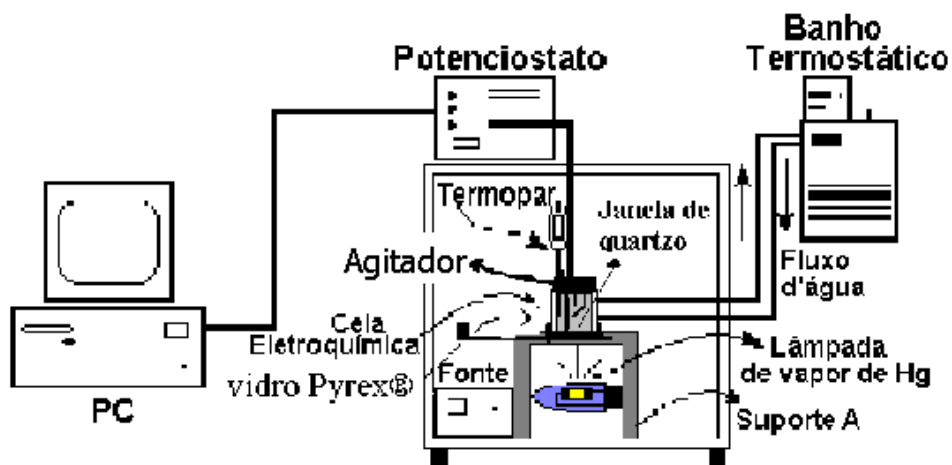
uma coloração amarelada. Antes da aplicação da emulsão sobre a placa de ITO, foi previamente medida a massa da placa. A emulsão formada foi cuidadosamente aplicada sobre o vidro condutor de ITO com o auxílio de um bastão de vidro, sendo depositado uma única camada sobre uma área constante de 1,5 cm<sup>2</sup>. O filme com o depósito de TiO<sub>2</sub> foi levado a estufa e mantido a 70°C por ~ 20 min, visando a evaporação do excesso de solvente, e após esta secagem os filmes foram levados a mufla e sinterizados a 40°C por 4 h (HOFFMANN et al., 1995).

Após o processo de sinterização, foram deixados os filmes alcançarem temperatura ambiente e obtidas as massas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre o ITO, sendo que para cada experimento realizado foi utilizado um eletrodo. Por meio da relação volume do filme/área do filme, analogamente ao relatado por LIPP e PLETCHER (1997), foi feita uma estimativa da espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> sobre o substrato de ITO.

### **3.3.2 Câmara de irradiação**

Os experimentos de fotodegradação do azocorante foram realizados em uma câmara de irradiação manufaturada em madeira, conforme apresentado na Figura 3. A cela eletroquímica possuindo capacidade de 50 mL e janela de quartzo com 4,5 cm de diâmetro foi devidamente posicionada sobre um vidro de Pyrex® no suporte A. Esta cela foi confeccionada com uma camisa de vidro, para circulação de água nas paredes laterais, visando controlar a temperatura através de um banho termostático. A lâmpada de vapor de Hg foi fixada na parte inferior do suporte A, cuja radiação foi direcionada para a superfície do eletrodo de trabalho de ITO/TiO<sub>2</sub>, em

cerca de 4 cm de distância do eletrodo. Foi colocado um ventilador em direção a lâmpada para evitar o excesso de aquecimento. No interior da cela eletroquímica foram dispostos os eletrodos de trabalho (ITO/TiO<sub>2</sub>) descrito no método 3.3.1, de referência (Ag/AgCl) e auxiliar (Pt), ligados externamente a um potenciostato, acoplado ao microcomputador com sistema de aquisição e tratamento de dados. O eletrodo de trabalho foi fixado por uma garra e suporte de metal, de forma que a superfície em que estava o filme de TiO<sub>2</sub> estivesse na direção voltada para a lâmpada da caixa de irradiação. As amostras foram irradiadas continuamente durante longos períodos e após o final do processo foi retirado o volume total das amostras.



**Figura 3** – Câmara de irradiação

### 3.3.3 Medidas eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em uma cela com único compartimento. A extremidade de contato do eletrodo de trabalho foi envolvida com papel alumínio, com o objetivo de aumentar a área de contato. A cada

irradiação todos os contatos dos eletrodos foram testados, através da voltametria cíclica, observando o comportamento do eletrodo de trabalho ITO/TiO<sub>2</sub> em solução do corante + eletrólito de suporte e para cada experimento realizado foi utilizado um eletrodo. Foi através desse procedimento observado que o eletrodo de ITO, ao ser aquecido na mufla durante o processo de preparo do filme, torna-se resistivo. Esse problema foi contornado por uma correção do deslocamento do potencial em relação ao pico da semi-reação de desprendimento de oxigênio. Após esta verificação foram realizadas as degradações fotoeletroquímicas do azocorante aplicando-se diferentes potenciais, controlados através de um potenciostato.

### **3.3.4 Espectro UV-Vis do azocorante**

A percentagem de descoloração do azocorante foi medida efetuando-se a leitura das absorvâncias e posteriormente, a concentração das amostras no final de cada experimento fotoeletrocatalítico, através da curva de calibração, previamente preparada em diferentes pHs.

#### **3.3.4.1 Preparo de soluções**

Solução estoque de azocorante 0,1 mg/mL em KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>: foi pesado 10,0 mg de azocorante e transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com solução de KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. O pH da solução estoque foi de 6,14.

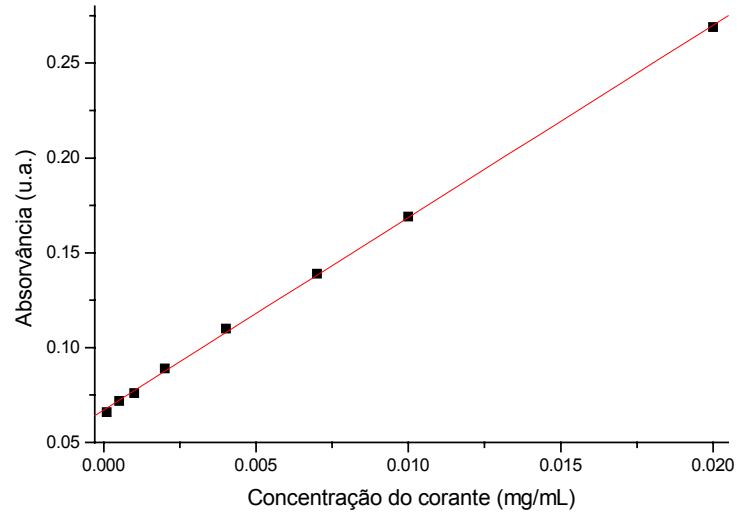
Soluções de azocorante utilizadas no preparo da curva de calibração: a partir da solução estoque foram feitas diversas diluições em balões volumétricos para as concentrações finais de 0,02 mg/mL; 0,01 mg/mL; 0,007 mg/mL; 0,004 mg/mL; 0,002 mg/mL; 0,001 mg/mL; 0,0005 mg/mL e 0,0001 mg/mL, sempre mantendo constante a concentração de KCl em  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

Solução estoque de azocorante 0,1 mg/mL em KCl  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 3,35: foi preparada inicialmente a solução estoque do corante 0,1 mg/mL em KCl  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  foi ajustado o pH da solução com HCl  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  para 3,35. A partir dessa solução foram preparados soluções de diferentes concentrações de azocorante, sendo mantido constante a concentração de KCl  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e o pH ajustado com HCl  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  para 3,35. Quando foi utilizado as concentrações de 0,005 mg/mL; 0,002 mg/mL e 0,001 mg/mL para fotodegradação, teve-se como solução estoque a concentração do azocorante de 0,01 mg/mL. O preparo das soluções para curva de calibração seguiu o mesmo procedimento descrito acima, considerando sempre constante a concentração do eletrólito e o pH da solução.

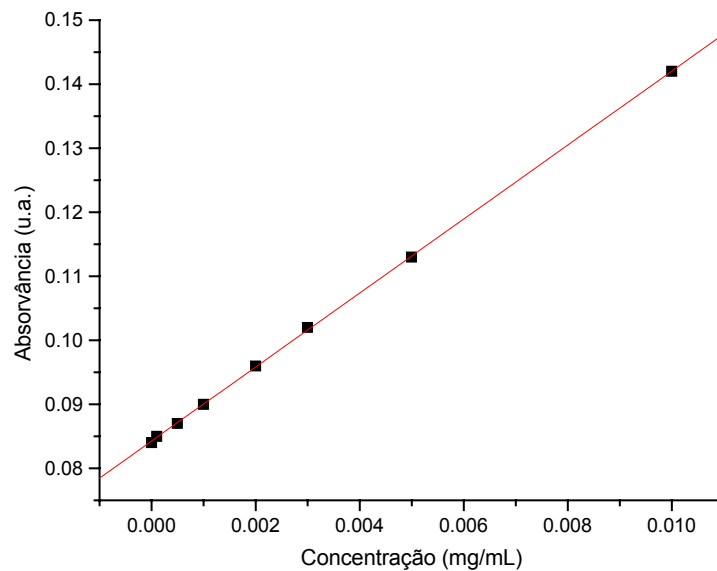
#### **3.3.4.2 Curvas de calibração**

Nas Figuras 4 e 5 são apresentadas as curvas de calibração das absorvâncias, medidas em 430 nm, em função das concentrações do azocorante, nos diferentes pHs, 6,14 e 3,35. Embora as curvas de calibração apresentem inclinações diferentes, a banda de absorção do azocorante nestes pHs não apresentou deslocamento em uma faixa de variação de concentração de 0,02

mg/mL a 0,0001 mg/mL e de 0,01 mg/mL a 0,0001 mg/mL, respectivamente. Foram observados em ambos casos uma boa correlação ( $R_2$ ) dos dados obtidos.



**Figura 4 -** Absorvância em função da concentração do azocorante em KCl 10-1 mol L<sup>-1</sup>, no pH 6,14.  $R_2 = 0,99976$ .



**Figura 5 -** Absorvância em função da concentração do azocorante em KCl 10-1 mol L<sup>-1</sup>, no pH 3,35.  $R_2 = 0,99968$ .

### **3.3.4.3 Medidas de concentração do azocorante**

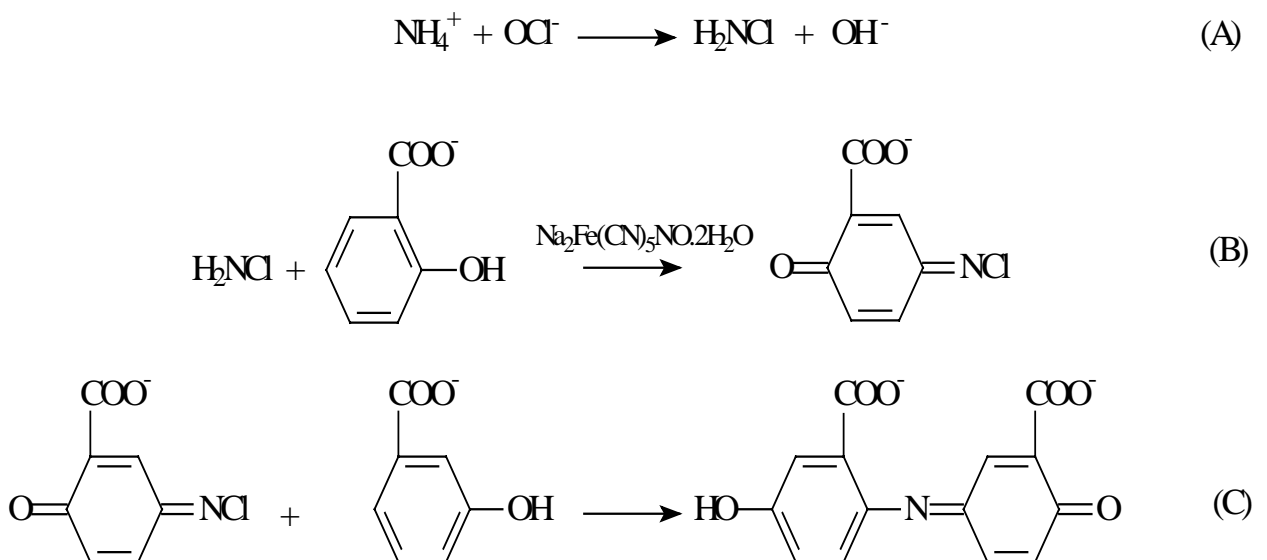
Após a fotoeletrodegradação do azocorante, determinou-se as porcentagens de descoloração pela leitura das absorvâncias no final de cada experimento, efetuando-se a correção nas absorvâncias obtidas, considerando sempre a leitura da amostra antes do experimento. As curvas de calibração foram preparadas, apenas para cada nova solução e não para cada experimento realizado.

### **3.3.5 Espectros vibracionais de amostras fotodegradadas**

Amostras líquida com volume de 20 mL, proveniente da fotoeletrodegradação do azocorante em concentração 0,01 mg/mL, em KCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, pH 3,35, e irradiada por 8 h no potencial de 0,2 V e a 25°C foi liofilizada por 24 h para secagem e obtido os espectros FT-Raman e FT-IR, em conjunto com uma amostra sólida do azocorante e do ácido sulfanílico. Também foram obtidos espectros FT-IR das amostras fotoeletrodegradadas nas seguintes concentrações 0,005 mg/mL, 0,002 mg/mL e 0,001 mg/mL, nas mesmas condições apresentadas anteriormente. Os espectros FT-Raman foram obtidos na radiação excitante 1064 nm, com um laser de Nd-YAG, no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP. Os espectros FT-IR foram obtidos das amostras prensadas na forma de pastilhas com KBr.

### 3.3.6 Determinação de íon amônio

A concentração de íon amônio foi determinada observando-se a formação do azul de indofenol, com a absorvância máxima em 694 nm, utilizando-se o método de Berthelot modificado (HARFMAN et al., 1998 ; KEMPERS et al., 1989), que consiste na reação do íon amônio com hipoclorito e salicilato em meio alcalino, catalisado pelo íon nitroprussiato. Neste procedimento a monocloroamina ( $\text{H}_2\text{NCl}$ ) formada entre o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e o hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) (etapa A), reage com íon salicilato ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ ), na presença de nitroprussiato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) como catalisador, que produz o 5-aminossalicato (etapa B). Este intermediário continua reagindo com íon salicilato para formar o complexo azul de indofenol (etapa C) que, absorve em 694 nm e indica a presença de íon amônio como mostra a Figura 6.



**Figura 6** – Mecanismo de reação da formação do azul de indofenol (método de Berthelot modificado).



### 3.3.6.1 Preparo de soluções para padronização do tiosulfato

Solução de amido: foi dissolvido em uma pequena quantidade de água deionizada num béquer cerca de 1,0 g de amido sólido e após esta solução foi adicionada em um recipiente contendo 105 mL de água deionizada fervente. A solução foi fervida durante 5 min. Após aguardou-se o resfriamento da solução e foi filtrada com o auxílio de algodão ou papel de filtro (MORITA et al., 1990).

Solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>: foi coletado cerca de 42,91 mL de HCl e transferido para um balão volumétrico de 500 mL e completado com água Milli-Q.

Solução de iodato de potássio (padrão primário): o KIO<sub>3</sub> sólido foi inicialmente colocado na estufa por aproximadamente 4 h a 105 °C. Após foi pesado cerca de 3,567 g de KIO<sub>3</sub> para 1 litro de solução.

Solução de tiosulfato de sódio: inicialmente foi fervido 1 litro de água Milli-Q e deixado esfriar. Após foi adicionado em um balão volumétrico cerca de 26,0 g de tiosulfato de sódio (NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) e 0,2 g de carbonato de sódio (NaCO<sub>3</sub>), completado o volume para 100 mL com a água Milli-Q fervida.

### 3.3.6.2 Padronização da solução tiosulfato

Foi pesado exatamente 3,567 g de iodato de potássio (KIO<sub>3</sub>, padrão primário) e transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, após foi dissolvido completamente com água Milli-Q e completado o volume para 1000 mL. Foi transferido uma alíquota de 25 mL dessa solução para um erlenmeyer de 250 mL e adicionado aproximadamente 50 mL de água Milli-Q, 1 g de iodeto de potássio em

cristais e agitado para dissolução. Foi adicionado também 15 mL da solução de ácido clorídrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e titulado imediatamente, com a solução de tiosulfato de sódio. Quando a solução começou a ficar amarelo-clara, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido e titulado novamente até desaparecimento da coloração azulada. Através deste procedimento e com o auxílio de cálculos estequimétricos foi possível conhecer a concentração de tiosulfato. Essa solução foi sempre padronizada no início de cada mês e conservada em geladeira (BORSATO et al., 2004).

### 3.3.6.3 Preparo de soluções para determinação do íon amônio

As soluções necessárias para a determinação da concentração de íon amônio foram preparadas e estocadas, sob refrigeração. A seguir são listados os procedimentos para o preparo das mesmas.

Ácido salicílico 1,25 % (m/v) em NaOH  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$ : foram pesados 0,700 g de NaOH, 0,625 g de ácido salicílico e transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, completando o volume com água Milli-Q .

Nitroprussiato de sódio 0,50 % (m/v): foram pesados 0,500 g de nitroprussiato de sódio e transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água Milli-Q.

Hipoclorito de sódio 0,10% (v/v): a concentração de HClO  $0,10 \%$  foi determinada através da reação com 2 gramas de iodeto de potássio na presença de amido. Em um erlenmeyer foi transferido 50 mL de água Milli-Q, 2 gramas de iodeto de potássio, 10 mL de ácido acético glacial (99,5 %), pipetado uma alíquota de 10

mL da solução de hipoclorito de sódio, tomando-se o cuidado de encostar a ponta da pipeta nesta solução durante o escoamento. Foi utilizado uma bureta de 25 mL com tiosulfato de sódio  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  padronizado para a titulação. Titulou-se, então, a solução de hipoclorito de sódio até que a mesma apresentasse uma coloração amarela intensa. Em seguida, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido, completando a titulação até a solução tornar-se transparente. Foi considerado que o volume da solução de hipoclorito de sódio necessário para se preparar uma solução com a concentração de 0,10 % foi de 5,2 mL. Este volume de hipoclorito de sódio foi adicionado em um balão volumétrico de 100 mL e completado com água Milli-Q.

Cloreto de amônio  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ : em um balão volumétrico de 100 mL foram dissolvidos 0,0535 g de cloreto de amônio com água Milli-Q para o preparo de uma solução  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Após foi transferida uma alíquota de 1 mL da solução  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e o volume completado para 100 mL, com água Milli-Q, para se obter por diluição a solução  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **3.3.6.4 Preparo das soluções para a curva de calibração e leitura das amostras fotoeletrodegradadas**

Em 11 tubos eppendorfs com capacidade de 1,5 mL, enumerados de 1 a 11, foram adicionados 200  $\mu\text{L}$  de solução de ácido salicílico ( $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ ), 200  $\mu\text{L}$  de solução de nitroprussiato de sódio ( $0,016 \text{ mol L}^{-1}$ ), 200  $\mu\text{L}$  de hipoclorito de sódio (0,10 %) e alíquotas padrão de íon amônio, ou seja, 0,00  $\mu\text{L}$ ; 15  $\mu\text{L}$ ; 20  $\mu\text{L}$ ; 30  $\mu\text{L}$ ; 40  $\mu\text{L}$ ; 80  $\mu\text{L}$ ; 120  $\mu\text{L}$ ; 160  $\mu\text{L}$ ; 200  $\mu\text{L}$ ; 240  $\mu\text{L}$  e 280  $\mu\text{L}$  (dos preparados anteriormente). Em concentrações equivalentes a  $0,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $2,0 \times$

$10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $12,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $16,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $24,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $28,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

As concentrações do íon amônio nas amostras de azocorante fotodegradadas foram determinadas colocando 400  $\mu\text{L}$  de amostra em 600  $\mu\text{L}$  da mistura de solução de ácido salicílico 200 $\mu\text{L}$  ( $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ ), 200  $\mu\text{L}$  de solução de nitroprussiato de sódio ( $0,016 \text{ mol L}^{-1}$ ), 200  $\mu\text{L}$  de hipoclorito de sódio (0,10 %).

Após tampar os tubos, as soluções foram agitadas manualmente e deixadas em repouso por 90 min. Em seguida, as absorvâncias foram registradas no espectrofotômetro UV-Vis em um comprimento de onda fixo de 694 nm.

### **3.3.6.5 Curva de calibração e método para determinação do limite de detecção do íon amônio**

Na Figura 7 é apresentada a curva de calibração da absorvância em função da concentração do íon amônio, sendo observado uma boa correlação ( $R_2$ ) e o valor do limite de detecção (LD).

Para determinação do LD do íon amônio, foi montada uma curva de calibração com as soluções preparadas conforme descrito anteriormente, tomando o cuidado de preparar também 10 amostras do branco. O limite de detecção foi calculado utilizando as equações 1 e 2 à seguir (SKOOG et al., 2002).

$$SA = M_{\text{branco}} + K \times S_{\text{branco}} \quad (1)$$

SA = sinal analítico

$M_{\text{branco}}$  = média do branco

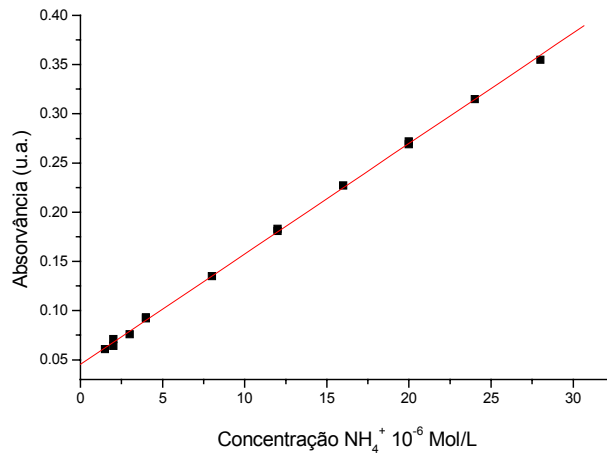
K = constante (3)

$$LD = SA - M_{\text{branco}} / m \quad (2)$$

$S_{\text{branco}}$  = desvio do branco

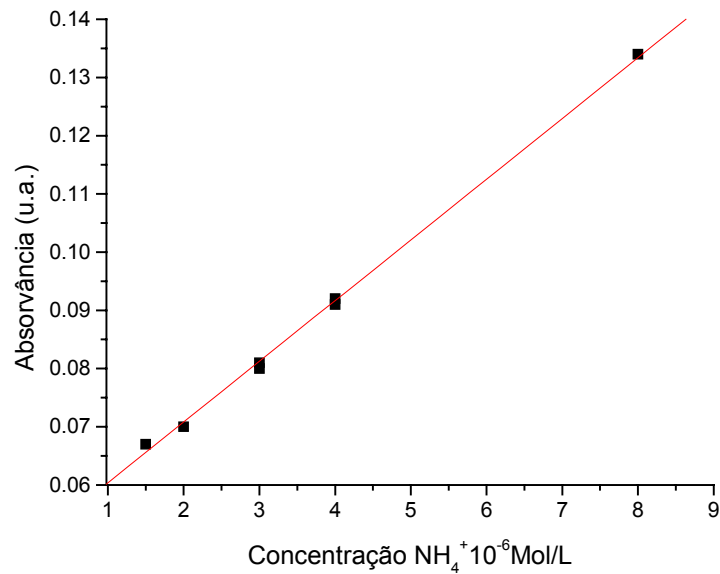
LD = limite detecção

m = inclinação da reta (lei de Beer-Lambert)



**Figura 7** – Absorvância em função a variação da concentração do íon amônio.  $R^2 = 0,99972$  e  $LD = 7,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para melhor visualização dos resultados da concentração do íon amônio, obtidas em situações em que houve uma baixa formação do íon amônio (de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), foi utilizado o intervalo de concentrações entre  $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , apresentado na Figura 8.



**Figura 8** - Curva ampliada da absorvância em função da variação da concentração do íon amônio. R<sup>2</sup> = 0,99892.

### 3.3.6.6 Análise Estatística do íon amônio

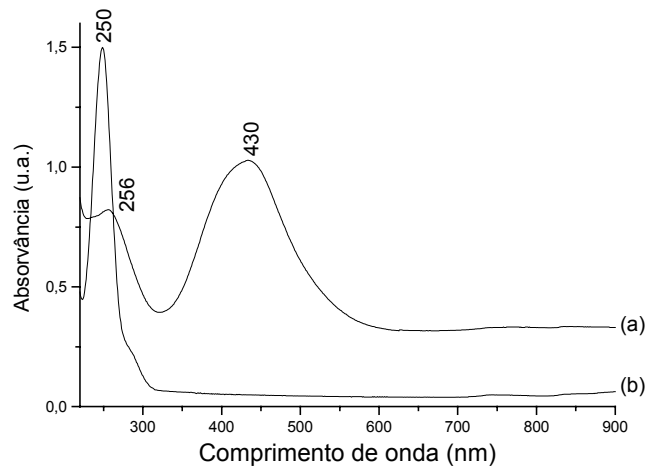
Para a determinação da concentração do íon amônio as medidas foram realizadas em duplicatas no qual foi obtido a média e calculado o erro padrão da média. As comparações entre estes valores da determinação do íon amônio foram avaliadas por: Student's t-test, ANOVA test e Student-Newman-Keuls test (S.N.K. test) em um nível significativo de  $p < 0,05$ , ou seja, apresentando um nível de confiabilidade de 95%. (HOEL, 1968)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

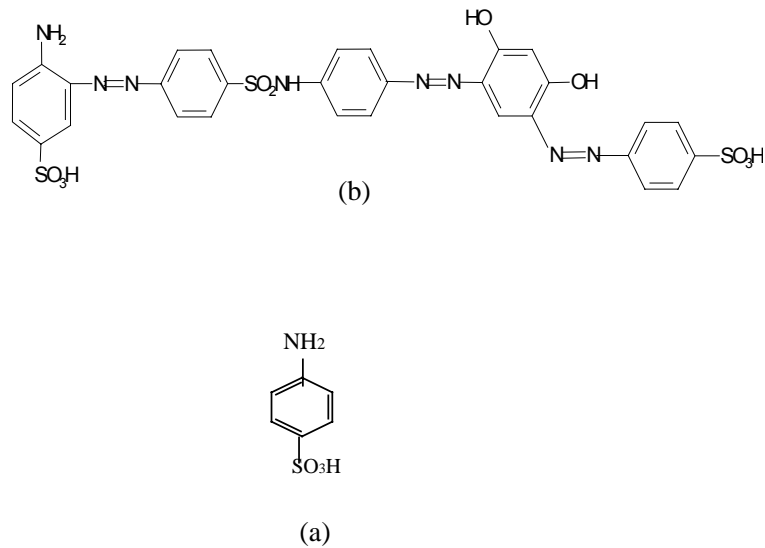
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS DO AZOCORANTE

Na Figura 9 observa-se os espectros de absorção UV-Vis do azocorante comercial e de um possível intermediário (ácido sulfanílico (P.A)), que possa ser formado após a quebra de ligações na estrutura do azocorante. No espectro UV-Vis do azocorante, Figura 9(a), foram observadas uma banda na região de 256 nm, atribuída ao grupo aromático e outra banda na região de 430 nm, característica do grupo azo conjugado à parte cromófora do azocorante por transferência de carga (SAKTHIVEL et al., 2002). No espectro UV-Vis do ácido sulfanílico, Figura 9(b), foi detectada a banda em 250 nm correspondente ao grupo aromático.

Na Figura 10(a) é apresentada a estrutura química do ácido sulfanílico, em que o anel aromático ligado ao grupo sulfônico e amino, correspondente a banda em 250 nm da Figura 9 (a). No entanto, para o azocorante a banda do anel aromático substituído foi observada em 256 nm, correspondente a esta estrutura em alguns agrupamentos do azocorante (Figura 10(b)). Além deste o azocorante apresenta os grupamentos azo, que são caracterizados pela banda no comprimento de onda de 430 nm.



**Figura 9** – Espectros UV-Vis do azocorante 0,01 mg/mL (a) e do ácido sulfanílico 0,1 mg/ml (b).



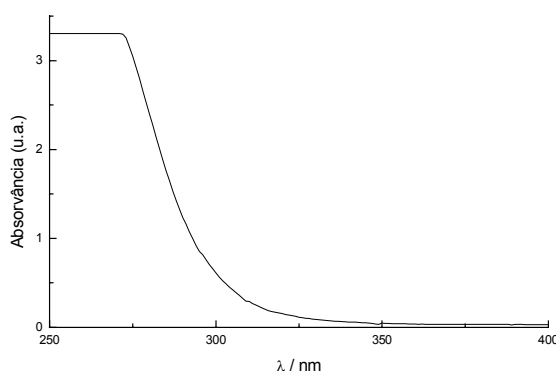
**Figura 10** – Estruturas química do ácido sulfanílico (a) e azocorante (b).

#### 4.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE IRRADIAÇÃO

Quando o azocorante for irradiado com o mesmo comprimento de onda no qual se observa a sua absorção no espectro UV-Vis, ocorre o processo de degradação exclusivamente fotoquímico.

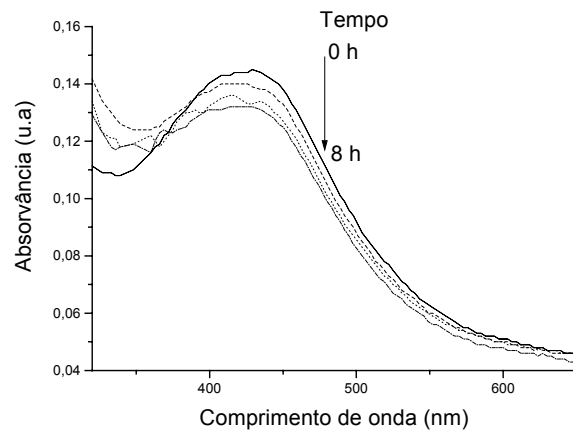


A lâmpada de vapor de mercúrio, utilizada como fonte de excitação, apresenta raias de emissão entre 185 e 580 nm. Por outro lado, o azocorante absorve em 256 nm, como pode ser observado no espectro UV-Vis (Figura 9(a)). A emissão da lâmpada de Hg abaixo de 290 nm leva à uma indesejada degradação fotoquímica do azocorante. Este problema foi contornado utilizando-se uma placa de vidro do tipo Pyrex® para filtrar a radiação no intervalo de absorção do azocorante. Na Figura 11 é apresentado o espectro UV-Vis de absorção do vidro Pyrex®.



**Figura 11** - Espectro UV-Vis de absorção do vidro Pyrex®.

No interior da cela protegida pelo vidro Pyrex®, a solução de azocorante 0,01 mg/mL em KCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, pH solução 3,35 foi irradiada e coletadas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados. Na Figura 12 são apresentados os espectros de absorção de solução do azocorante na região do UV-Vis em função do tempo de irradiação (0, 3, 7 e 8 h). A intensidade da banda em 430 nm mostrou reprodutibilidade 480 min de irradiação dentro dos erros experimentais, indicando a baixa decomposição fotoquímica do azocorante, dentro dos erros experimentais ( $\approx 14$  %).



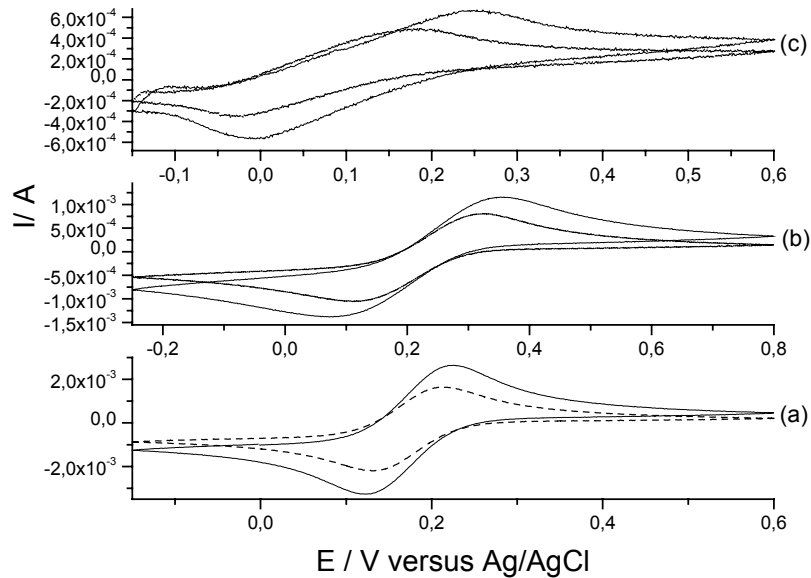
**Figura 12** - Espectro UV-Vis de absorção do azocorante na concentração de 0,01 mg/mL em KCl 10-1 mol L<sup>-1</sup>, durante a irradiação UV por 0, 3, 7, 8 h e utilizando o vidro Pyrex® para filtrar a radiação antes da entrada na cela eletroquímica.

Para que ocorra o processo fotocatalítico é preciso a incidência de radiação sobre a superfície do filme de TiO<sub>2</sub> e ser excitado com uma radiação com energia superior a 3,2 eV ( $\lambda < 386$  nm), que é a energia do “gap” entre as bandas de valência e condução do TiO<sub>2</sub>. Conforme observado no espectro da Figura 11, esta radiação é absorvida pelo vidro, significando que a emissão da lâmpada de vapor de Hg acima de 300 nm é adequada para excitar o TiO<sub>2</sub> sem que o azocorante seja degradado fotoquimicamente.

#### 4.3 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO ELETRODO ITO/TiO<sub>2</sub>

Na Figura 13 são apresentados os experimentos pela técnica de voltametria cíclica com a finalidade de caracterizar a resposta eletroquímica do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> em comparação ao eletrodo de platina (metal) e de ITO

(semicondutor), utilizando o par redox ferrocianeto/ferricianeto como espécies eletroativas.



**Figura 13** - Voltamogramas cíclicos (VCs) obtidos em solução aquosa de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  +  $KCl$   $10^{-1}$  mol  $L^{-1}$  nas velocidades de varredura de potencial 20 e  $50$   $mV \cdot s^{-1}$ , utilizando eletrodo de platina (a), eletrodo de ITO (b) e eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> (c).

A Figura 13(a) mostra os voltamogramas cíclicos (VCs) de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  em solução aquosa de  $KCl$   $1,0$  mol  $L^{-1}$  aplicando, respectivamente, as velocidades de varredura  $20$  e  $50$   $mV \cdot s^{-1}$ , de  $0,15$  a  $0,6$  V versus  $Ag/AgCl$ , utilizando o eletrodo de platina. A partir destes experimentos pode ser verificado na Tabela 1 que o sistema apresentou um comportamento quase típico de sistemas reversíveis nestas condições experimentais, pois a diferença entre picos anódicos e catódicos ( $\Delta E_p$ ) variaram um pouco quando a velocidade de varredura de potencial foi aumentado de  $20$  e  $50$   $mV \cdot s^{-1}$ . Para  $20$   $mV \cdot s^{-1}$   $\Delta E_p$  esteve mais próximo daquele considerado idealmente reversível, ou seja,  $58$  mV. O desvio observado de  $\Delta E_p$  de  $63$  para  $85$  mV, em  $50$   $mV \cdot s^{-1}$ , decorre não da resistência da solução existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, uma vez que o capilar de

Luggin-Haber foi utilizado para minimizar o efeito da queda ôhmica. Esse desvio se deve a utilização de um fio de platina na ponta do capilar, que ocasionou a resistência no eletrodo de referência. Para valores maiores que  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  este problema ficou mais acentuado, sendo assim, foi realizado o estudo em apenas duas condições consideradas representativas para a comparação do eletrodo de platina com os eletrodos de ITO e ITO/TiO<sub>2</sub>. O resultado de VC do eletrodo de platina em  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  indica que esse eletrodo possui boa condutividade eletrônica, porque o eletrodo mantém altas taxas de transferência eletrônica (ANDRADE et al., 2004), comportando-se, como um condutor eletrônico de referência para a investigação dos eletrodos de ITO e ITO/TiO<sub>2</sub>; este último utilizado amplamente na literatura (PARRA et al., 2004; SAKTHIVEL et al., 2003) no processo de degradação fotoeletroquímica.

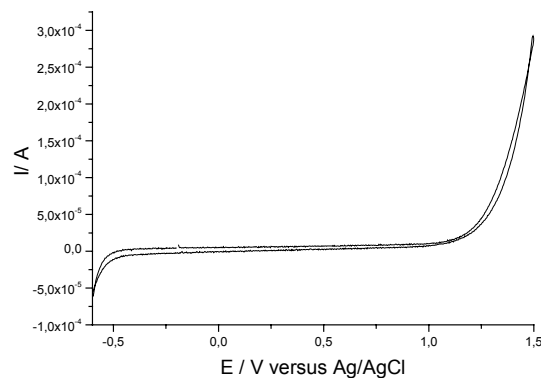
**Tabela 1** -Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 13(a), (b) e (c).

Eletrodo de Platina	V ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_p$ (mV)
	20	63
	50	85
Eletrodo de ITO		
	20	170
	50	231
Eletrodo de ITO/TiO <sub>2</sub>		
	20	186
	50	357

No caso dos eletrodos de ITO e ITO/TiO<sub>2</sub>, os VCs apresentados nas Figuras 13(b) e 13(c) revelaram problemas no comportamento da reversibilidade para o sistema. De acordo com os dados contidos na Tabela 1, foi observado que houve um grande aumento no valor de  $\Delta E_p$  nas duas velocidades de varredura de potencial em que foram registrados os VCs. Este valor de  $\Delta E_p$  mostra que os eletrodos de ITO e ITO/TiO<sub>2</sub> tiveram um comportamento irreversível por

apresentarem problemas de condutividade, ou seja, uma baixa taxa de transferência eletrônica comparado com o eletrodo de platina nestas condições de estudo. Pode ser observado que o comportamento do eletrodo de TiO<sub>2</sub> foi derivado do eletrodo de ITO, quando feito o depósito de TiO<sub>2</sub> sobre o ITO, pois os valores de  $\Delta E_p$  foram próximos em uma velocidade de 20 mV.s<sup>-1</sup> e ficou mais deslocado para a outra velocidade, conforme observado na Tabela 1.

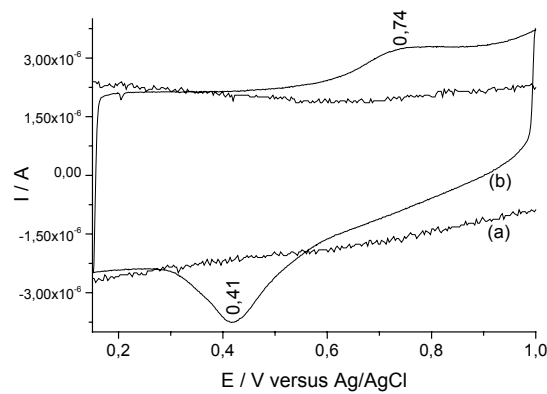
Outra característica do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> foi a reprodutibilidade em relação as reações do eletrodo em meio aquoso, utilizando como eletrólito de suporte o KCl. Na Figura 14 é apresentado o VC, onde em torno de +1,20 V pode ser observado o início do processo referente a semi-reação de desprendimento de oxigênio ( $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) e em -0,45 V o início do processo referente a semi-reação de desprendimento de hidrogênio ( $2 \text{ H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ). Foi considerado que para potenciais mais anódicos de que +1,20 V pode ser formando o gás cloro, conforme a semi-reação  $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ , devido a alta concentração de KCl utilizada nos experimentos. Estes valores de potenciais foram considerados como parâmetro para a reprodução das condições de trabalho, devido a necessidade de testar o contato elétrico dos eletrodos antes de cada experimento de fotoeletrocatalise.



**Figura 14** - Voltamograma cíclico (VC) obtido em solução aquosa KCl 10-1 mol L<sup>-1</sup> na velocidade de 100 mV.s<sup>-1</sup>, utilizando eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>.

#### 4.4 ESTUDO ELETROQUÍMICA DO SISTEMA ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl NA PRESENÇA DO AZOCORANTE

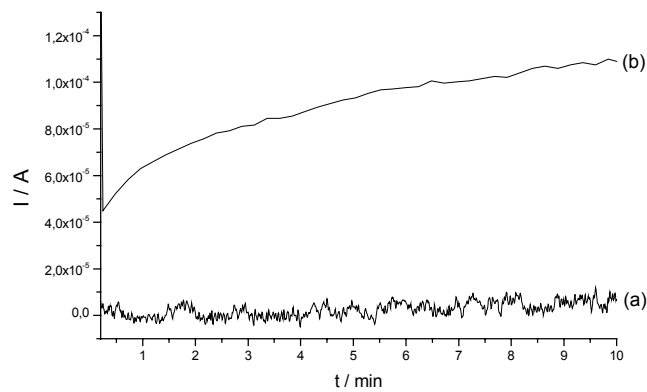
Para estudar o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl na presença do azocorante, foi aplicada a técnica de voltametria cíclica. Foram preparadas as soluções de KCl (10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>) na ausência e na presença de 0,01 mg/mL do azocorante em diferentes pHs. Na Figura 15 são apresentados os VCs do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> de 0,15 a 1,0 V em pH 6,14. Foi observada durante a varredura para potenciais mais positivos o pico em 0,74 V e durante a varredura para potenciais menos positivos o pico em 0,41 V, Figura 15(b), ambos não observados no VC do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> em KCl na ausência do azocorante, Figura 15(a). Foi constatado que a pico em 0,41 V somente ocorre quando a varredura anódica alcança valores abaixo do potencial de 1,0 V. Devido a este fato, foi concluído que o azocorante estaria sofrendo uma transferência eletrônica e formando um filme sobre a superfície do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>, que para potenciais superiores a 1,0 V este deve ser removido pelo processo de evolução eletroquímico de oxigênio. Para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl na presença do azocorante e em pH 3,35 foi observado que o azocorante não apresentou-se eletroativo, sendo observado o mesmo VC do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> em KCl na ausência do azocorante.



**Figura 15** – Voltamogramas cíclicos (VCs) do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> imerso em KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> na ausência do azocorante (a) e na presença do corante em uma concentração 0,01 mg/mL (b).  $v = 5$  mV/s.

#### 4.5 FOTOCORRENTE GERADA NO SISTEMA ITO/TiO<sub>2</sub>/KCL-AZOCORANTE

Na Figura 16 é apresentada a fotocorrente gerada em função do tempo com e sem irradiação sobre o ITO/TiO<sub>2</sub>, na cela contendo a solução de azocorante 0,01 mg/mL em KCl 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> (pH 6,14). É possível observar a partir da Figura 16(a) que a corrente é próxima de zero na ausência de irradiação, aplicando-se 1,2 V a 35 °C em 10 minutos. Por outro lado, a fotocorrente pode ser verificada na Figura 16(b) com incidência da radiação nas mesmas condições.

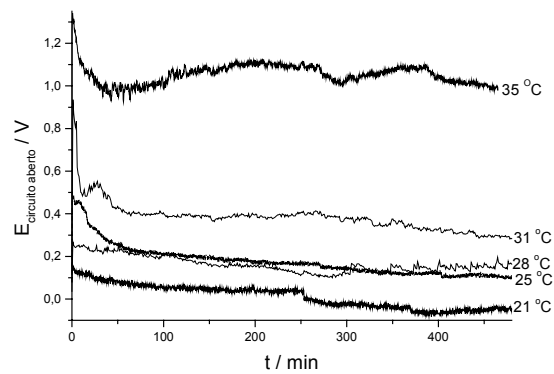


**Figura 16** – Cronoamperometria para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub> imerso em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> + azocorante 0,01 mg/mL (pH 6,14) a 35 °C e 1,2 V em: (a) na ausência de luz e (b) na presença de luz.

#### 4.6 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO SISTEMA ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl/AZOCORANTE IRRADIADO

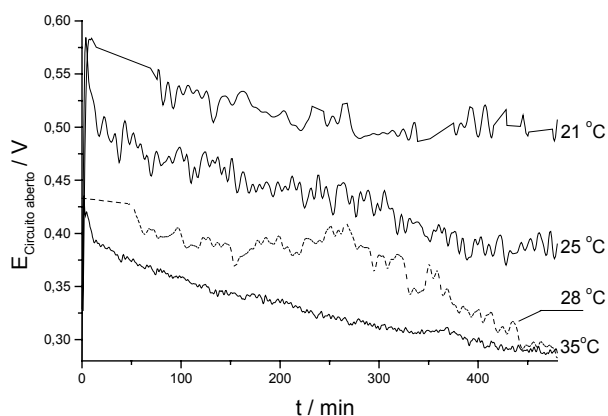
Na Figura 17 são apresentadas os potenciais em circuito aberto de ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl contendo 0,01 mg/mL de azocorante em pH 6,14, variando de 21 a 35 °C. Foi observado que à medida em que se aumenta a temperatura ocorre aumento no potencial, ou seja, do potencial menos positivo para o mais positivo (0,0 a 1,2 V). Isto devido a variação de potencial que ocorre sobre a superfície do semicondutor irradiado nas diferentes temperaturas, proporcionando um maior deslocamento de cargas com o aumento da temperatura, na ausência de um potencial aplicado ao eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>.





**Figura 17-** Potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl 10-1 mol L<sup>-1</sup> + 0,01 mg/mL do azocorante em pH 6,14; em função do tempo em diferentes temperaturas.

Na Figura 18 são apresentadas os potenciais em circuito aberto de ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-azocorante, na concentração de 0,01 mg/mL em pH 3,35, variando-se a de temperatura de 21 a 35 °C. Foi observado que com a variação do pH da solução para um meio mais ácido ocorreu uma pequena dependência no potencial de circuito aberto com a temperatura, variando entre 0,3 e 0,5 V. Este fato provavelmente se deve a maior adsorção do azocorante sobre a superfície do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>, proporcionando pouco deslocamento de cargas na superfície com o aumento da temperatura e a pouca variação no potencial de circuito aberto observado.



**Figura 18** - Potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl 10-1 mol L<sup>-1</sup> + 0,01 mg/mL do azocorante em pH 3,35; em função do tempo em diferentes temperaturas.

#### 4.7 FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA DO AZOCORANTE POR ITO/TiO<sub>2</sub>

##### 4.7.1 Otimização das condições de fotodegradação eletroquímica

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos experimentos realizados na cela eletroquímica contendo o azocorante, nas concentrações de 0,02 e 0,01 mg/mL em KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> após 8 h de irradiação. Foi mantida sobre o eletrodo de trabalho a massa fixa de TiO<sub>2</sub> depositada sobre o eletrodo de ITO, sendo que para cada experimento foi utilizado um novo eletrodo.

Conforme a Tabela 2 a maior descoloração ocorreu para concentração inicial de 0,01 mg/mL, indicando que a relação da concentração do azocorante pela massa de TiO<sub>2</sub> depositada favorece os experimentos em concentração menor. Além disso, o aumento do pH de 6,14 para 7,25 durante a fotoeletrocatalise do azocorante na concentração inicial de 0,01 mg/mL foi um indicativo da quebra de ligação das espécies –OH presentes na estrutura química do

azocorante, sendo que para a degradação na concentração inicial de 0,02 mg/mL o pH manteve-se constante.

A eficiência do processo fotocatalítico na mineralização do azocorante em íon  $\text{NH}_4^+$  foi verificada considerando a porcentagem de degradação com relação a quantidade de íons amônio produzida nas duas concentrações de azocorante. Relacionando a concentração de 0,02 mg/mL para massa molar aproximada do azocorante de 752 g/mol, significa que uma solução 0,02 mg/mL corresponde a  $2,66 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{NH}_4^+$ . Como há 8 átomos de nitrogênio na estrutura, a concentração de  $\text{NH}_4^+$   $2,12 \times 10^{-4}$  mol/L. Como experimentalmente foi formado equivalente a  $5,21 \times 10^{-6}$  mol/L de íon  $\text{NH}_4^+$  significa que, foi obtido apenas 2,45 % do valor total previsto. Para a concentração inicial do azocorante de 0,01 mg/mL, ou seja,  $1,06 \times 10^{-4}$  mol/L do íon  $\text{NH}_4^+$ , foi obtido uma porcentagem um pouco maior, cerca de 3,11 %.

**Tabela 2** - Descoloração e mineralização em íon  $\text{NH}_4^+$  do azocorante em  $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo de irradiação: 8 horas; massa de  $\text{TiO}_2$ : 3,15 ( $\pm 0,21$ ) mg; espessura do filme = 5,52 ( $\pm 0,52$ )  $\mu\text{m}$ ; temperatura: 28 ( $\pm 1,0$ )  $^\circ\text{C}$ ; potencial aplicado: 0,8 V.

$[\text{C}]_0$ (mg/mL)	D (%)	$[\text{NH}_4^+]$ ( $10^{-6}$ mol/L)	pH <sub>0</sub>	pH <sub>f</sub>	% ( $\text{NH}_4^+$ ) <sub>E</sub>
0,02	38,0	$5,21 \pm 0,540^*$ (2)	6,11	5,82	2,45
0,01	85,6	$3,31 \pm 0,090^*$ (2)	6,14	7,25	3,11

$[\text{C}]_0$  = concentração inicial do corante; D = descoloração do corante (em %);  $[\text{NH}_4^+]$  = concentração de íon amônio formado; % ( $\text{NH}_4^+$ )<sub>E</sub> = Estequiometria de amônio formado em relação ao ideal; pH<sub>0</sub> = pH inicial e pH<sub>f</sub> = pH final. \*valores estatisticamente diferentes  $p < 0,05$ .

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de descoloração e da formação do íon amônio em dois tempos de irradiação, mantendo-se azoconstante a concentração inicial do azocorante em 0,01 mg/mL a 28  $^\circ\text{C}$  e 0,8 V. Neste estudo

verificou-se que a porcentagem de descoloração foi 3,5 vezes maior quando irradiado por 8 h (85,6 %) comparado a 6 h (24 %). Enquanto que 2,72 % do íon amônio foi obtido em 6 h e 3,11% em 8 h. Entretanto, estatisticamente as concentrações de íon amônio foram diferentes ( $p < 0,05$ ). Estes resultados podem indicar: a formação de intermediários ou compostos semelhantes ao azocorante no processo de degradação, como observado por (SAKTHIVEL et al. 2003), a dificuldade de conversão de átomos de N do azocorante em compostos oxidados de nitrogênio (BANDARA et al., 1997) ou ainda, as reações de pequenas cadeias alifáticas com os radicais  $\text{OH}\cdot$  serem lentas (WALLING et al., 1975).

**Tabela 3** - Descoloração e mineralização em íon  $\text{NH}_4^+$  do azocorante (0,01 mg/mL) em  $\text{KCl}$   $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  após 6 e 8 h de irradiação. Massa de  $\text{TiO}_2$ :  $3,45 (\pm 0,63)$  mg; espessura =  $6,03 (\pm 1,54)$   $\mu\text{m}$ ; temperatura:  $28 (\pm 1,0)^\circ\text{C}$ ; potencial aplicado: 0,8 V; pH: 6,14.

t (h)	D (%)	$[\text{NH}_4^+]$ ( $10^{-6} \text{ mol/L}$ )	% $(\text{NH}_4^+)_E$
6	24,0	$2,89 \pm 0,080^*$ (2)	2,72
8	85,6	$3,31 \pm 0,090^*$ (2)	3,11

t = tempo de irradiação; D = descoloração do azocorante (em %);  $[\text{NH}_4^+]$  = concentração de íon amônio formado; %  $(\text{NH}_4^+)_E$  = Estequiometria de amônio formado em relação ao

ideal \*valores estatisticamente diferentes  $p < 0,05$ .

#### 4.7.2 Efeito do potencial aplicado, da temperatura e pH sobre a fotodegradação e descoloração eletroquímica

Visando a otimização dos experimentos de fotodegradação eletroquímica, foram consideradas as seguintes variáveis: temperatura, potencial de circuito aberto e potencial eletroquímico aplicado sobre o eletrodo de trabalho. Na

Tabela 4 são apresentados os parâmetros variáveis para realização dos experimentos, inicialmente em pH 6,14. São apresentados ainda a percentagem de descoloração, a concentração de íon amônio e o pH da solução após irradiação de oito horas do eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub> em solução de azocorante (0,01 mg/mL) KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>.

A percentagem de descoloração e a concentração do íon amônio nas diferentes temperaturas (21, 25, 28 e 35 °C) sem aplicação de potencial (potencial de circuito aberto), foram menores do que aqueles pela aplicação dos diferentes potenciais (0,2; 0,8 e 1,2 V). Isto pode ser justificado, considerando-se que durante a irradiação ocorre o fenômeno de recombinação do par elétron-buraco (VINODGOPAL et al., 1993). Isto significa que para o potencial de circuito aberto ocorre a recombinação. A aplicação do potencial de oxidação sobre o eletrodo de trabalho tem a função de evitar este fenômeno. O gradiente de potencial formado na interface ITO/TiO<sub>2</sub> deve promover o fluxo de elétrons e buracos em direções opostas, ou seja, os buracos migram para a superfície de TiO<sub>2</sub> e os elétrons para o ITO, dando ao filme o comportamento de semicondutor do tipo n (HODES et al., 1992).

**Tabela 4** - Descoloração e mineralização em íon  $\text{NH}_4^+$  do azocorante (0,01 mg/mL) em  $\text{KCl}$   $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo: 8 horas; massa de  $\text{TiO}_2$ : 3,60 ( $\pm 0,97$ ) mg; espessura = 6,31 ( $\pm 2,40$ )  $\mu\text{m}$ ; pH inicial: 6,14, lâmpada Hg sem bulbo.

Grupo <sup>Ω</sup>	T (°C)	E (V)	D (%)	$[\text{NH}_4^+]^{\#}$ ( $10^{-6} \text{ mol/L}$ )	$(\text{NH}_4^+)_{\text{E}}$ %	pH <sub>f</sub>	Grupo <sup>§</sup>
A1	21	-----	21,5	2,05 ± 0,095 (2)	1,93	6,66	1
B1	25	-----	26,9	1,72 ± 0,045 (2)	1,62	6,26	
C1	28	-----	26,2	1,86 ± 0,095 (2)	1,75	6,53	
D1	35	-----	29,6	1,84 ± 0,045 (2)	1,73	6,31	
A2	21	0,2	57,0	2,43 ± 0,095 (2)	2,29	6,60	2
B2	25	0,2	59,8	3,70 ± 0,520 (2)	3,49	7,29	
C2	28	0,2	51,0	2,44 ± 0,190 (2)	2,30	7,20	
D2	35	0,2	60,8	2,15 ± 0,190 (2)	2,03	6,40	
A3	21	0,8	48,5	2,65 ± 0,080 (2)	2,30	6,33	3
B3	25	0,8	54,5	3,34 ± 0,040 (2)	3,15	7,51	
C3	28	0,8	85,6	3,31 ± 0,090 (2)	3,12	7,25	
D3	35	0,8	98,5	1,77 ± 0,095 (2)	1,66	6,90	
A4	21	1,2	89,0	3,18 ± 0,001 (2)	3,00	7,33	4
B4	25	1,2	97,1	1,49 ± 0,001 (2)	1,40	7,30	
C4	28	1,2	98,0	1,34 ± 0,140 (2)	1,26	7,92	
D4	35	1,2	98,0	2,01 ± 0,050 (2)	1,90	6,65	

T = temperatura, E = potencial aplicado; D = descoloração do azocorante (em %);  $[\text{NH}_4^+]^{\#}$  = concentração de íon amônio formado, %  $(\text{NH}_4^+)_{\text{E}}$  = Estequiométrica de amônio formado em relação ao ideal e pH<sub>f</sub> = pH final. <sup>#</sup> Os resultados são apresentados pela média ± erro padrão da média. O número de medidas são apresentados em parênteses. Para comparação dos resultados foram formados grupos entre os resultados para o tratamento estatístico (test ANOVA). Os valores encontrados para o grupo<sup>§</sup> foram: grupo 1 (F=3,37 e p=0,136), grupo 2 (F=5,47 e p=0,067), grupo 3 (F=86,55 e p=0,000), sendo os valores das linhas 2 e 3 estatisticamente iguais (p>0,05), e grupo 4 (F=125,97 e p=0,000), sendo os valores das linhas 2 e 3 estatisticamente iguais pelo teste S-N-K (p>0,05). Os demais valores encontrados foram estatisticamente diferentes (p<0,05). Os valores encontrados para o grupo<sup>Ω</sup> foram: grupo A (F=36,44 e p=0,002), sendo os valores de A2 e A3 estatisticamente iguais pelo teste S-N-K (p>0,05); grupo B (F=18,29 e p=0,008), sendo os valores entre B2 e B3, e entre B1 e B4 estatisticamente iguais (p>0,05); grupo C (F=39,17 e p=0,002), sendo os valores entre C1 e C4 estatisticamente iguais (p>0,05). O grupo D foi F=2,36 e p=0,213, sendo todos os valores estatisticamente iguais (p>0,05).

Através destes experimentos foi constatada que a aplicação de potencial eletroquímico sobre o eletrodo de trabalho torna a superfície carregada positivamente devido ao deslocamento de cargas do par elétron-buraco, atraindo as espécies do azocorante aniônico para próximo da superfície do catalisador (HODES et al., 1992; CARNEIRO et al., 2004; ZHANG et al., 2003; ZANONI et al., 2003).

A melhor percentagem de descoloração ocorreu em 1,2 V nas diferentes temperaturas. Aplicando-se 0,8 V em 28 e 35 °C as percentagens de descoloração foram comparáveis aos resultados obtidos para 1,2 V. Estes potenciais atraem as espécies da solução para a superfície do eletrodo, conforme observado no experimento por voltametria cíclica (Figura 15). Estes resultados demonstram também que o efeito da temperatura é importante para favorecer a descoloração quando aplicado o potencial de 0,8 V. A temperatura deve aumentar as frequências de colisão entre as moléculas dos azocorantes e os radicais hidroxil, auxiliando assim a reação para competir eficientemente com a recombinação elétron-buraco (CHEN et al., 1998). Com o potencial de 0,2 V foi obtida a descoloração entre 51 e 60,8%, demonstrando que este potencial tanto quanto a temperatura não são suficientes para atrair as espécies da solução para a superfície do eletrodo.

De acordo com a Tabela 4 as variações no pH, percentagem de descoloração e formação de íon amônio em função do potencial aplicado e temperatura algumas conclusões podem ser destacadas considerando especificamente os valores obtidos de pH. Em 0,2 e 0,8 V 25 e 28 °C os pHs são mais elevados com e maior produção do íon amônio em 35 °C os pHs foram menores. Isto pode sugerir que o aumento na concentração de íon amônio deve contribuir para a elevação observada de pH. Por outro lado, a maior percentagem de descoloração foi em 1,2 V 25 e 28 °C com valores mais altos de pH. Este fato indica

que esteja ocorrendo uma maior quebra de ligações das espécies –OH presentes na estrutura do azocorante nestas temperaturas e nos diferentes potenciais aplicados, contribuindo também para a elevação do pH.

A concentração de íon amônio variou de  $3,70 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $3,18 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  quando foram aplicados 0,2 V para 25 °C, 0,8 V para 25 e 28 °C e 1,2 V a 21 °C. Conforme a Tabela 4, a temperatura não influenciou na produção de íon amônio (SNK,  $p > 0,05$ ) para os potenciais de circuito aberto e 0,2 V. No caso de 0,8 e 1,2 V o efeito da temperatura foi observado na produção do íon amônio. Para 0,8 V o aumento na produção do íon amônio foi obtido com o aumento da temperatura de 21 para 25 °C (SNK,  $p < 0,05$ ), uma estabilização até 28 °C (SNK,  $p > 0,05$ ) e diminuição em 35 °C (SNK,  $p < 0,05$ ). Para 1,2 V observou-se o decaimento na produção do íon amônio em temperaturas de 25 e 28 °C. A 35 °C ocorreu um pequeno aumento (SNK,  $p < 0,05$ ) na produção do íon amônio.

O efeito do potencial aplicado (circuito aberto; 0,2; 0,8; 1,2 V) foi estudado na produção de íon amônio mantendo-se a temperatura constante. A 21°C, o aumento de potencial de circuito aberto para 0,2 V houve aumento na produção de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Variando-se de 0,2 a 0,8 V a produção do íon amônio manteve-se aproximadamente constante (SNK,  $p > 0,05$ ). Aumentando de 0,8 para 1,2V ocorreu o aumento na produção de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Em 25 °C no potencial de circuito aberto para 0,2 V houve aumento na produção de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,2 para 0,8 V a formação de íon amônio manteve-se aproximadamente constante (SNK,  $p > 0,05$ ). De 0,8 para 1,2 V ocorreu diminuição (SNK,  $p < 0,05$ ). Em 28 °C variando o potencial de circuito aberto para 0,2 V houve aumento na formação de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,2 a 0,8 V também houve o aumento na formação de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,8 para 1,2 V ocorreu



diminuição na formação do íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). A 35 °C, no potencial de circuito aberto a 1,2 V, não apresentou influência em relação a formação do íon amônio (SNK,  $p > 0,05$ ).

Utilizando a equivalência estequiométrica discutida no ítem 4.7.1 e para concentração inicial de 0,01 mg/mL, o número de mols total para formação do íon  $\text{NH}_4^+$  é  $1,06 \times 10^{-4}$  mol/L. Assim, foi obtido uma porcentagem de 3,49 % do total para a formação do íon amônio na condição de potencial de 0,2 V e 25 °C.

Na Tabela 5, são apresentados os mesmos parâmetros apresentados na Tabela 4, previamente corrigido para  $\text{pH } 3,35 \pm 0,1$ .

**Tabela 5** - Descoloração e mineralização em íon  $\text{NH}_4^+$  do azocorante (0,01 mg/mL) em KCl  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo: 8 horas; massa de  $\text{TiO}_2$ : 3,50 ( $\pm 0,80$ ) mg; espessura = 6,31 ( $\pm 1,73$ )  $\mu\text{m}$ ; pH inicial: 3,35.

Grupo <sup>Ω</sup>	T (°C)	E (V)	D (%)	$[\text{NH}_4^+]$ ( $10^{-6} \text{ mol/L}$ )	$(\text{NH}_4^+)_E$ %	Grupo <sup>§</sup>
A1	21	-----	28,4	$5,50 \pm 0,360$ (2)	5,18	1
B1	25	-----	38,0	$5,17 \pm 0,090$ (2)	4,87	
C1	28	-----	30,6	$5,69 \pm 0,390$ (2)	5,36	
D1	35	-----	28,4	$6,13 \pm 0,530$ (2)	5,78	
A2	21	0,2	60,7	$7,67 \pm 0,305$ (2)	7,23	2
B2	25	0,2	58,8	$8,62 \pm 0,095$ (2)	8,13	
C2	28	0,2	54,0	$8,05 \pm 0,290$ (2)	7,59	
D2	35	0,2	34,8	$8,55 \pm 0,215$ (2)	8,06	
A3	21	0,8	55,1	$4,16 \pm 0,135$ (2)	3,92	3
B3	25	0,8	59,2	$5,57 \pm 0,095$ (2)	5,25	
C3	28	0,8	72,5	$5,43 \pm 0,050$ (2)	5,12	
D3	35	0,8	72,5	$5,07 \pm 0,335$ (2)	4,78	
A4	21	1,2	50,05	$6,23 \pm 0,195$ (2)	5,88	4
B4	25	1,2	80,94	$4,96 \pm 0,095$ (2)	4,68	
C4	28	1,2	76,02	$4,97 \pm 0,090$ (2)	4,69	
D4	35	1,2	66,09	$6,68 \pm 0,450$ (2)	6,30	

T = temperatura, E = potencial aplicado; D = descoloração do azocorante (em % );  $[\text{NH}_4^+]$  = concentração de íon amônio formado %  $(\text{NH}_4^+)_E$  = Estequiométrica de amônio formado em relação ao ideal e  $\text{pH}_f$  = pH final. # Os resultados são apresentados pela média  $\pm$  erro padrão da média. O número de medidas são apresentados em parênteses. Para comparação dos resultados foram formados grupos entre os resultados para o tratamento estatístico (test ANOVA). Os valores encontrados para o grupo<sup>§</sup> foram: grupo 1 (F=1,09 e p=0,451), grupo 2 (F=3,44 e p=0,132), grupo 3 (F=11,34 e p=0,020), sendo os valores das linhas 2 e 4; e 3 e 4 estatisticamente iguais (p>0,05) e os valores das linhas 2 e 3 não foram testados, e grupo 4 (F=12,01 e p=0,018), sendo os valores das linhas 4 e 1; 1 e 2 estatisticamente iguais pelo teste S-N-K (p>0,05) e os valores das linhas 1 e 3; e 3 e 2 não foram testados. Os demais valores encontrados foram estatisticamente diferentes (p<0,05). Os valores encontrados para o grupo<sup>Ω</sup> foram: grupo A (F=30,74 e p=0,003), sendo os valores de A4 e A1 estatisticamente iguais pelo teste S-N-K (p>0,05); grupo B (F=333,25 e p=0,000), sendo os valores entre B1 e B4 estatisticamente iguais (p>0,05); grupo C (F=30,68 e p=0,003), sendo os valores entre C1 e C4 estatisticamente iguais (p>0,05) e os valores entre C1 e C3; e entre C3 e C4 não foram testados. O grupo D foi F=13,23 e p=0,015, sendo os valores entre D4 e D3 estatisticamente iguais (p>0,05) e os valores entre D4 e D1; e entre D1 e D3 não foram testados. Os demais valores encontrados estatisticamente iguais (p>0,05).

Os resultados obtidos em pH 3,35 (Tabela 5) para a percentagem de descoloração do azocorante nas diferentes temperaturas (21, 25, 28 e 35°C) sem aplicação de potencial (potencial de circuito aberto), foram menores do que aqueles pela aplicação dos diferentes potenciais (0,2; 0,8 e 1,2V), melhores do que aqueles obtidos em pH 6,14. Em potencial de circuito aberto o resultado de descoloração apresentou-se constante com exceção da temperatura de 25°C, onde ocorreu um aumento na descoloração (38 %). No potencial de 0,2V e a medida em que ocorreu o aumento na temperatura, ocorreu uma diminuição na descoloração (de 60,7 a 34,8%). No potencial de 0,8V a medida em que se aumenta a temperatura a descoloração também aumenta até 28°C e a partir desta temperatura a descoloração se manteve constante (72,5%). No potencial de 1,2V ocorre um máximo de descoloração (80,94%) em temperatura de 25°C e a partir desta temperatura ocorreu o decaimento (66,09%). Dentre os potenciais aplicados a maior descoloração foi obtida em potencial de 1,2V em temperatura de 25°C.

Analisando estatisticamente os dados de concentração de íon amônio da Tabela 5, pode ser observado o efeito da temperatura sobre a produção de íon amônio nos diferentes potenciais aplicados. Para o potencial de circuito aberto e 0,2V a temperatura não influenciou na produção de íon amônio (SNK,  $p > 0,05$ ). No caso de 0,8V com o aumento da temperatura até 28°C foi observado que ocorreu um aumento na produção do íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ), e quando aumentada para 35°C houve uma diminuição na formação do íon amônio. Para 1,2V foi observado um decaimento na produção do íon amônio em 25 e 28°C, já em 35°C ocorreu um pequeno aumento (SNK,  $p < 0,05$ ).

O efeito do potencial (circuito aberto; 0,2; 0,8; 1,2V) na produção de íon amônio foi estudado mantendo-se a temperatura constante. A 21°C, o aumento

de potencial de circuito aberto para 0,2V aumentou a produção de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Variando-se de 0,2 a 0,8V aumentou a formação de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Aumentando de 0,8 para 1,2V ocorreu o aumento na produção de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Em 25°C no potencial de circuito aberto para 0,2V houve aumento na produção de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,2 para 0,8V ocorreu uma diminuição na formação de íon amônio (SNK,  $p > 0,05$ ). De 0,8 para 1,2V ocorreu diminuição na produção do íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Em 28°C no potencial de circuito aberto para 0,2V houve aumento na formação de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,2 para 0,8V também ocorreu aumento na formação de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,8 para 1,2V a formação do íon amônio apresentou-se aproximadamente constante (SNK,  $p > 0,05$ ). A 35°C no potencial de circuito aberto a 0,2V houve aumento na formação do íon amônio SNK,  $p < 0,05$ ). De 0,2 para 0,8V ocorreu diminuição na formação do íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ). Variando-se o potencial de 0,8 para 1,2V a formação do íon amônio apresentou-se aproximadamente constante (SNK,  $p > 0,05$ ).

Comparando os resultados de formação do íon amônio no potencial de circuito aberto em diferentes pHs, Tabelas 4 e 5, o processo de adsorção tem um papel importante na mineralização do azocorante. A adsorção foi favorecida em pH 3,35. Para explicar este fato deve ser considerado o pH do ponto de carga zero (pH  $p_{cz}$ ) do TiO<sub>2</sub>, que é 6,3 (SAKTHIVEL et al., 2002; SAKTHIVEL et al., 2003; TOOR et al., 2006; ZHANG et al., 2003). Isto significa que a superfície do TiO<sub>2</sub> é carregada positivamente quando o pH for mais baixo que 6,3, como mostrado no seguinte equilíbrio entre as espécies de TiO<sub>2</sub>:  $Ti-OH^{2+} = Ti-OH = Ti-O^-$ . Como o azocorante estudado é aniônico em solução aquosa, deve estar ocorrendo uma interação forte entre as cargas das espécies  $Ti-OH^{2+}$  e aniônica do azocorante (C<sup>-</sup>).

Na presença de  $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  este eletrólito pode ser eletroativo na interface eletrodo-solução durante o processo fotoeletroquímico (CARNEIRO et al., 2004; ZANONI et al., 2003), segundo a reação:  $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TiO}_2\text{-Cl}$  e ocorrendo assim uma competição entre os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$  pela superfície do semicondutor,  $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$ , em função do pH. Em meio ácido, a espécie preponderantemente adsorvida deve ser o  $\text{Cl}^-$  e o experimento de fotoeletrocatalise deve estar levando a formação de  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^\cdot$  ou cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ) como poderosas espécies oxidantes. A velocidade de formação do  $\text{OH}^\cdot$  deve aumentar com o aumento de pH, quando a adsorção da água e íons  $\text{OH}^-$  forem predominantes. Em ambos os casos formam agentes oxidantes fortes capazes de degradar o azocorante, em condições especiais de pH. Nos experimentos realizados por Carneiro et al. (2004), as espécies de  $\text{Cl}_2^\cdot$  ( $E^\circ \text{Cl}^\cdot/\text{Cl}^- = 2,410\text{V}$  versus NHE e  $E^\circ \text{Cl}_2^\cdot/2\text{Cl}^- = 2,090\text{V}$  versus NHE) são os principais oxidantes do azocorante em meio ácido.

O melhor potencial no qual ocorreu a formação do íon amônio (Tabela 5, de  $8,62 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) foi  $0,2\text{V}$ . Para concentração inicial do azocorante de  $0,01 \text{ mg/mL}$ , o número de mols total para a formação do íon  $\text{NH}_4^+$  corresponde a  $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , logo  $8,62 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  equivale a  $8,13\%$  da concentração do total de nitrogênio na molécula.

Comparando a descoloração em pH 6,14 (Tabela 4) e em pH 3,35 (Tabela 5) os resultados obtidos para  $1,2\text{V}$  nas diferentes temperaturas e  $0,8\text{V}$  a  $28$  e  $35^\circ\text{C}$  não foram alcançados em meio mais ácido. O melhor resultado para a descoloração em meio mais ácido foi de  $80,94$  e  $76,02\%$  em  $25$  e  $28^\circ\text{C}$ , respectivamente, no potencial aplicado de  $1,2\text{V}$ , reforçando que para a descoloração do azocorante o potencial tem um papel importante.

### 4.7.3 Efeito da concentração inicial do azocorante e da natureza da irradiação sobre a fotodegradação eletroquímica

Com o objetivo de verificar o efeito da concentração inicial do azocorante sobre a eficiência do processo fotoeletrocatalítico, foram realizados alguns experimentos. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros variados em KCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  e pH entre 3,25( $\pm$ 0,1).

**Tabela 6** - Descoloração e mineralização em íon  $\text{NH}_4^+$  nas diferentes concentrações iniciais do azocorante em KCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$ . Tempo: 8 horas; massa de  $\text{TiO}_2$ : 3,50 ( $\pm$ 0,80) mg; espessura = 6,13 ( $\pm$ 1,98)  $\mu\text{m}$ ; temperatura: 25( $\pm$ 1,0) $^\circ\text{C}$ ; potencial aplicado: 0,2 V; pH: 3,25( $\pm$ 0,1). Obs.: Foi utilizado lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo (125 W).

[C] <sub>0</sub> (mg/mL)	D (%)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] <sup>#</sup> (10 <sup>-6</sup> mol/L)	% (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) <sub>E</sub>
0,01	58,8	8,62 $\pm$ 0,095 (2)	8,13
0,002	72,0	8,67 $\pm$ 0,330 (2)	40,89
0,001	88,4	8,67 $\pm$ 0,045 (2)	81,79

[C]<sub>0</sub> = concentração inicial do corante; D = descoloração do azocorante (em %) e [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = concentração de íon amônio formado % (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>E</sub> = % Estequiométrica de amônio formado em relação ao ideal. <sup>#</sup>Os resultados são apresentados pela média  $\pm$  erro padrão da média. O número de medidas são apresentados em parênteses. Para comparação dos resultados foram formados grupos entre os resultados para o tratamento estatístico (test ANOVA). Os valores encontrados para foram: F=0,02 e p=0,980, sendo os valores das linhas 2 e 1 estatisticamente iguais (p>0,05) e os valores das linhas 2 e 3; e 3 e 1 não foram testados.

Com relação as condições de formação do íon amônio apresentados na Tabela 6 para as diferentes concentrações iniciais do azocorante, foi utilizada a equivalência estequiométrica na discussão destes resultados. Conforme discutido anteriormente, para concentração inicial de 0,01 mg/mL tem-se a percentagem de 8,13 % do total de para a formação do íon amônio. Para a concentração inicial do azocorante de 0,002 mg/mL, sendo  $2,21 \times 10^{-5}$  mol/L do total, foi obtido 40,89 % e

para a concentração inicial do azocorante de 0,001 mg/mL, sendo  $1,06 \times 10^{-5}$  mol/L do total, foi obtido 81,79 %.

Com a análise estatística, a Tabela 6 mostra o efeito da concentração do azocorante em relação a formação do íon amônio. Em relação a concentração de íon amônio formado foi demonstrado que em concentrações de 0,01, 0,002 e 0,001 mg/mL de azocorante foi produzido uma quantidade aproximadamente constante de íon amônio (SNK,  $p > 0,05$ ), indicando assim que nestas condições a concentração inicial apresenta baixa influência no processo fotoeletrocatalítico, devido a pouca eficiência do catalisador em mineralizar o azocorante.

Com o objetivo de verificar uma melhora na eficiência do processo fotoeletrocatalítico pela utilização de uma lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo sobre as variáveis estudadas, nas diferentes concentrações iniciais do azocorante, foram realizados alguns experimentos conforme demonstrado na Tabela 7.

Os resultados da descoloração nas diferentes concentrações iniciais foram considerados ótimos, em torno de 90 %. Estes resultados podem ser explicados em função das formas cristalinas anatase 70 % e rutila 30 % presentes em  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25). Como foi mencionado o  $\text{TiO}_2$  na forma anatase apresenta um “bandgap” em 386nm, e a forma rutila em 410 nm. A lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo, apresenta maior intensidade de emissão de 185 a 400 nm (CAVICCHIOLI et al., 2003), a excitação do  $\text{TiO}_2$  foi acentuada para a forma cristalina anatase, visando a formação do par elétron-buraco. A utilização da lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo, com maior intensidade de emissão da lâmpada ocorrem de 300 a 546 nm (CAVICCHIOLI et al., 2003). Isto significa que além da excitação do  $\text{TiO}_2$  na forma anatase também ocorre uma excitação do  $\text{TiO}_2$  na forma rutila, com maior intensidade devido a fluorescência do pó de fósforo

presente no bulbo, produzindo quantidades maiores de pares elétron-buraco, consequentemente proporcionado uma maior degradação.

A análise estatística, a Tabela 7 mostra o efeito da concentração do azocorante em relação a formação do íon amônio. Em relação a concentração de íon amônio formada demonstrou que entre as concentrações de 0,01, 0,005, 0,002 e 0,001 mg/mL de azocorante terem produzido quantidade variada de íon amônio (SNK,  $p < 0,05$ ), indica que o processo fotoeletrocatalítico é dependente da concentração inicial.

**Tabela 7** - Descoloração e mineralização em íon  $\text{NH}_4^+$  nas diferentes concentrações iniciais do azocorante em  $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo: 8 horas; massa de  $\text{TiO}_2$ : 3,60 ( $\pm 0,60$ ) mg; espessura = 6,31 ( $\pm 1,48$ )  $\mu\text{m}$ ; temperatura: 25( $\pm 1,0$ ) $^\circ\text{C}$ ; potencial aplicado: 0,2 V; pH: 3,25( $\pm 0,1$ ). Obs.: Foi utilizado lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo (125 W).

$[\text{C}]_0$ (mg/mL)	D (%)	$[\text{NH}_4^+]^{\#}$ ( $10^{-6} \text{ mol/L}$ )	% $(\text{NH}_4^+)_{\text{E}}$
0,01	91,3	14,96 $\pm$ 0,410 (2)	14,11
0,005	92,6	17,44 $\pm$ 0,195 (2)	32,78
0,002	94,0	13,54 $\pm$ 0,100 (2)	63,86
0,001	94,3	10,26 $\pm$ 0,045 (2)	96,79

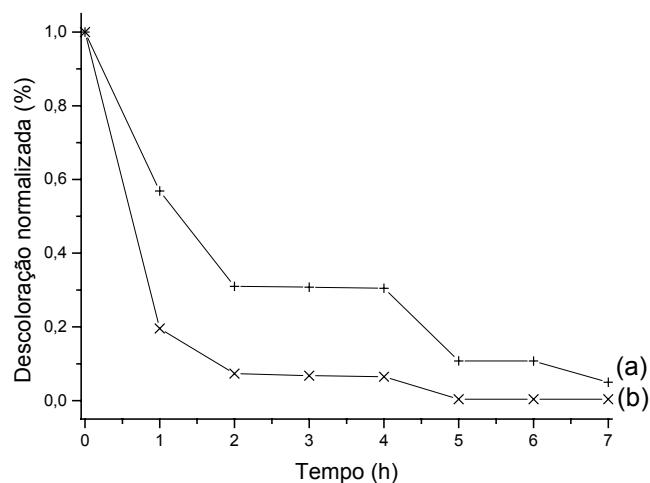
$[\text{C}]_0$  = concentração inicial do corante; D = descoloração do azocorante (em %) e  $[\text{NH}_4^+]^{\#}$  = concentração de íon amônio formada  $(\text{NH}_4^+)_{\text{E}}$  = % Estequiométrica de amônio formado em relação ao ideal. <sup>#</sup>Os resultados são apresentados pela média  $\pm$  erro padrão da média. O número de medidas são apresentados em parênteses. Para comparação dos resultados foram formados grupos entre os resultados para o tratamento estatístico (test ANOVA). Os valores encontrados para foram:  $F=164,68$  e  $p=0,000$ , sendo todos os valores das linhas estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Com relação a formação do íon amônio (Tabela 7) para diferentes concentrações iniciais do azocorante, utilizando-se a equivalência estequiométrica para 0,01 mg/mL foi obtido 14,11 %; para 0,005 mg/mL 32,78 %; para 0,002 mg/mL 63,86% e para 0,001 mg/mL 96,79% do total para a formação do íon amônio, indicando uma ótima eficiência do catalisador no processo.



#### 4.7.4 Efeito do tempo de irradiação na fotoeletrocatalise do azocorante sobre ITO/TiO<sub>2</sub>-KCl (pH 3,35)

Na Figura 19 são apresentadas as da percentagens de descoloração (normalizada) do azocorante obtidas em intervalos de h durante 7h, de irradiação em potenciais de 0,2V a 25°C, para as soluções de azocorante de (a) 0,01 mg/mL e (b) 0,005 mg/mL em KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>,. Analisando os comportamentos das curvas em ambas as concentrações iniciais do azocorante, a percentagem de descoloração teve um maior decréscimo após 1h de irradiação, um leve decréscimo de 1 a 2h e após manteve-se constante de 2 a 4h. De 4 a 5h ocorreu um novo decaimento leve e após manteve-se constante até 7h. Foi obtida uma diferença em relação as percentagens de descoloração nas concentrações de azocorante utilizadas. Nas concentrações menores que 0,005 mg/mL o comportamento de descoloração apresentou-se similar ao perfil de 0,005 mg/mL. Concluí-se que os resultados obtidos comprovam diferentes comportamentos de descoloração promovido pelo fotocatalisador, conforme a concentração inicial do azocorante utilizada.



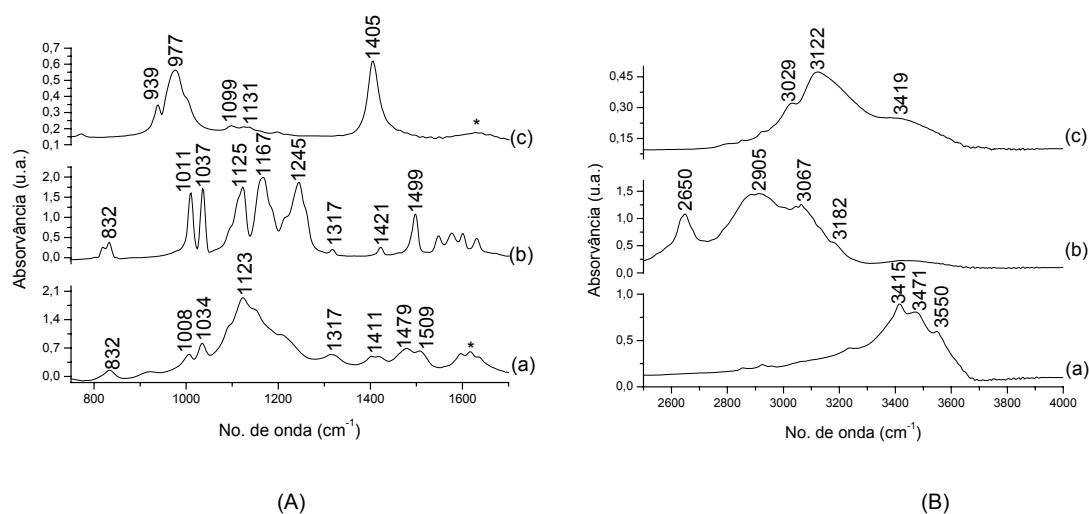
**Figura 19** – Percentagem de descoloração normalizada do azocorante, nas concentrações iniciais de (a) 0,01 mg/mL e (b) 0,005 mg/mL em KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. Massa de TiO<sub>2</sub>: 2,65 (±0,49) mg; espessura = 4,87 (±1,54) μm; pH inicial: 3,35.

#### 4.8 CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DE PRODUTO OBTIDO PELA FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA

Na Figura 20 (c) é apresentado o espectro infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) da amostra de azocorante fotodegradada, após irradiação de 8 h em 0,2V a 25°C, liofilizada. Em comparação com os espectros FT-IR do azocorante sólido e do ácido sulfanílico, Figuras 20 (a) e (b), respectivamente.

Como as estruturas químicas do azocorante e do ácido sulfanílico possuem o anel benzênico p-disubstituído, foram realizadas as atribuições tentativas das principais bandas dos espectros baseadas nas bandas características do anel benzênico e seus derivados, conforme VARSÁNYI (1969).

Os modos de estiramento (C=C) absorvem na região entre 1510–1500  $\text{cm}^{-1}$ , sendo fortes no infravermelho e podem ser relacionados ao anel benzênico 1,4- disubstituído. A banda observada em 1499  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido sulfanílico, Figura 20A(b), 1509 e 1479  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do azocorante, Figura 20A(a), foram atribuídas aos modos  $\nu_{19a}$  e  $\nu_{19b}$  do anel benzênico, respectivamente. A frequência de estiramento do N-C(anel benzênico) foi atribuído a banda em 1317  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do azocorante e em 1317 e 1245  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido sulfanílico.



**Figura 20** – Espectros FT-IR na região entre 400 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  (a) e na região entre 2500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (B) das amostras sólidas de: (a) azocorante; (b) ácido sulfanílico e (c) da amostra obtida pela liofilização da solução fotodegradada do azocorante (concentração inicial de 0,01  $\text{mg/mL}$ ) em KCl 10-1 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,35$  e irradiada após 8 h no potencial de 0,2 V e a 25  $^{\circ}\text{C}$ . Obs: \* banda relativa a água.

A região de 1220–650  $\text{cm}^{-1}$  é característica das frequências de deformação no plano e fora do plano das ligações C-H dos anéis aromáticos. O modo  $\nu_{9a}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ) no plano do anel benzênico p-dissubstituído corresponde a frequência em 1123  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do azocorante e em 1125 e 1167  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido sulfanílico. O modo  $\nu_{18b}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ) no plano foi atribuído as bandas em 1011 e 1037  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido sulfanílico e em 1008 e 1034  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do azocorante. O modo  $10a$ ,  $\beta_{\text{CH}}$  do anel p-dissubstituído, foi observado em 832  $\text{cm}^{-1}$  em ambos os espectros.

As bandas observadas em 2650, 2905 e 3067  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do ácido sulfanílico, Figura 22B(b), foram relacionadas ao estiramento C-H do anel benzênico.

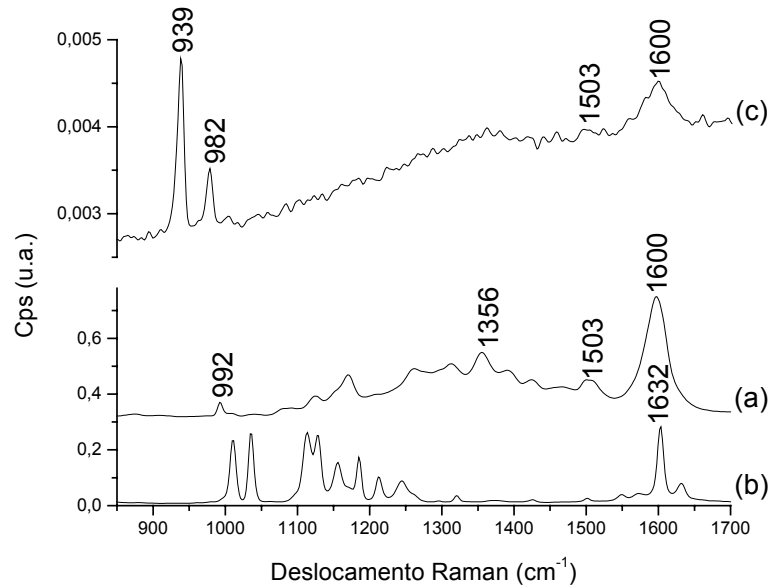
As bandas em 3415, 3471 e 3550  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do azocorante, Figura 20B(a), foram atribuídas ao estiramento N-H.

No espectro da amostra fotodegradada do azocorante, Figura 20A(c), houve o aparecimento das frequências em 1405, 1131, 1099, 977 e 939  $\text{cm}^{-1}$ , ausentes nos espectros do azocorante e do ácido sulfanílico. A banda em 1405  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento (N=N) relacionado ao grupo azo de compostos aromáticos não simétricos, pois para o grupo azo de compostos aromáticos simétricos, com centro de simetria, esta frequência não é ativa no infravermelho, somente é ativa no espectro Raman (COLTHUP et al., 1964). As bandas em 1405, 1131 e 1099  $\text{cm}^{-1}$  podem ser características da formação de um azo composto intermediário e bastante estável. Esta atribuição pode ser baseada também na observação das frequências em 3029 e 3122  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas com o estiramento C-H e um ombro em 3419  $\text{cm}^{-1}$ , característica do estiramento N-H (Figura 20B(c)).

Para conhecer melhor a natureza da amostra produzida pela fotodegradação e atribuir as bandas em 1405, 1131, 1099, 977 e 939  $\text{cm}^{-1}$  foram obtidos os espectros Raman dessas amostras.

Nos espectros Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), apresentados na Figura 21, as bandas em 1600 e 1503  $\text{cm}^{-1}$ , características no espectro Raman do azocorante, Figura 21(a), foram semelhantes as observadas no espectro da amostra após a fotodegradação, Figura 21(c). As frequências em 1600 e 1503  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da amostra, características do estiramento (C=C) do anel benzênico e do estiramento (Nanel benzênico), respectivamente, pode ser mais um indício de que a estrutura aromática do azocorante não foi degradada totalmente nessas amostras. A frequência em 1630  $\text{cm}^{-1}$  foi característica no espectro do ácido sulfanílico, Figura 21(b), descartando assim a formação dessa espécie na amostra estudada. No espectro Raman da amostra utilizando essa radiação excitante (1064 nm) não foi possível observar a frequência característica do grupo azo, devido ao

fato que nos outros comprimentos de onda utilizados observouse uma forte fluorescência, impedindo a obtenção dos espectros Raman.



**Figura 21** – Espectros FT-Raman na região entre 850 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  das amostras sólidas de: (a) azocorante; (b) intermediário (ácido sulfanílico) e (c) da amostra obtida pela liofilização da solução fotodegradada do azocorante (concentração inicial de 0,01  $\text{mg/mL}$ ) em  $\text{KCl}$  10-1  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,35$  e irradiada após 8 h no potencial de 0,2 V e a 25 °C. Radiação laser = 1064 nm.

As bandas observadas em 939 e 982  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman da amostra após a fotodegradação, que foram também observadas anteriormente no espectro FT-IR em 977 e 939  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a formação de espécies  $\text{KClO}_3$ , provavelmente pela oxidação dos íons  $\text{Cl}^-$ . Os resultados indicam que pode estar ocorrendo a adsorção dos íons  $\text{Cl}^-$  na superfície do semicondutor. Segundo ZANONI et al. (2003) foi observado que os íons cloreto são oxidados em potencial menos positivos sob condições fotoeletrocatalíticas, segundo a reação:  $\text{TiO}_2 - h^+_{\text{vb}} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TiO}_2 - \text{Cl}_s$ . Foi considerado por CARNEIRO et al. (2004) que os experimentos de fotoeletrocatalise podem levar a formação de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ) como poderosas espécies oxidantes. Essa situação levaria a formação de um poderoso agente oxidante capaz de degradar o azocorante, mas requerem condições especiais de pH.

## 5 CONCLUSÃO

Através dos estudos realizados para a degradação do azocorante sobre o semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ), utilizando-se de algumas ferramentas das técnicas eletroquímica e espectroscópica, podemos tirar algumas conclusões:

O processo fotoeletrocatalítico do sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /KCl-azocorante foi predominante sobre o processo fotocatalítico, devido a filtragem com vidro Pyrex® da irradiação UV-C.

O fenômeno de recombinação do par elétron/buraco foi dominante nos experimentos em potencial de circuito aberto em relação a variação de temperatura.

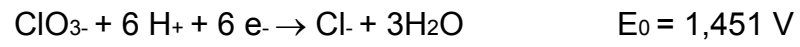
O processo de adsorção do azocorante favoreceu a formação de íon amônio, principalmente em pH 3,35.

A saturação da superfície do semicondutor pela maior concentração de azocorante em solução dificultou o processo de fotocatalise, sendo o efeito minimizado quando aplicado uma fonte com maior intensidade de radiação.

A temperatura e o potencial aplicado foram importantes na descoloração do azocorante, aumentando as frequências de colisão entre as moléculas do azocorante e as espécies oxidantes formadas e diminuindo a recombinação do par elétron-buraco durante o processo fotocatalítico.

O eletrólito influenciou o processo fotoeletrocatalítico, conforme a

Reação:



A lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo teve a característica de excitar as estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , na forma anatase e rutila, proporcionando uma maior mineralização em íon amônio.

## REFERÊNCIAS

- ALABASTER, G. P.; MILL, S. W.; OSEBE, S. A.; THITAI, W. N.; PEARSON, H. W.; MARA, D. D.; MUIRURI, P.; Combined treatment of domestic and industrial waste-water in waste stabilization pond systems in kenya; *Water Sci. Technol.* **1991**, *24*, 43.
- AN, T. C.; XIONG, Y.; LI, G. Y.; ZHA, C. H.; ZHU, X. H.; Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor; *J. Photochem. Photobiol., C* **2002**, *152*, 155.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio; *Quim. Nova* **2004**, *25*, 818.
- ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; Estudo do efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO<sub>2</sub>/Sb preparados por decomposição térmica; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 866.
- BALI, U.; Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of textile dyestuff with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process; *Dyes Pigm.* **2004**, *60*, 187.
- BANDARA, J.; NADTOCHENKO, V.; KIWI, J.; PULGARIN, C.; Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies; *Water Sci. Technol.* **1997**, *35*, 87.
- BASSO COUROS E ARTEFATOS LTDA. Disponível em: <http://www.artecouro.com.br/QuemSomos/tecnologia.asp>. Acesso em: 21 de junh. 2005.
- BAUER, C.; JACQUES, P. KALT, A.; Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *140*, 87.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI R.; Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa através do processo fotoeletroquímico; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 477.
- BRETT, A. M.; BRETT, C.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina: Coimbra, 1996.
- BONANCÊA, C. E.; *Dissertação de Mestrado*, Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corante sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas, Universidade de São Paulo Instituto de Química, Brasil, 2005.
- BOUZAZA, A.; LAPLANCHE, A.; Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO<sub>2</sub> supports; *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *150*, 207.
- BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, F. O.; *Detergentes naturais e sintéticos: um guia técnico*, 2<sup>a</sup> ed. ver., Londrina: Eduel, 2004.



BUTTERFIELD, I. M.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; SHAW, K. E.; WALKER, G. M.; WAKER, S.A.; HOWARTH, C. R.; Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water; *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 385.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B.; Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes; *Electrochim. Acta.* **2004**, *49*, 3807.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R.; O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica, *Quim. Nova* **2003**, *26*, 913.

CHEN, D. W.; RAY, A. K.; Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension; *Water Res.* **1998**, *32*, 3223.

CHOI, W. Y.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R.; The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub> - correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press: New York, 1964.

DI PAOLA, A.; GARCIA-LOPEZ, E.; IKEDA, S.; Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO<sub>2</sub>; *Catal. Today.* **2002**, *75*, 87.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; Corantes têxteis; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 71.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; Bouchy, M.; Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process; *Dyes Pigm.* **2001**, *49*, 117.

HARFMANN, R. G.; CROUCH, S. R.; Kinetic-study of berthelot reaction steps in the absence and presence of coupling reagents; *Talanta* **1989**, *36*, 261.

HIDAKA, H.; ASAI, Y.; ZHAO, J. C.; NOHARA, K.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N.; Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO<sub>2</sub>/TCO particulate film electrode assembly; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8244.

HODES, G.; HOWELL, I. D. J.; PETER, L. M.; Nanocrystalline photoelectrochemical cells - a new concept in photovoltaic cells; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136.

HOEL, P. G.; *Estatística Elementar*, Fundo de Cultura Editora, São Paulo, 1968.

JIANG, D. L.; ZHAO, H. J.; JIA, Z. B.; CAO, J.; JOHN, R.; Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *144*, 197.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W.; Environmental applications of semiconductor photocatalysis; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; Biological decolorization of textile dyestuff by *Coriolus versicolor* in a packed column reactor; *Environ. Technol.* **2000**, *21*, 231.

KEMPERS, A. J.; KOK, C. J.; Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *221*, 147.

KIRBY, N.; MARCHANT, R.; MCMULLAN, G.; Decolourisation of synthetic textile dyes by *Phlebia tremellosa*; *FEMS Microbiol. Lett.* **2000**, *188*, 93.

KONSTANTINO, I. K.; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A.; Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods; *Water Res.* **2002**, *36*, 2733.

KNAPP, J. S.; ZHANG, F. M.; TAPLEY, K. N.; Decolourisation of orange II by a wood-rotting fungus; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *69*, 289.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R.; Photolysis of chloroform and other organic-molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 494.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; Durán, N; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 78.

MABBOTT, G. A.; An introduction to cyclic voltammetry; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.

LIPP, L.; PLETCHER, D.; The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1091.

MAGALHÃES, DE C. P.; O custo da água gratuita; *Ciência Hoje* **2004**, *36*, 45.

MAILLARD, D. C.; GUILLARD, C.; PICHAT, P.; The degradation of nitrobenzene in water by photocatalysis over TiO<sub>2</sub> - kinetics and products – simultaneous elimination of benzamide or phenol or Pb<sub>2</sub><sup>+</sup> cations; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 941.

MEMMING, R.; Photoelectrochemical solar-energy conversion; *Top. Curr. Chem.* **1988**, *143*, 79.

MILLS, A.; LEHUNTE, S.; An overview of semiconductor photocatalysis; *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *108*, 35.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V.; *Manual de soluções, reagentes e solventes*, 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

MUNEER, M.; PHILIP, R. S.; Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40; *Res. Chem. Intermed.* **1997**, *23*, 233.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODÍCIO, I.; HUMPHRYBAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M.; Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.

- NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R.; Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes; *Process. Bioch.* **1996**, *31*, 435.
- NILSSON, R.; NORDLINDER, R.; WASS, U.; MEDING, B.; BELINT, L.; Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes; *Brit. J. Med.* **1993**, *50*, 65.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
- PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASAQUILLO, I.; THAMPI, K. R.; Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>; *Appl. Catal., B*: **2004**, *51*, 107.
- PALOMBARI, R.; RANCHELLA, M.; ROL, C.; Sebastiani, G. V.; Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO<sub>2</sub> anodes; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2002**, *71*, 359.
- PREVOT, A. B.; BAIOCCHI, C., BRUSSINO, M. C.; Pramauro, E.; Savarino, P.; Augugliaro, V.; Marci, G.; Palmisano, L.; Photocatalytic degradation of acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub> suspensions; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 971.
- RATHI A.; RAJOR, H.K.; SHARMA R.K.; Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *102*, 231.
- REIFE A.; FREEMANN, H. S.; *Environmental chemistry of dyes and pigments*. John Wiley and Sons Inc.: Canada, 1996.
- REIFE A.; FREEMANN, H. S.; *Environmental chemistry of dyes and pigments*. John Wiley and Sons Inc.: Canada, 1996.
- SALA, O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, Editora UNESP, São Paulo:1995.
- SAKTHIVEL, S. B.; NEPPOLIAN, B.; M. V. SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V.; Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2003**, *77*, 65.
- SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V.; Photocatalytic decomposition of leather dye – Comparative study of TiO<sub>2</sub> supported on alumina and glass beads; *J. Photochem. Photobiol., A*. **2002**, *148*, 153.
- SANTANA, V. S.; Estudo da Fotodegradação de Corantes Têxteis em Suspensão Aquosa; *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, Brasil, 2003.
- SAQUIB, M.; MUNEEER, M.; Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source; *Dyes Pigm.* **2002**, *53*, 237.
- SAUER, T.; *Tese de Mestrado*, Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2002.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J.; *Chemical Process Industries*, McGraw-Hill: New York, 1977.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SPADARO, J. T.; GOLD, M. H.; RENGANATHAN, V.; Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus phanerochaete-chrysosporium; *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, *58*, 2397.

STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E.; Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions; *Appl. Catal., B* **2003**, *40*, 271.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S.; Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 441.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C.K.; BAJPAI, P.K.; SINGH, V.; Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor; *Dyes Pigm.* **2006**, *68*, 53.

VANBENSCHOTEN, J. J., LEWIS, J. Y., HEINEMAN, W. R.; Cyclic voltammetry experiment; *J. Chem. Educ* 1983, *60* 772. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M.; Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine; *J. Catal.* **2001**, *201*, 46.

VARSÁNYI, G.; *Vibrational Spectra of benzene derivatives*, Academic Press: New York, 1969.

VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V.; Photochemistry of textile azo dyes - spectral characterization of excited-state, reduced and oxidized forms of acid orange-7; *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *83*, 141.

VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P. V.; Electrochemically assisted photocatalysis - TiO<sub>2</sub> particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9040.

VINODGOPAL, K.; STANFORD, U.; GRAY, K.A; KAMAT, P. V.; Electrochemically assisted photocatalysis .2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO<sub>2</sub> particulate films; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6797.

WALLING, C.; Fentons reagent revisited; *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125.

XU, Y. M.; LANGFORD, C. H.; UV-or visible-light-induced degradation of X<sub>3</sub>B on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: The influence of adsorption; *Langmuir* **2001**, *17*, 897.

ZHANG, W.; AN, T.; XIAO, X.; FU, J.; SHENG, G.; CUI, M.; LI G.; Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor; *Appl. Catal., A* **2003**, 255, 221.

ZAINAL, Z.; LEE, C. Y.; HUSSEIN, M. Z.; KASSIM, A.; YUSOF, N. A.; Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO<sub>2</sub> thin films: investigation on the effect of operational parameters; *J. Hazard. Mater.* **2005**, 118, 197.

ZANONI, M. V. B; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 157, 55.

**Apêndice: Trabalho a ser submetido à publicação****DEGRADATION OF LEATHER DYE ON TiO<sub>2</sub>: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis**

L. C. Macedo, D. A. M. Zaia, G. Moore, H. de Santana\*  
Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

**Abstract**

TiO<sub>2</sub> supported on ITO (indium tin oxide coated glass) was prepared and its photocatalytic activity was determined by photo-oxidation of commercial leather dye in aqueous solution illuminated with UV light. A vision of the use of the heterogeneous photocatalysis/electrochemically-assisted degradation is discussed. Several operational parameters to achieve optimum efficiency of this photodegradation system are presented, such as the influence of temperature, applied potential, pH, initial dye concentration and choice of a UV source. The results indicate that the dye can be degraded totally and mineralized into inorganic products, such as NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions. Decolorization ratios higher than 90% were observed during a period of 480 min. Relating the initial concentration with the approximate azo dye molar mass the formation of  $\approx 96,79\%$  NH<sub>4</sub><sup>+</sup> can be calculated. FT-Raman and FT-IR spectroscopies indicated the supporting electrolyte influence on the process.

*Keywords:* Advanced oxidation technologies; Photocatalytic; Titanium dioxide;

**\*To whom correspondence should be addressed:**

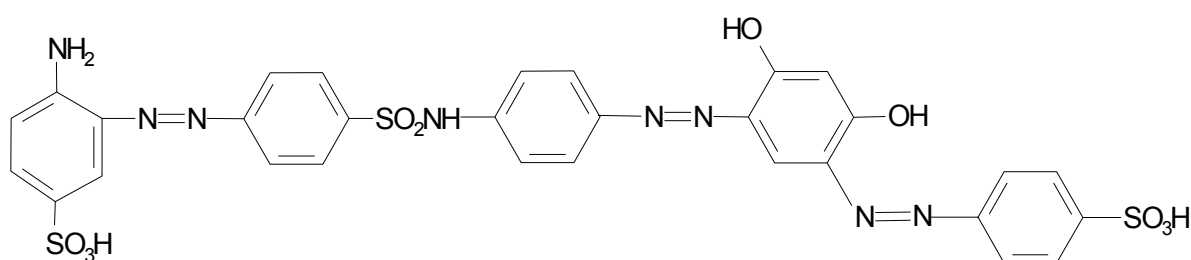
Henrique de Santana, Departamento de Química - CCE - Universidade Estadual de Londrina, 86051-990, Londrina-PR, Brazil,  
e-mail: [hensan@uel.br](mailto:hensan@uel.br)

## 1 Introduction

A number of synthetic dyes that are continuously emitted into the environment accompanying industrial development have caused great damage to biodiversity, principally due to the release of large volumes of wastewaters containing high organic charge and strong coloration. Unfortunately, these postindustrial residues find their way into river causeways because the traditional processes used to treat wastewater do not remove these compounds efficiently. Many dyes used in leather treatment can biologically transform to toxic species and cause interference in natural photosynthetic processes [1,2]. We should also take into consideration the fact that finding better ways of treating and recycling effluents is a topic of timely interest because of the increased shortages and escalating costs of water in many countries.

Several pollutants, such as azo dyes [3,4], have been degraded by advanced oxidative processes that produce hydroxyl radicals as the primary oxidant. Hydroxyl radicals are very efficient oxidizers; the oxidation potential of  $\text{OH}^\cdot$  is as high as 2.80 V. Therefore, photoelectrocatalytic degradation has been widely established as an alternative electrochemical process for environmental remediation [5,6]. The use of UV light and semiconductor photocatalysts such as  $\text{TiO}_2$  immobilized films [7-9] can degrade and even mineralize these dyes.

The photocatalytic activity of the supported  $\text{TiO}_2$  was tested via degradation of an aqueous leather dye (its structure is shown in Schematic 1).



Schematic 1. Molecular structure of dye

The objective of the present paper was to examine some of the photoelectrocatalytic factors which affect the efficient conditions for the elimination of leather dye on an ITO/ $\text{TiO}_2$ /KCl system.

## 2 Experimental details

### 2.1. Chemicals

Leather dye was kindly supplied by Clariant Brasil (Resende, Rio de Janeiro, Brazil). Titanium dioxide (P-25®, 70 % anatase, 30 % rutile, density = 3,8 g/cm<sup>3</sup>) was a gift from Degussa and was used without further purification. All other chemicals were analytical grade and employed without purification. The water used in all the experiments was purified with a Milli-Q-Plus water purification system.

### 2.2. Electrodes

The TiO<sub>2</sub> sol was synthesized using a method described by Hoffmann *et al.* [10]. A solution with a ratio of 0.39 mL of NH<sub>4</sub>OH: 0.34 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 10 mL H<sub>2</sub>O: 0.70 g of TiO<sub>2</sub> was dispersed in a 25 mL beaker and the gel formation was heated to 75 °C under magnetic agitation for 2 h. To increase the gel fluidity, 3 drops of Triton X-100 and 7 drops of acetylacetone were added to the solution as described by Nazeeruddin *et al.* [11]. The TiO<sub>2</sub> thin film was prepared using a painter method on 2,41 cm<sup>2</sup> of ITO (sheet resistance 20±5 Ω); it was dried at 70 °C for 20 min and fired to 400 °C for 4 h. After this process, the films were left until reaching ambient temperature and then the masses of TiO<sub>2</sub> composite deposited on ITO were obtained. Through the volume/area relationship of the films an estimate of the thickness of the films of TiO<sub>2</sub> on ITO were made, similarly to the method described by Lipp and Pletcher [12].

### 2.3. Reactor system

The reactor system has been described in detail previously [13]. The system for the photoelectrodegradation reaction contained a 70 mL cylindrical glass vessel with a quartz window (thickness of 1.0 mm) surrounded by a circulating water-jacket; a UV light (source mercury vapor with/without a bulb; General Electric and Philips respectively; both 125 W) and a potentiostat (Microquímica, MQBTC99-20). The



reactor contained a 50 mL sample solution was agitated with a mechanical stirrer while the temperature was measured using a thermocouple equipped to a digital reader. Photoelectrodegradation was performed in a single compartment cell fitted with as the working electrode (ITO/TiO<sub>2</sub>), a large Pt sheet as the auxiliary electrode and Ag/AgCl as the reference electrode. The electrolyte solutions were 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> KCl in H<sub>2</sub>O.

#### 2.4. Electrochemical measurement

The open-circuit potential ( $E_{oc}$ ) was measured between the electrodes, ITO/TiO<sub>2</sub> and Ag/AgCl, using a potentiostat during UV light illumination.

#### 2.5. Dye decolorization

Changes in dye concentration were determined spectrophotometrically at the maximum absorption wavelength of 430 nm with a Genesys<sup>TM</sup> 2 spectrophotometer. The calibration curves were prepared for a concentration range of (10<sup>-4</sup>– 0.02) mg/mL, in a constant concentration of KCl, 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. The correlation factor was approximately ( $R^2$ ) = 0.99976.

#### 2.6. Analytical determination

The ammonium ion was determined spectrophotometrically at 694 nm by the modified Berthelot method [14,15]. The calibration curves were prepared for a concentration range of (1.5-28.0) x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, and had a correlation factor of approximately ( $R^2$ ) = 0.99972 and detection limit (D. L.) = 7.1 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> [16]. This procedure was repeated whenever this ion was determined.

## 2.7. Statistical analysis

Comparisons between means were assessed by using: Student's t-test, ANOVA and Student-Newman-Keuls (SNK) test all providing a significance level of  $p < 0.05$ .

## 2.8. Spectroscopic techniques

After photoelectrodegradation the liquid sample was dried by dehydration and then FT-Raman and FT-IR spectra were obtained. For comparison, the spectra of the leather dye and sulfanilic acid were also obtained. FT-Raman spectra were acquired on a Bomem DA 3.16. The excitation wavelength was provided from a 1064 nm Nd-YAG laser. IR spectra were recorded of pressed KBr disks on a Shimadzu 8300 FT-IR.

# Results and discussion

## 3.1. Experimental conditions for irradiation

The Hg vapor lamp (high pressure), used as the source, presents emission lines between 185 and 580 nm [17]. As observed in the absorption spectrum of dye (spectrum not shown), the dye absorbs radiation at 256 nm. Therefore, the use of the source with irradiation close to  $\lambda = 256$  nm can propagate a photochemical degradation of dye. Consequently, initially the experimental conditions intended to minimize that process will be discussed.

This problem pertaining to the unwanted wavelength exposure was addressed using a Pyrex® glass plate to filter the radiation in the range of dye absorption, from 200 to 300 nm. Alternatively, radiation 300-386 nm is enough to achieve the photocatalytic process on the TiO<sub>2</sub> surface. This radiation is not absorbed by the glass. In a cell protected with the Pyrex® plate, the solution containing the dye was irradiated and solution aliquots were collected at specific periods (0, 3, 7 and 8 h). In Figure 1 is shown the absorbance spectra of 0.01 mg/mL dye concentration in KCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> during 8 hours of irradiation. The band at 430 nm, characteristic of the azo group conjugated with the chromophoric part of the dye by charge transfer

[18], remained very stable for 480 min of irradiation; leading to a measured decolorization of 14.87%.

### 3.2. Open-circuit potential of an irradiated ITO/TiO<sub>2</sub>/dye-KCl system

In Figure 2 (a) and (b) are shown the measurements of  $E_{oc}$  at different temperatures of an initial dye concentration of 0.01 mg/mL /KCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> solution at pH 6.14 and 3.35, respectively, on ITO/TiO<sub>2</sub> thin film electrodes over an 8 hour experiment. The effect of temperature was studied in the range 21-35 °C with temperatures kept constant ( $\pm 0.5$  °C).

In Figure 2(a), the effect of temperature on the anodic  $E_{oc}$  values of the ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-dye system (approximately 0 to 1.2 V vs Ag/AgCl) were observed, in other words, the ITO glass system behaved as the oxidizer. In Figure 2(b) the effect of temperature on the  $E_{oc}$  of the ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-dye system was observed in the range between 0.5 V and 0.3 V, demonstrating an effect different from that observed when the pH was 6.14.

This experiment prompts the need of a more detailed study of the effect of temperature on different potentials generated on ITO/TiO<sub>2</sub>. In other words, which are the best experimental parameters to enhance its anodic behavior.

### 3.3. Decolorization study

In Table 1 are presented the parameters varied for the dye decolorization experiments, which were determined by UV-Vis spectrometry at a wavelength of 430 nm. In the interest of optimizing the photoelectrocatalysis experiments, in a way to obtain meaningful results using the smallest number of experiments, the following variables were considered: temperature, open-circuit potential and applied potential to ITO/TiO<sub>2</sub>. In Table 1 results obtained of the dye decolorization in pH 6.14<sup>a</sup> and 3.35<sup>b</sup>, are presented during 8 hours of irradiation of a dye solution, 0.01 mg/mL in KCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, on a fixed mass of TiO<sub>2</sub> deposited on the ITO electrode, in an electrochemical cell.

The results of dye decolorization in the different temperatures (21, 25, 28 and 35 °C) without applied potential (open-circuit potential), were inferior to those obtained by the application of different potentials (0.2; 0.8 and 1.2 V). To justify the obtained results the discussion of Vinodgopal *et al.* [19] was employed. It was considered that during the processes of irradiation on ITO/TiO<sub>2</sub>, leading to oxidation, the phenomenon of recombination between photogenerated electrons and holes could be occurring. This is a major limiting factor for a photodegradation process. In the experiments performed using an open-circuit potential this recombination phenomenon is more likely to occur, and therefore to avoid that problem the application of an oxidation potential on ITO/TiO<sub>2</sub> is favorable for an efficient process. The thin films (particulate) have the ability to conserve the photochemical properties of the individual semiconductor particles and similarly react photocatalytically, with the same efficiency, as in the particles of semiconductors in suspension. This implies that the potential gradient at the interface promotes the electrons and holes to flow in opposite directions, and the photogenerated holes migrate towards the interface while the electrons migrate for ITO, making the behavior of the film analogous to that of a n-type semiconductor [20].

This hypothesis was verified by those experiments having an electrochemical potential applied to the ITO/TiO<sub>2</sub>. The charged surface acts as a positive carrier, due to the displacement of electron/hole pairs or by attracting the dye species onto the catalyst surface [21,22].

Observed in the results of Table 1, for a sample at pH 6.14<sup>a</sup>, is a better decolorization with the applied potential of 1.2 V in the different temperatures than when held at pH 3.35<sup>b</sup>. And with 0.8 V only in the temperatures of 28 and 35 °C, at pH 6.14<sup>a</sup>, the results were comparable to those observed at 1.2 V. These results demonstrated that the effect of temperature was important to favor the dye decolorization when the potential of 0.8 V was applied, and with the relative increase of the temperature was obtained an increase in the decolorization of the solution. With the applied potential of 0.2 V a decolorization between 51 and 60.8 % was obtained, demonstrating that the applied potential was not enough to attract the species of the solution onto the ITO/TiO<sub>2</sub> surface.

These facts can be understood according to Zainal *et al.* [23], whose results indicated that the irradiation is the primary source of propagation of the electron/hole

pairs. The bandgap energy is too large to be excited by thermal activation. Therefore, the results show a synergistic effect of the temperature increasing the collision frequencies between the dye molecules and the radical hydroxyl [24]. After being initiated by the UV irradiation thermal energy allows the reaction to compete efficiently with the electron-hole recombination, leading to a notably efficient reaction.

In the decolorization results of Table 1 for the solutions at pH 3.35<sup>b</sup>, it was observed that samples analyzed at open-circuit potential in the different temperatures (21, 25, 28 and 35 °C) were inferior to the results obtained by the application of the different potentials (0.2; 0.8 and 1.2 V). For the tests run using open-circuit potential it was observed that the decolorization came constant.

For the test at 0.2 V, pH 3.35<sup>b</sup>, increasing the temperature had an inverse effect on decolorization. At 0.8 V increasing the temperature led to an increase of decolorization up to 28 °C at which point it remained constant. The results of 1.2 V applied potential were interesting in that a decolorization maximum at 25 °C was observed, and then a decline of decolorization was observed. Among the applied potentials the largest decolorization was obtained for an applied potential of 1.2 V at 25 °C.

### 3.4. Mineralization

The partial dye mineralization was confirmed by analytical determination of the inorganic ion ( $\text{NH}_4^+$ ) in solution after the irradiation of the ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-dye system for 8 h in pH 6.14<sup>a</sup> and 3.35<sup>b</sup> solutions. It should be considered that the nitrogen heteroatoms in the dye structure were converted into inorganic ions such as ammonium during photodegradation of the dye solution. In Table 2 the results are presented in view of the different experimental parameters.

The values of  $\text{NH}_4^+$  obtained in pH 6.14<sup>a</sup> will be discussed initially. As observed in Table 2, for the open-circuit potential and 0.2 V applied potentials samples the temperature did not influence the production of ammonium. In the case of the 0.8 and 1.2 V applied potentials samples, an effect attributed to the temperature for the production of the ammonium ion was demonstrated. For the applied potential of 0.8 V an increase in the production of ammonium was seen relative to the increase of temperature from 21 to 25 °C, whereupon the increase

ceased between 25 and 28 °C and decreased at 35 °C. For the samples that experienced an applied potential of 1.2 V there initially was a decline in the production of ammonium at temperatures of 25 and 28 °C, however, the samples at 35 °C demonstrated a small increase.

Table 2 also shows the effect of the applied potential (open-circuit potential; 0.2; 0.8; 1.2 V) in the production of ammonium while keeping the temperature constant. At 21 °C, an increase of potential from open-circuit potential to 0.2 V an increase in the production of ammonium was realized. When the potential was varied from 0.2 to 0.8 V the production of the ammonium stayed approximately constant. Increasing the potential from 0.8 to 1.2 V led to an increase in the production of ammonium. At 25 °C varying the potential from open-circuit to 0.2 V an increase in the production of ammonium was obtained. When the potential was increased from 0.2 to 0.8 V the formation of ammonium stayed approximately constant. Increasing the potential from 0.8 to 1.2 V led to a decrease in the net formation of ammonium. At the temperature of 28 °C, varying from open-circuit to 0.2 V applied potential an increase in the formation of ammonium was seen. Varying the potential from 0.2 to 0.8 V led to an increase in the formation of ammonium. Increasing the potential from 0.8 to 1.2 V led to a decrease in the formation of the ammonium. At 35 °C, the influence of going from open-circuit potential to 1.2 V in relation to formation of the ammonium is not evident.

Shown in Table 2, are also the values obtained for the formation of ammonium obtained at pH 3.35<sup>b</sup>. For the open-circuit potential and 0.2 V the temperature did not influence the production of ammonium. In the case of the 0.8 V applied potential it was observed an increase of temperature up to 28 °C there was an accompanying increase in the production of the ammonium, and when increased to 35 °C there was a decrease in the formation of ammonium. For 1.2 V a decline of the ammonium ion formed was observed in the temperatures ranges of 25 to 28 °C, and at 35 °C there occurred a small increase.

Table 2 also shows the effect of the applied potential (open-circuit potential; 0.2; 0.8; 1.2 V) on the production of ammonium ion while maintaining constant temperature at this pH. At 21 °C, an increase from open-circuit potential to 0.2 V led to an increase in the production of ammonium. When the potential was varied from 0.2 to 0.8 V an increase in the formation of ammonium was obtained. Varying the potential from 0.8 to 1.2 V led to an increase in the production of ammonium. For a

temperature the 25 °C, varying from open-circuit potential to 0.2 V an increase in the production of ammonium was obtained. When the potential was increased from 0.2 to 0.8 V a decrease in the formation of ammonium occurred. Going from 0.8 to 1.2 V caused a decrease in the production of the ammonium. Whence at 28 °C varying from open-circuit potential to 0.2 V caused an increase in the formation of ammonium, which continued as the potential was increased further to 0.8 V. The formation of ammonium became approximately constant upon increasing the potential further to 1.2 V. For the data obtained at 35 °C varying from open-circuit potential to 0.2 V increased the formation of ammonium. Going from 0.2 to 0.8 V led to a decrease, and when going from 0.8 to 1.2 V the formation of ammonium became approximately constant.

The better express the photodegradation process just described for the data from Table 2 chemical equivalence can be used. This will be done to put the values in Table 2 in terms of the efficiency of the dye mineralization, which was the goal of this research. To demonstrate this the data from Table 2 for the optimal results at pH 6.14 will be used. This test run at 25 °C with an applied potential of 0.2 V led to a concentration of  $3.70 \times 10^{-6}$  mol/L  $\text{NH}_4^+$ .

Relating the concentration of 0.01 mg/mL with the approximate molecular mass of the dye of 753 g/mol, implies that a solution 0.01 mg/mL corresponds to  $1.33 \times 10^{-5}$  mol/L of  $\text{NH}_4^+$ . As there are 8 atoms of nitrogen, the concentration of  $\text{NH}_4^+$  would be  $1.06 \times 10^{-4}$  mol/L. A measured value of ammonium produced of  $3.70 \times 10^{-6}$  mol/L of  $\text{NH}_4^+$  from the photoelectrodegradation process, implies that only 3.49% of the total value was yielded.

This result demonstrates that only 3.49% of the total possible for the formation of the ammonium ion was obtained for the initial dye concentration of 0.01 mg/mL when the pH was 6.14<sup>a</sup>. Better conditions were demonstrated at similar temperature and applied potential, but when the pH was 3.35<sup>b</sup>. This led to the formation of  $8.62 \times 10^{-6}$  mol/L  $\text{NH}_4^+$ , which corresponds to an 8.13% yield.

Comparing the results of ammonium ion formation for the open-circuit potential in different pHs, it can be considered that the process of adsorption plays an important part in the dye mineralization. The adsorption was favored, according to that data, in more acidic pH. To explain this fact the pH of the point of zero charge of  $\text{TiO}_2$  (pH pcz) should be considered, that is 6.3 [25]. This means that the  $\text{TiO}_2$  surface is a positive carrier when the pH is lower than 6.3, as shown in the following balance

among the species in  $\text{TiO}_2$ :  $\text{Ti-OH}_2^+ = \text{Ti-OH} = \text{Ti-O}^-$ . Since the dye studied is anionic, as should be happening there appears to be a strong interaction between the species  $\text{Ti-OH}_2^+$  and anionic dye ( $\text{D}^-$ ).

### 3.5. Effect of initial concentration

With the objective of using the different dye concentrations for understanding the efficiency of the photoelectrocatalytic process on  $\text{ITO/TiO}_2$ , the experiments were performed with the Mercury Vapor Lamp with and without a bulb. In Table 3 the obtained decolorization and mineralization results of dye after the irradiation are presented.

The decolorization results for different initial dye concentrations excited by the lamp without the bulb had an increasing behavior relative to a decrease of the concentration. For the experiments performed with the lamp having a bulb the results were better than the previous ones, but they were similar to each other with regards to a decrease of decolorization around 90%. Those last results present the effect of the exciting radiation on the nature of  $\text{ITO/TiO}_2$  film. An explanation to that behavior is the presence of the rutile form in the material that presents a bandgap of 410 nm. With the use of the lamp having a bulb the fluorescence of phosphor powder and the source emits radiation above 400 nm, with more intensity. The largest decolorization observed is due to a larger formation of the pair electron-hole in that system.

In Table 3 the amounts of the ammonium formed are presented with the statistics and stoichiometric analyses, which demonstrate the effect of the initial dye concentration in relation to formation of the ammonium.

Using the mercury vapor lamp without a bulb (L), for the irradiation source and dye concentrations of 0.01; 0.002 and 0.001 mg/mL, similar amounts of ammonium ions were produced. But analyzing the efficiency results of conversion based on initial dye concentration one realizes a much greater efficiency for the lower initial concentrations. The results were 81.79% for the initial 0.001 mg/mL sample, 40.89% for the 0.002 mg/mL sample and 8.13% for the 0.01 mg/mL sample. Therefore, it can be affirmed that with the decrease of the dye concentration the formation of the ammonium is favored. This means that the process is less efficient in dye concentrations above 0.002 mg/mL.



For the results presented in Table 3 using the lamp with a bulb (L\*) and initial dye concentrations of 0.01; 0.002 and 0.001 mg/mL there was an increasing amount of ammonium ion in relation to the increasing concentration, and statistically different from the data for the samples without a bulb. The corresponding efficiency data was as follows: for 0.01 mg/mL an efficiency of 14.11%; for 0.002 mg/mL 63.86% and for 0.001 mg/mL 96.79%. These results demonstrate the effect of the irradiation on the crystalline phases of TiO<sub>2</sub>.

### 3.6. Characterization of photodegraded samples by spectroscopic techniques

In Figure 3 (c) is displayed the FT-IR spectrum of the sample produced by photoelectrodegradation after being irradiated for 8 h, at 0.2 V and 25 °C, and pH 3.35. A tentative attribution of the main bands of the sample spectrum based on the characteristic bands of the benzene ring, and benzene derivatives, aided in interpreting the FT-IR spectra of the dye and sulfanilic acid (Figure 3 a and b, respectively).

The band observed at 1499 cm<sup>-1</sup> in the intermediate (sulfanilic acid) spectrum, Figure 3(b), and the bands at 1509 and 1479 cm<sup>-1</sup> in the dye spectrum, Figure 3(a), were assigned to  $\nu_{19a}$  and  $\nu_{19b}$  benzene modes, respectively, as Varsanyi [26]. The  $\beta(\text{NH})$  mode of secondary aromatic amines was assigned the band at 1421 cm<sup>-1</sup> in the intermediate spectrum and at 1411 cm<sup>-1</sup> in the dye spectrum. The vibrational mode relative to C-N(benzene ring) was assigned to band at 1317 cm<sup>-1</sup> in the dye spectrum and to 1317 and 1245 cm<sup>-1</sup> in the intermediate spectrum. The  $\nu_{9a}$  ( $\beta\text{CH}$ ) *para* disubstituted benzene mode corresponds to frequency at 1123 cm<sup>-1</sup> in the dye spectrum and at 1125 and 1167 cm<sup>-1</sup> in the intermediate spectrum. The  $\nu_{18b}$  ( $\beta\text{CH}$ ) mode was assigned the bands at 1011 and 1037 cm<sup>-1</sup> in the intermediate spectrum and at 1008 and 1034 cm<sup>-1</sup> in the dye spectrum. The 10a ( $\beta\text{CH}$ ) mode was observed at 832 cm<sup>-1</sup> in the both spectra.

The FT-IR features related to the product, Figure 3(c), observed at 1405, 1131, 1099, 977 and 939 cm<sup>-1</sup>, were different from those bands observed in the dye and intermediate spectra. The band at 1405 cm<sup>-1</sup> is characteristic of the N=N stretching mode of the azo group of asymmetric aromatic substances, because for

the azo group of symmetrical aromatic substances, with symmetry center, this frequency is not active to infrared spectrum, only active in the Raman spectrum [27].

To understand the nature of the sample produced by the photoelectrodegradation and to attribute the bands at 1405, 1131, 1099, 977 and 939  $\text{cm}^{-1}$  a spectrum using Raman spectroscopy was obtained.

From the FT-Raman spectra displayed in Figure 4 it was observed that the bands at 1600 and 1503  $\text{cm}^{-1}$ , characteristics found in the Raman spectrum of the dye shown in Figure 4(a), were similar to those observed in the photodegradation sample spectrum, Figure 4(c). The bands at 1600 and 1503  $\text{cm}^{-1}$  in the sample spectrum, characteristics of  $\nu(\text{C}=\text{C})$  and  $\nu(\text{N}-\text{C})$  (benzene ring), respectively, can be an indication that the aromatic dye structure was not totally degraded in those samples. It was also discarded the formation of the sulfanilic acid in the studied sample, due a band at 1630  $\text{cm}^{-1}$  characteristic in the Raman spectrum of sulfanilic acid, Figure 4(b). Due to this result, was concluded that the bands at 1405, 1131 and 1099  $\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectrum, Figure 3(c), can be characteristic of the formation of an azo substance and quite stable.

The bands observed at 939 and 982  $\text{cm}^{-1}$  in the sample FT-Raman spectrum, that were also observed previously in the FT-IR spectrum at 977 and 939  $\text{cm}^{-1}$ , can be attributed to the formation of  $\text{KClO}_3$  species, probably by oxidation of  $\text{Cl}^-$  ions. The results indicate this phenomenon could be occurring due to  $\text{Cl}^-$  ions adsorption on a semiconductor surface. According to Zanoni et al. [22], it was observed that the  $\text{Cl}^-$  ions are oxidized in less positive potential under photoelectrocatalytic conditions, according to the reaction:  $\text{TiO}_2 - h^+_{\text{vb}} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TiO}_2 - \text{Cl}^{\bullet}_{\text{s}}$ . Carneiro et al. [28] considered this occurrence and suggested that the formation of  $\text{Cl}^{\bullet}$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet}$ ; active chlorine ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ), powerful oxidizing agent capable of degrading the dye, but they stated that it requires special conditions of pH.

## 4 Conclusions

The photoelectrocatalytic activity of the ITO/TiO<sub>2</sub> electrode were confirmed through these studies by varying the experimental parameters and accomplished by spectroscopic data of decolorization and mineralization of a pollutant model (Leather dye). The proceeding points have been demonstrated:

The photoelectrocatalytic process of the ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl-dye system was efficient, due to filtering with a Pyrex® plate of the UV-C irradiation. The presence of energy photons at UV-A and Vis can contribute to the formation of the electron-hole pair for the crystalline forms of TiO<sub>2</sub> (anatase and rutile). The UV-photons reach the electrode surface during electrochemical steps, forming radicals, which can enhance the dye degradation.

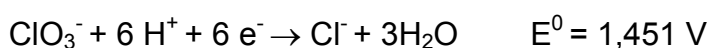
The effect of recombination of the electron-hole pair was dominant in the experiments when there was an open-circuit potential in relation to temperature variation.

The results of this investigation clearly indicate that the temperature, pH and applied potential markedly influences the overall efficiency of the degradation (decolorization or mineralization) process which correlates with the adsorption behavior of dye on the ITO/TiO<sub>2</sub>/KCl system. Higher degradation was observed for ITO/TiO<sub>2</sub> (pH = 3.35) (0.2 V) and ITO/TiO<sub>2</sub> (pH = 6.14) (0.8 V). The possible reason for this behavior is that the dye molecules are predominantly located at the adsorbent sites creating a highly concentrated environment around the loaded TiO<sub>2</sub>. This enhances the photodegradation efficiencies.

The saturation of the semiconductor surface of the hindered photoelectrocatalytic process, being minimized by the choice of a source with larger intensity of 300 to 546 nm. The mercury vapor lamp having a bulb had the ability to activate the crystalline structures of TiO<sub>2</sub>, anatase and rutile, providing the best mineralization.

The temperature and the applied potential were important in decolorization, increasing the collision frequencies between the dye molecules and the oxidizing species and reducing the recombination of electron-hole pairs.

The supporting electrolyte influenced the photoelectrocatalytic process, according to semi-reaction:



## Captions

Figure 1 – Absorbance spectra of 0.01 mg/mL dye concentration in KCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  during 0, 3, 7 and 8 h hours of irradiation of the solution in the cell filtered by glass Pyrex®.

Figure 2 – Measurement of open-circuit potential ( $E_{oc}$ ) in different temperatures at initial dye concentration of 0.01 mg/mL in KCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  solution at pH 6.14<sup>a</sup> and 3.35<sup>b</sup> on ITO/TiO $_2$  thin film electrodes over a 8 hours experiment (mass of TiO $_2$  = 3.5 ( $\pm$ 0.8) mg).

Figure 3 - FT-IR spectra of the solid samples of: (a) azo dye; (b) intermediate (sulfanilic acid) and (c) sample obtained by dehydration of photodegraded solution (initial concentration of 0.01 mg/mL) in KCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$ , pH = 3.35 and irradiation for 8 h at 0.2 V and 25 °C. Obs: \*water band.

Figure 4 - FT-Raman spectra between 850 to 1700 cm $^{-1}$  of the solid samples of: (a) azo dye; (b) intermediate (sulfanilic acid) and (c) sample obtained by liofilisation of photodegraded solution (initial concentration of 0.01 mg/mL) in KCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$ , pH = 3.35 and irradiation for 8 h at 0.2 V and 25 °C. Radiation laser = 1064 nm.

Figure 1

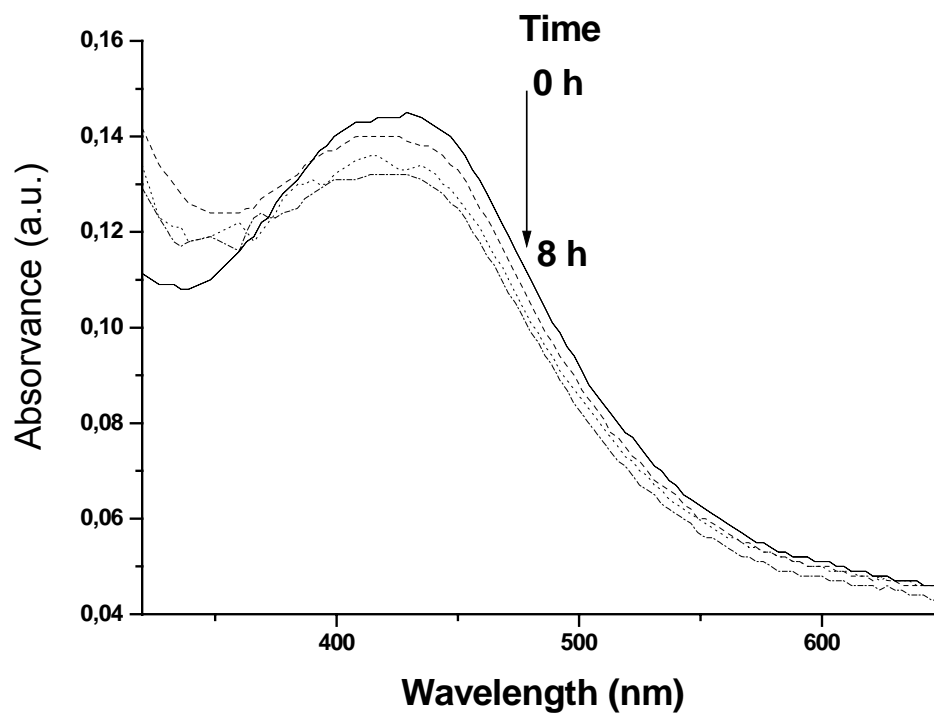


Figure 2

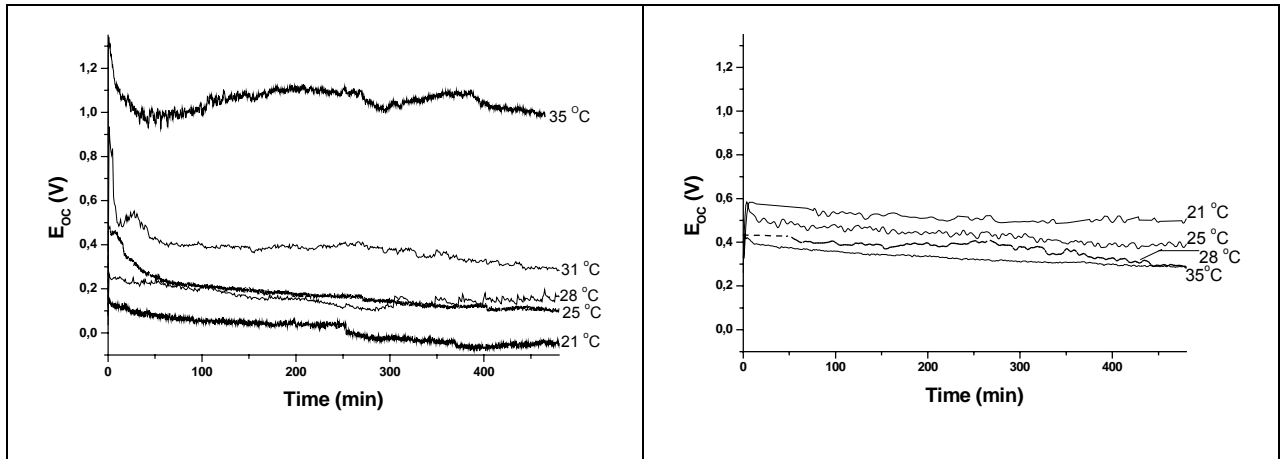


Figure 3

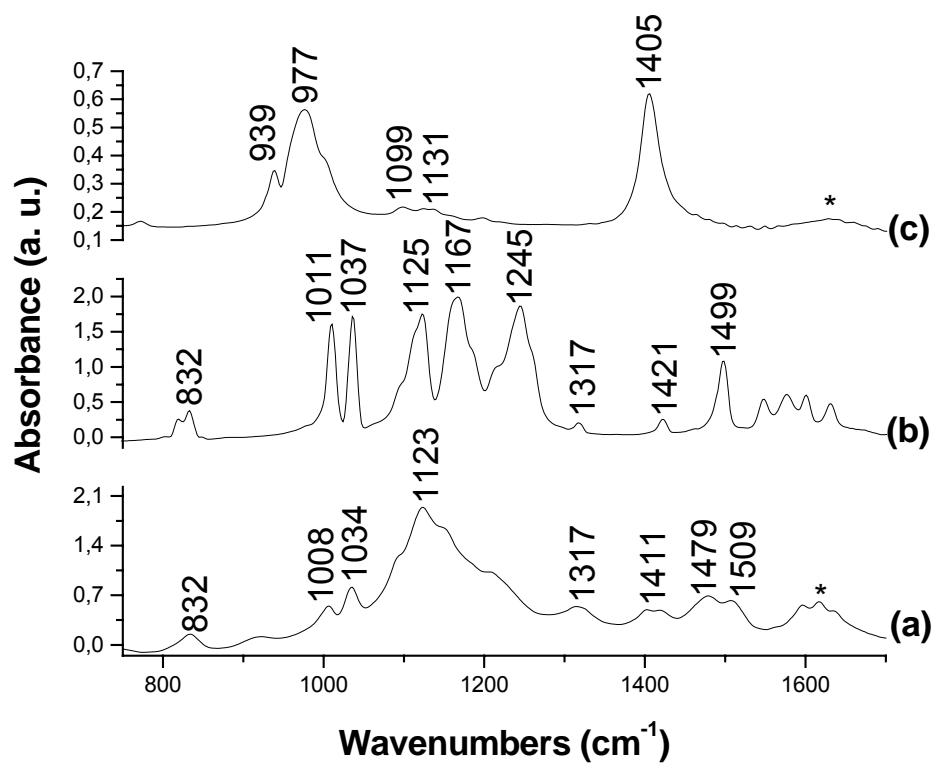


Figure 4

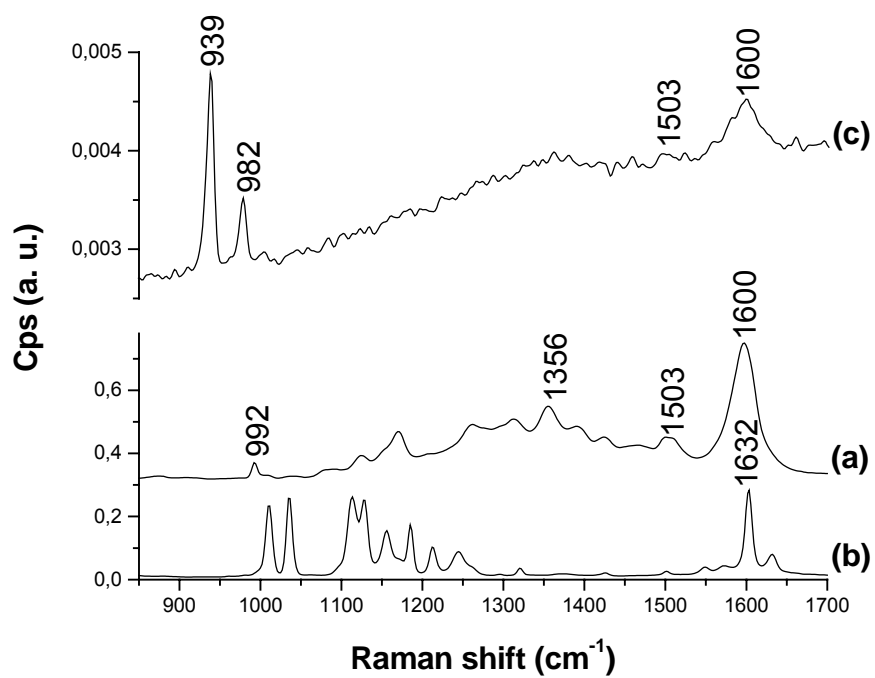




Table 1

Decolorizations (D) by photoelectrocatalytic oxidation in different temperatures (T) and applied potentials (E) at initial dye concentration of 0.01 mg/mL in KCl  $10^{-1}$  mol  $L^{-1}$  solution at pH 6.14<sup>a</sup> e 3.35<sup>b</sup> on ITO/TiO<sub>2</sub> thin film electrodes over a 8 hours experiment (mass of TiO<sub>2</sub> = 3.5 ( $\pm$ 0.8) mg; thickness = 6.31 ( $\pm$ 1.73)  $\mu$ m).

T (°C)	E (V)	D <sup>a</sup> (%)	D <sup>b</sup> (%)
21	-----	21.5	28.4
25	-----	26.9	30.6
28	-----	26.2	30.6
35	-----	29.6	28.4
21	0.2	57.0	60.7
25	0.2	59.8	58.8
28	0.2	51.0	54.0
35	0.2	60.8	34.8
21	0.8	48.5	55.1
25	0.8	54.5	59.2
28	0.8	85.6	72.5
35	0.8	98.5	72.5
21	1.2	89.0	50.05
25	1.2	97.1	80.94
28	1.2	98.0	76.02
35	1.2	98.0	66.09

Table 2

Mineralization ( $[\text{NH}_4^+]$  = concentration of ammonium formed by photoelectrocatalytic oxidation in different temperatures (T) and applied potentials (E) at initial dye concentration of 0.01 mg/mL in  $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  solution at pH 6.14<sup>a</sup> e 3.35<sup>b</sup> on ITO/TiO<sub>2</sub> thin film electrodes over a 8 hours experiment (mass of TiO<sub>2</sub> = 3.5(±0.8) mg; thickness = 6.31(±1.73) μm).

Group <sup>Ω</sup>	T (°C)	E (V)	$[\text{NH}_4^+]^{\#a}$ (10 <sup>-6</sup> mol/L)	$[\text{NH}_4^+]^{\#b}$ (10 <sup>-6</sup> mol/L)	Group <sup>§</sup>
A1	21	-----	2.05 ± 0.095 (2)	5.50 ± 0.360 (2)	1
B1	25	-----	1.72 ± 0.045 (2)	5.17 ± 0.090 (2)	
C1	28	-----	1.86 ± 0.095 (2)	5.69 ± 0.390 (2)	
D1	35	-----	1.84 ± 0.045 (2)	6.13 ± 0.530 (2)	
A2	21	0.2	2.43 ± 0.095 (2)	7.67 ± 0.305 (2)	2
B2	25	0.2	3.70 ± 0.520 (2)	8.62 ± 0.095 (2)	
C2	28	0.2	2.44 ± 0.190 (2)	8.05 ± 0.290 (2)	
D2	35	0.2	2.15 ± 0.190 (2)	8.55 ± 0.215 (2)	
A3	21	0.8	2.65 ± 0.080 (2)	4.16 ± 0.135 (2)	3
B3	25	0.8	3.34 ± 0.040 (2)	5.57 ± 0.095 (2)	
C3	28	0.8	3.31 ± 0.090 (2)	5.43 ± 0.050 (2)	
D3	35	0.8	1.77 ± 0.095 (2)	5.07 ± 0.335 (2)	
A4	21	1.2	3.18 ± 0.001 (2)	6.23 ± 0.195 (2)	4
B4	25	1.2	1.49 ± 0.001 (2)	4.96 ± 0.095 (2)	
C4	28	1.2	1.34 ± 0.140 (2)	4.97 ± 0.090 (2)	
D4	35	1.2	2.01 ± 0.050 (2)	6.68 ± 0.450 (2)	

<sup>#</sup>The results are presented as mean ± standard error of the mean. The number of sets is given in parentheses. For comparison groups were formed among the results for the statistical treatment (test ANOVA).

<sup>#a</sup>Values founded for the group<sup>§</sup>: group 1 (F=1.09 and p=0.451), group 2 (F=3.44 and p=0.132), group 3 (F=11.34 and p=0.020), having been the values of the lines 2 and 4; 3 and 4, statistically the same (p>0.05) and the values of the lines 2 and 3 were not tested, and group 4 (F=12.01 and p=0.018), having been the values of the lines 4 and 1; 1 and 2 statistically the same (p>0.05) and the values of the lines 1 and 3; 3 and 2 were not tested. The other founded values were statistically different (p<0.05).

<sup>#a</sup>Values founded for the group<sup>Ω</sup>: group A (F=30.74 and p=0.003), having been the values between A4 and A1 statistically the same (p>0.05); group B (F=333.25 and p=0.000), having been the values between B1 and B4 statistically the same (p>0.05); group C (F=30.68 and p=0.003), having been the values between C1 and C4 statistically the same (p>0.05) and the values between C1 and C3; and between C3 and C4 were not tested. The group D was F=13.23 and p=0.015, having been the values

between D4 and D3 statistically the same ( $p > 0.05$ ) and the values between D4 and D1; and between D1 and D3 were not tested. The other founded values were statistically different ( $p < 0.05$ ).

<sup>#a</sup>Values founded for the group<sup>s</sup>: group 1 ( $F=3.37$  and  $p=0.136$ ), group 2 ( $F=5.47$  and  $p=0.067$ ), group 3 ( $F=86.55$  and  $p=0.000$ ), having been the values of the lines 2 and 3 statistically the same ( $p > 0.05$ ), and group 4 ( $F=125.97$  and  $p=0.000$ ), having been the values of the lines 2 and 3 statistically the same ( $p > 0.05$ ). The other founded values were statistically different ( $p < 0.05$ ).

<sup>#b</sup>Values founded for the group<sup>s</sup>: group A ( $F=36.44$  and  $p=0.002$ ), having been the values between A2 and A3 statistically the same ( $p > 0.05$ ); group B ( $F=18.29$  and  $p=0.008$ ), having been the values between B2 and B3, and between B1 and B4 statistically the same ( $p > 0.05$ ); group C ( $F=39.17$  and  $p=0.002$ ), having been the values between C1 and C4 statistically the same ( $p > 0.05$ ). The group D was  $F=2.36$  and  $p=0.213$ , having been all the values statistically the same ( $p > 0.05$ ).

Table 3

Decolorization and mineralization by photoelectrocatalytic oxidation in different dye concentrations in  $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  solution at  $\text{pH } 3.25(\pm 0.1)$  and  $+0.2 \text{ V (Ag/AgCl)}$  on  $\text{ITO/TiO}_2$  thin film electrodes over a 8 hours experiment (mass of  $\text{TiO}_2 = 3.5 (\pm 0.8)$  mg; thickness =  $6.31 (\pm 1.48) \mu\text{m}$ ; temperature =  $25 (\pm 0.6) ^\circ\text{C}$ ).

[C] <sub>o</sub> (mg/mL)	D (%)		[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] <sup>#</sup> (10 <sup>-6</sup> mol/L)		% E (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	
	L	L*	L(a)	L*(b)	L	L*
0.01	58.8	91.3	8.62 ± 0.095 (2)	14.96 ± 0.410 (2)	8.13	14.11
0.002	72.0	94.0	8.67 ± 0.330 (2)	13.54 ± 0.100 (2)	40.89	63.86
0.001	88.4	94.3	8.67 ± 0.045 (2)	10.26 ± 0.045 (2)	81.79	96.79

[C]<sub>o</sub> = initial concentration of dye; D = decolourisation of dye (in %) and [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = concentration of ion ammonium formed; % E (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) = % stochiometric of ion ammonium formed in relation to the ideal. Lamp without bulb (L) and with bulb (L\*). <sup>#</sup>The results are presented as mean ± standard error of the mean. The number of sets is given in parentheses. For comparison groups were formed among the results for the statistical treatment (test ANOVA). The values founded for the column (a) were:  $F=0.02$  and  $p=0.980$ , having been the values of the lines 2 and 1 statistically the same ( $p > 0,05$ ) and the values of the lines 2 and 3; 3 and 1, were not tested. The values founded for the column (b) were:  $F=96.78$  and  $p=0.002$ , having been all the values of the lines statistically different ( $p < 0,05$ ). The values founded for the column (a) versus column (b) for the Student's t-test were: line 1,  $p=0.004$ ; line 2,  $p=0.005$  and line 3,  $p=0.002$ .

## References

1. Buitrón, G.; Gonzáles, A.; *Wat. Sci. Tech.* 34 (1996) 289.
2. Mohn, W. W.; Martin, V. J. J. E.; Yu, Z. T.; *Wat. Sci. Tech.* 40 (1999) 273.
3. Qu, P.; Zhao, J.; Shen, T.; Hidaka, H.; *J. Mol. Catal. A* 129 (1998) 257.
4. Bauer, C.; Jacques, P.; Kalt, A.; *J. Photochem. Photobiol. A* 140 (2001) 87.
5. Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M. I.; *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 123.
6. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; *Appl. Catal. B* 37 (2002) 1.
7. Mills, A.; Wang, J.; *J. Photochem. Photobiol. A* 118 (1998) 53.
8. Modestov, A. D.; Lev, O.; *J. Photochem. Photobiol. A* 112 (1998) 261.
9. Tennakone, K.; Tilakaratne, C. T. K.; Kottegoda, I. R. M.; *J. Photochem. Photobiol. A* 87 (1995) 117.
10. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
11. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
12. Lipp, L.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1091.
13. De Santana, H.; Bonancêa, C. E.; Takashima, K.; *Quim. Nova* 26 (2003) 807.
14. Harfmann, R. G.; Crouch, S. R.; *Talanta* 36 (1989) 261.
15. Kempers, A. J.; Kok, C. J.; *Anal. Chim. Acta* 221 (1989) 147.
16. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, Editora Bookman: chapter 1, p.27, 2002.
17. Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova*, 26 (2003) 913.
18. Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M; Arabindoo, B.; Murugesan, V.; *J. Photochem. Photobiol., A* 148 (2002) 153.
19. Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9040.
20. Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M.; *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3136.
21. Zhang, W.; An, T.; Xiao, X.; Fu, J.; Sheng, G.; Cui, M.; Li G.; *Appl. Catal., A* 255 (2003) 221.
22. Zanoni, M. V. B; Sene, J. J.; Anderson, M. A.; *J. Photochem. Photobiol., A* 157 (2003) 55.
23. Zainal, Z.; Lee, C. Y.; Hussein, M. Z.; Kassim, A.; Yusof, N. A.; *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 197.
24. Chen, D. W.; Ray, A. K.; *Water Res.* 32 (1998) 3223.
25. Toor, A. P.; Verma, A.; Jotshi, C.K.; Bajpai, P.K.; Singh, V.; *Dyes Pigment.* 68 (2006) 53.
26. Varsanyi, G.; *Vibrational Spectra of benzene derivatives*, Academic Press: New York, 1969.
27. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberly, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press: New York, 1964.
28. Carneiro, P. A.; Osugi, M. E.; Sene, J. J.; Anderson, M. A ; Zanoni, M. V. B.; *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3807.