

## Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO<sub>2</sub>

L. E. Fraga<sup>a</sup>, M. V. B. Zanoni<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Av. Prof. Francisco Degni, s/n, C.P. 355, 14801-970 Araraquara, SP, Brasil

\*Autor correspondente: Tel. +55-1633016600-6619

\*E-mail: Boldrini@iq.unesp.br

**Resumo:** O presente trabalho investiga a degradação fotoeletrocatalítica do corante Azul Básico 41 (AB 41) amplamente utilizado na tintura de fibras sintéticas, utilizando um semiconductor Ti/TiO<sub>2</sub> como fotoanodo. 100% de degradação foi obtida após 60 min de tratamento de 8,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2 sob densidade de corrente de 0,40 mA cm<sup>-2</sup> e irradiação UV. Ainda foi obtido 80% de remoção de carbono orgânico total, cuja oxidação segue uma reação de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade inicial de -0,040 mim<sup>-1</sup> e uma eficiência de corrente de 51%. Os resultados são superiores á fotocatalise convencional nas mesmas condições sem a polarização do fotoanodo que leva a 65% de mineralização sob constante de velocidade de -0,024 mim<sup>-1</sup>.

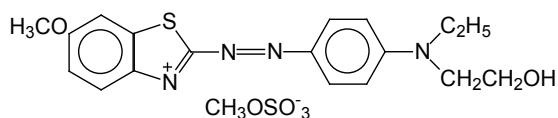
**Palavras-chaves:** corante azul básico 41, fotoeletrocatalise, fotocatalise, Ti/TiO<sub>2</sub>, tratamento de corantes.

### Introdução

As indústrias têxteis lançam para os efluentes cerca de 10-15% de corantes que não são fixados nos substratos durante o processo de tingimento, podendo ser nocivo ao meio ao qual é aportado, uma vez que, alguns corantes utilizados nas indústrias têxteis, e seus subprodutos de biodegradação, podem apresentar alto grau de toxicidade, como mutagenicidade e carcinogenicidade ao ser humano[1-4].

O corante Azul Básico 41 (AB 41), Figura 1, ostenta um grupo cromóforo azo e, é utilizado na tintura de fibras sintéticas, tais como poliamida, poliéster e viscose[5,6]. Corantes básicos (catiônicos) que, em sua maioria, apresentam estabilidade à hidrólise, são sensíveis ao pH e solúveis em meio aquoso[7]. Portanto requerem métodos

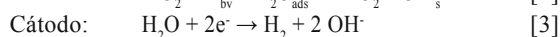
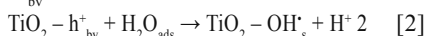
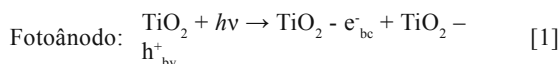
de tratamento mais eficientes para sua completa remoção em águas superficiais e efluentes.



**Figura 1:** Estrutura do corante azul básico 41.

A técnica de fotoeletrocatalise utilizando semicondutores como TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, entre outros, são reportados na literatura como uma alternativa promissora no tratamento de corantes, promovendo simultaneamente a descoloração e mineralização do poluente orgânico[3,8-10]. As reações fotocatalíticas sobre superfícies semicondutoras se processam segundo as etapas básicas de: excitação com luz de energia maior que a banda de energia proibida, “band gap” (E<sub>g</sub>), do

semicondutor, geração de pares de elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ); aprisionando elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas. O mecanismo de processos redox mediado por semicondutores do tipo n como  $TiO_2$  e  $WO_3$  em meio aquoso promove a formação do radical hidroxila ( $OH^\cdot$ ), poderoso agente oxidante (+2,72 V vs. ENH), gerado pela promoção da oxidação da água/hidroxilas adsorvidas pela lacuna, tornando o processo fotocatalítico altamente eficiente para oxidar a maioria dos compostos orgânicos[11-13]. Considerando que a eficiência desse processo esta relacionada ao tempo de vida das lacunas ( $h_{bv}^+$ ) e retardamento da velocidade de recombinação das cargas geradas ( $e^-/h^+$ ) no semicondutor, a fotoeletrocatalise tem sido uma metodologia difundida para a ampliação na eficiência, com a aplicação de um potencial ou densidade de corrente externo. Quando a densidade de corrente é aplicada ao semicondutor, há a formação de um gradiente de densidade de corrente que impulsiona o elétron para o contra eletrodo e a lacuna para a superfície do eletrodo, diminuindo a velocidade de recombinação, promovendo um conseqüente aumento da eficiência fotoeletrocatalítica com a geração de radicais hidroxilas, conforme as equações abaixo[14]:



No entanto a maioria dos trabalhos para tratamento fotoeletrocatalítico de corantes descritos na literatura [15-17], são baseados para corantes do tipo disperso, reativo e ácidos, e os trabalhos relacionados com corantes básicos são raros. Desse modo, considerando que cada grupo de corantes pertence a classes distintas com estruturas e propriedades fisico-químicas diferentes, é objetivo do presente trabalho investigar a degradação fotoeletrocatalítica do corante azul básico 41 utilizando semicondutor nanoporoso de  $Ti/TiO_2$  em um reator fotoeletroquímico usando irradiação UV, visando desenvolver um método alternativo para remoção de corantes do tipo básico.

## Parte Experimental

### a) Preparação do semicondutor nanoporoso de $Ti/TiO_2$

O semicondutor foi preparado segundo procedimento previamente descrito na literatura[3,18]. uma placa de titânio (área de 25 cm<sup>2</sup>) foi lavada, imersa em acetona e submetida à ultrasson durante cinco horas. Em seguida foi calcinada por três horas sob temperatura de 350 °C. A placa foi recoberta com dióxido de titânio em suspensão através da técnica de Dip-coating, seca em estufa por uma hora a 100 °C e, em seguida calcinada a 350 °C por três horas. Este procedimento foi repetido por mais quatro vezes. As suspensões de  $TiO_2$  foram preparadas pelo processo sol-gel, utilizando tetraisopropóxido de titânio e ácido nítrico nas razões  $Ti/H^+/H_2O$  de 1/0,5/200 mL, submetido à processo de diálise até pH em 3,5.[11,19].

### b) Instrumental

As medidas de pH foram realizadas em pHmetro Corning modelo 455. Nas medidas de densidade de corrente constante, utilizou-se um galvanostato PAR 283. As medidas espectrofotométricas na região do UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453 interfaciado por um programa UV-visible Chemstation Software Hp-854X, com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas com um analisador de carbono TOC-Vcpn com injetor automático ASI-V - Shimadzu.

### c) Oxidação Fotoeletrocatalítica

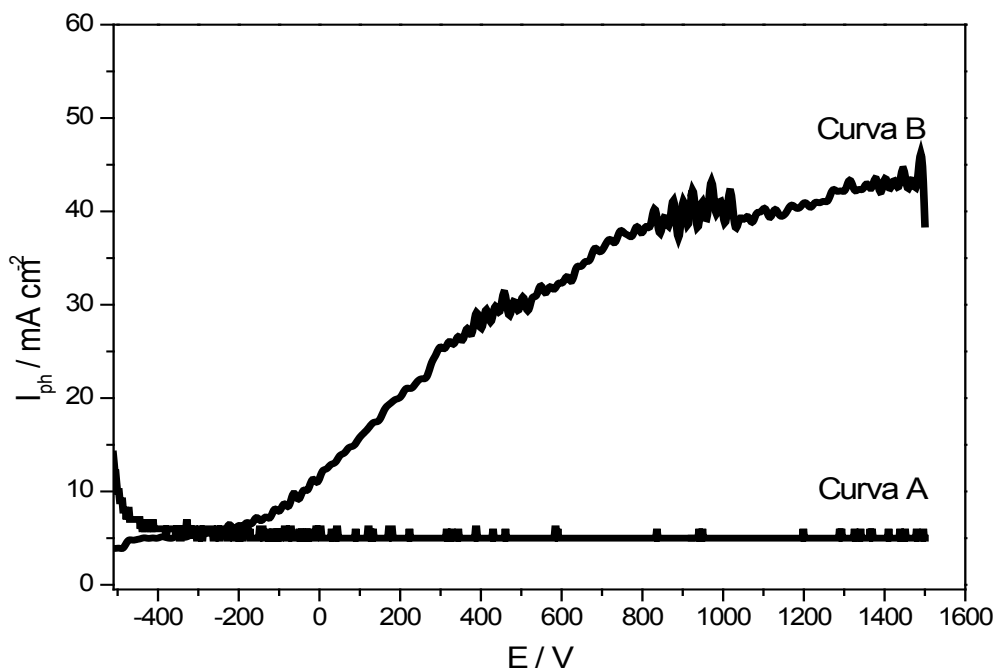
Os experimentos de fotoeletrocatalise e fotocatalise do corante azul básico 41 foram realizados em um reator desenvolvido no laboratório de Eletroanalítica no Instituto de Química da UNESP-Araraquara. Este reator é composto de uma célula de quartzo com capacidade de 250 mL, com dois eletrodos (trabalho: eletrodo nanoporoso de  $Ti/TiO_2$  e contra-eletrodo: rede de platina),

um tubo de quartzo para a imersão da lâmpada de vapor de mercúrio 125 W e um borbulhador de ar. As medidas foram realizadas em sulfato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e  $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante azul básico 41. Aliquotas de 2,0 mL foram removidas sob tempo controlado e submetidas à análise de UV-Vis e análise de carbono orgânico total.

Voltamogramas lineares de fotocorrente vs potencial foram obtidos no intervalo de -550 a 1500 mV, a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> em presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , como mostra a Figura 2.

## Resultados e Discussão

### a) Fotoatividade do semiconductor nanoporoso de Ti/TiO<sub>2</sub>



**Figura 2** - Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o semiconductor nanoporoso de Ti/TiO<sub>2</sub> sem irradiação (Curva a), sob irradiação UV em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (Curva b), pH= 2,0 e  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .

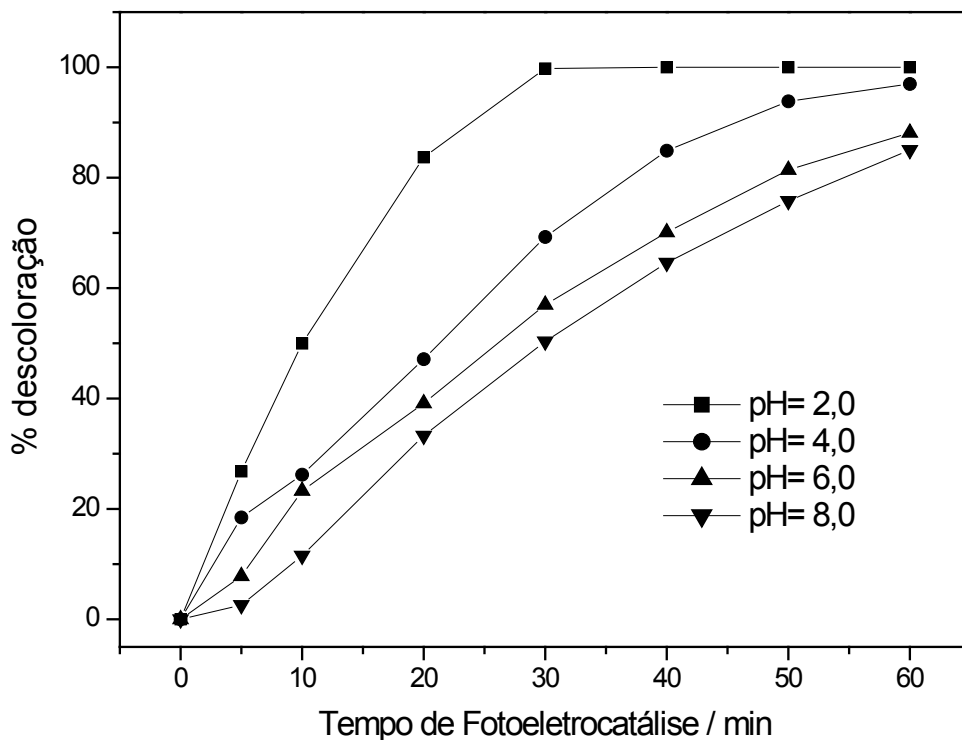
A fotocorrente é negligenciável sob condições sem irradiação UV (curva A). Entretanto, sob irradiação (curva B), há um aumento da fotocorrente em potenciais acima de -200 mV, indicando que o par  $e^-/h^+$  é gerado quando o semiconductor é irradiado por luz UV (hv) com energia maior que a energia da banda proibida deste

semicondutor, e há uma favorável separação das cargas fotogeradas, sob polarização do eletrodo num potencial mais positivo que o potencial de banda plana (flat band), simultaneamente a irradiação UV, assim observando um gradiente de densidade de corrente impulsionado as lacunas para a superfície do semicondutor e os elétrons para o interior, que são levados ao contra-eletrodo não fotoativo[20]. Este processo diminui a recombinação  $e^-/h^+$  aumentando o tempo de vida dos radicais  $OH^\bullet$  gerados na superfície do eletrodo de trabalho e como consequência na melhor eficiência do processo.

## b) Oxidação fotoeletrocatalítica corante do azul básico 41

### b.1) Efeito da variação do pH

A oxidação fotoeletrocatalítica de  $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante azul básico 41 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi investigada em pH inicial de 2, 4, 6 e 8. Os respectivos valores obtidos para a descoloração do corante ( $\lambda = 590 \text{ nm}$ ) são mostrados na Figura 3.



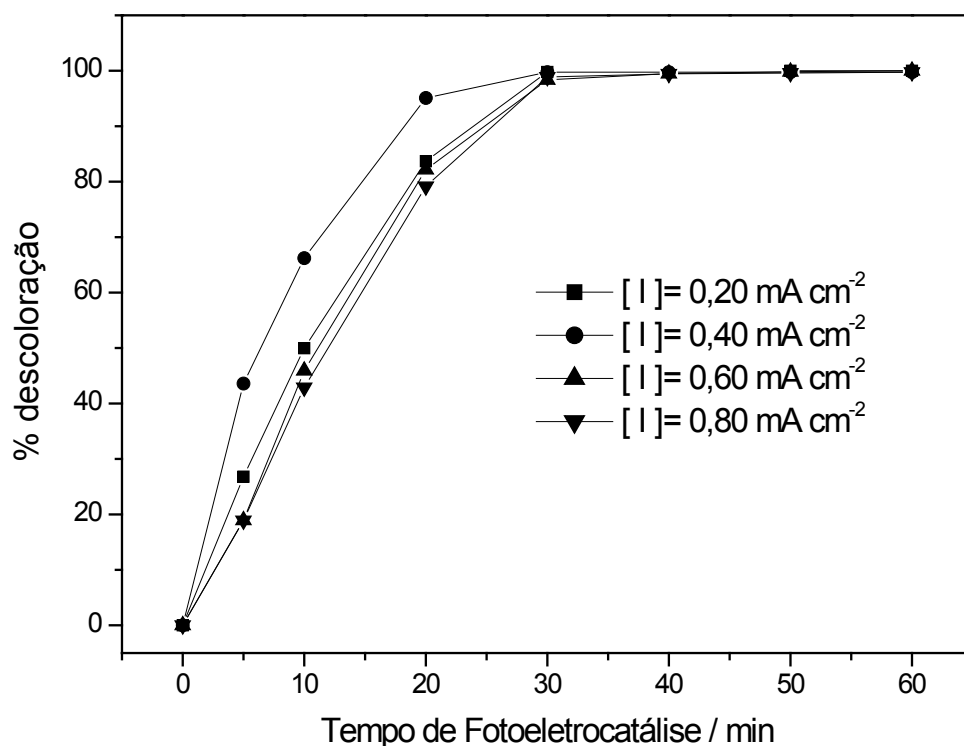
**Figura 3** - Porcentagem de descoloração ( $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ ) do [azul 41] =  $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando eletrodo nanoporoso de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , sob irradiação UV.

Observa-se que o tratamento fotoeletroquímico promove valores entre 85% a 100% de descoloração nos valores de pH estudados. No entanto o processo é mais eficiente em pH 2, quando atinge 100% de descoloração após 30 minutos de oxidação.

De acordo com a literatura, sabendo-se que o estudo do potencial de carga zero[21] do semicondutor de Ti/TiO<sub>2</sub>, é ao redor de pH 5, nesta região, a superfície do semicondutor encontra-se carregado positivamente, e a solução do corante está carregada negativamente, uma vez que possui  $pK_a \leq 1,2$ ; facilitando a adsorção do corante na superfície do semicondutor, aumentando consequentemente a eficiência do processo.

## b.2) Efeito da densidade de corrente

No intuito de melhorar a eficiência da degradação fotoeletrocatalítica, com semicondutor nanoporoso de Ti/TiO<sub>2</sub>, do corante azul básico 41, estudamos o efeito da densidade de corrente na eficiência do processo. As densidades de correntes aplicadas foram 0,20; 0,40; 0,60 e 0,80 mA cm<sup>-2</sup>. Para isto, utilizou-se 8,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0 e irradiação UV para valores de corrente entre 10, 20, 30 e 40 mA.



**Figura 4** - Porcentagem de descoloração ( $\lambda_{\max} = 590$  nm) do [azul 41]= 8,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0 e sob irradiação UV.

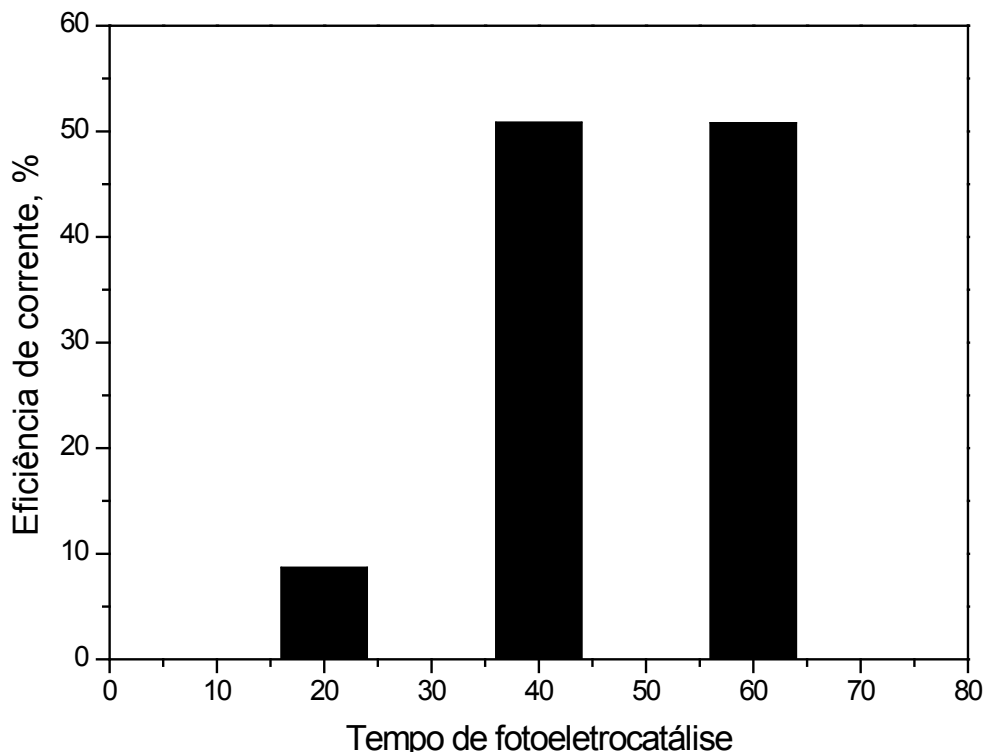
A figura 4 mostra o efeito da densidade de corrente na descoloração do corante. Para todos os valores de densidade de corrente aplicados, há 100% de descoloração da solução. Entretanto sob densidade de corrente de 0,40 mA cm<sup>-2</sup>, observa-se maior eficiência do processo, alcançando 100% de remoção da cor em apenas 20 minutos de tratamento.

A eficiência de corrente foi calculada usando a seguinte relação, de acordo com a literatura[22,23].

$$EC(\%) = \frac{[(COT)_0 - (COT)_t]}{8 I \Delta t} FV100$$

Onde  $(COT)_0$  e  $(COT)_t$  são o carbono orgânico to-

tal ( $g L^{-1}$ ) nos tempos 0 e t, respectivamente, I a corrente (A), F a constante faradaica (26,8 Ah), V o volume da solução (L) e  $\Delta t$  o tempo de tratamento (h). Obteve-se 51% de eficiência de corrente nas condições fotoeletrocatalíticas otimizadas em 40 minutos de tratamento, Figura 5.

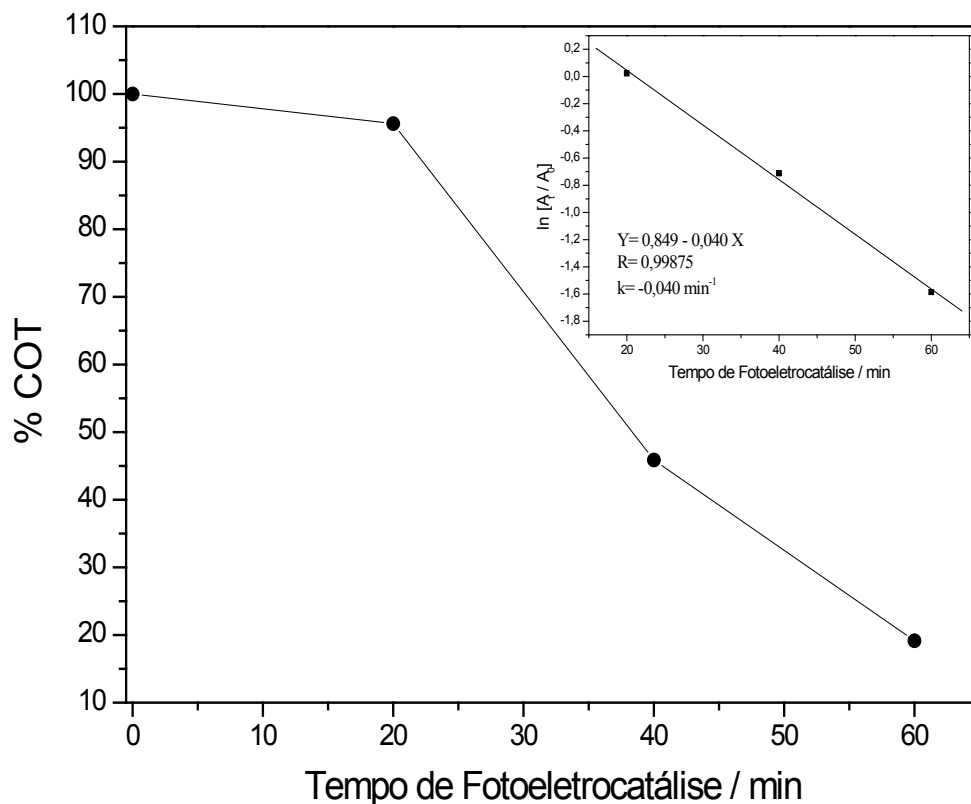


**Figura 5** - Eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise (20, 40 e 60 minutos) sob aplicação de densidade de corrente de  $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ .

#### a) Avaliação da mineralização do corante azul básico 41

A mineralização do composto foi monitorada por medidas de carbono orgânico total (COT), seguindo análises de alíquotas removidas durante 60 minutos de tratamento.

A porcentagem de degradação do corante azul básico 41 foi obtida pela equação: % de degradação de COT =  $[(COT)_{\text{inicial}} - (COT)_{\text{final}}] / (COT)_{\text{inicial}} \times 100$ , nas condições otimizadas de fotoeletrocatalise: pH=2,0; densidade de corrente  $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , sob irradiação UV e  $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante. O resultados são apresentados na Figura 6.



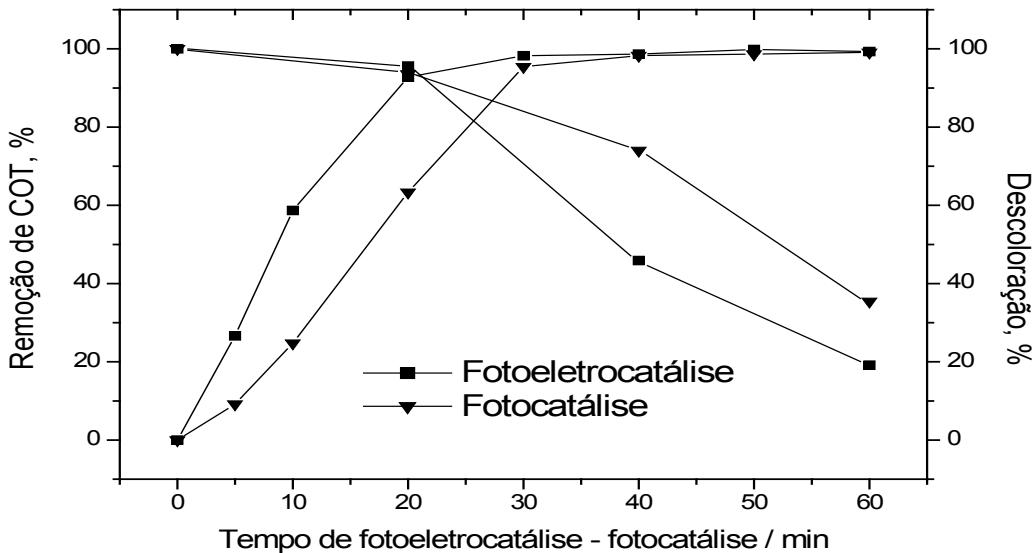
**Figura 6** - Porcentagem de degradação do COT do azul 41 para as condições de fotoeletrocatalise otimizadas: pH= 2,0;  $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{azul 41}] = 8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e sob irradiação UV.

Degradação de 80% do corante é obtida após 60 minutos de fotoeletrocatalise. A cinética de degradação do corante azul 41 foi investigada usando a relação  $\ln [A]_t/[A]_0$  vs tempo de fotoeletrocatalise, sendo  $[A]_t$  e  $[A]_0$  a concentração da matéria orgânica remanescente no tempo  $t$  e no tempo zero, usando medidas de COT, e observou um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, cujo valor da constante de velocidade ( $k$ ) de degradação fotoeletrocatalítica do COT é de  $-0,040 \text{ min}^{-1}$ .

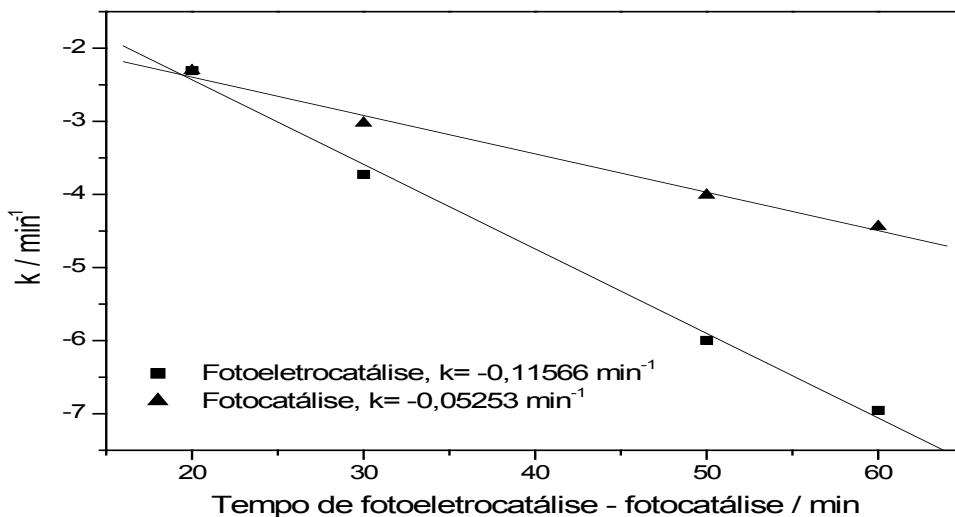
otimizadas de pH= 2,0;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , concentração do corante  $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e densidade de corrente  $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$  (fotoeletrocatalise), sob irradiação UV. A partir dos valores de absorbância fixos em  $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ , observou-se a descoloração do corante AB 41, em ambos os processos, como mostra a Figura 7. Remoção de 100% da cor é obtida após 60 minutos de tratamento, para ambos os processos. Os valores da constante de velocidade ( $k$ ) da descoloração fotoeletrocatalítica e fotocatalítica são  $k = -0,11566 \text{ min}^{-1}$  e  $k = -0,05253 \text{ min}^{-1}$ , segundo a cinética de pseudo-primeira ordem, Figura 8.

#### b) Comparação entre oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica

Os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico foram comparados usando as condições



**Figura 7** - Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ , e remoção de COT do corante azul básico 41, através da fotoeletrocatalise ( $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e fotocatalise, em  $\text{pH} = 2,0$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e sob irradiação UV.



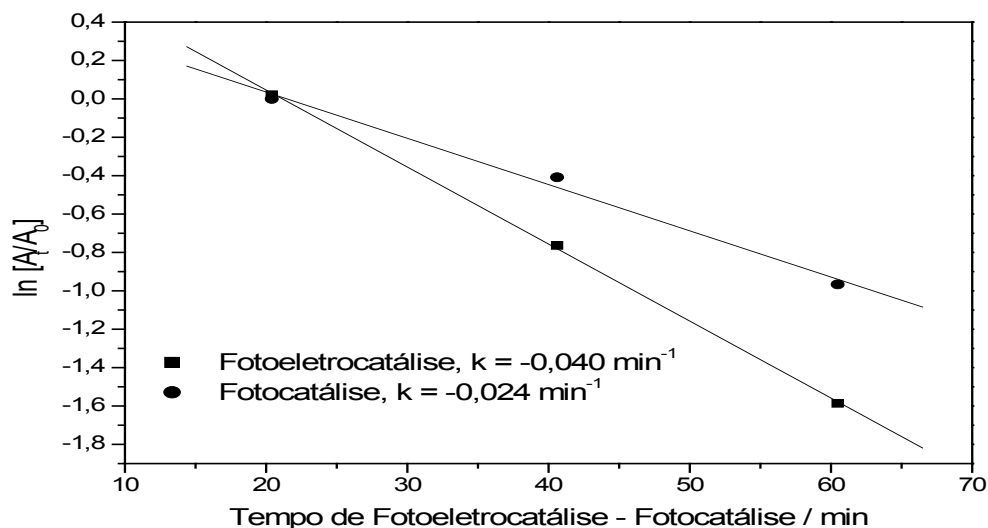
**Figura 8** - Gráfico de  $\ln [A_t/A_0]$  vs tempo de fotoeletrocatalise ( $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e fotocatalise na descoloração do corante azul básico 41, em  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e sob irradiação UV.



No entanto, o estudo de degradação na remoção do COT nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico do azul básico 41 são diferentes como apresentado também na Figura 7. Observa-se a degradação de 81% de COT no processo fotoeletrocatalítico e apenas 65% de COT na fotocatalise.

A cinética de degradação do azul básico 41 foi determinada através da relação  $\ln [A]_t/[A]_0$  vs tempo de fotoeletrocatalise, tomando-se para tal a

degradação do carbono orgânico total do corante azul básico 41. A partir da Figura 9, determinou-se o valor da constante de velocidade ( $k$ ) da degradação fotocatalítica do corante azul básico 41, que é  $k = -0,024 \text{ min}^{-1}$ , confirmando assim a maior eficiência do processo fotoeletrocatalítico em relação ao fotocatalítico, que apresenta valores de  $0,040 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 9** - Gráfico de  $\ln [A]_t/[A]_0$  vs tempo de fotoeletrocatalise e fotocatalise na degradação de COT do corante azul básico 41, em  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e sob irradiação UV.

Portanto, o processo fotoeletrocatalítico apresentou uma maior performance em relação à fotocatalise, tanto na descoloração do azul 41 como na mineralização do composto, evidenciando a eficiência da densidade de corrente sobre o processo fotocatalítico.

## Conclusão

O semicondutor nanoporoso de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  apresenta uma boa fotoatividade, com valores de fotocorrente ao redor de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  em potencial de  $1000 \text{ mV}$  e pode ser usado como fotoanodo nas

medidas de oxidação fotoeletrocatalítica. As melhores condições experimentais para a degradação do corante azul básico 41 é em meio ácido ( $\text{pH} = 2,0$ ), densidade de corrente igual a  $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ . Usando as melhores condições experimentais, o processo fotoeletrocatalítico sob irradiação UV, promoveu a descoloração de 100% da solução e remoção de 81% de COT após 60 minutos sob constante de velocidade de degradação inicial de  $-0,040 \text{ min}^{-1}$  e uma eficiência de corrente de 51% em 40 minutos de tratamento. O processo mostrou-se mais eficiente quando comparado à fotocatalise, que nas mesmas condições experimentais apresenta constante de degradação na ordem de

0,024 min<sup>-2</sup>. Deste modo, os resultados ilustram que o processo fotoeletrocatalítico, utilizando semicondutor nanoporoso de Ti/TiO<sub>2</sub> como fotoanodo, pode ser aplicado como uma técnica alternativa na remoção de corantes básicos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e a CAPES pelos financiamentos.

**ABSTRACT:** The present work investigates the photoelectrocatalytical degradation Basic Blue 41 (BB 41) largely applied to dye synthetic fibers, using a semiconductor Ti/TiO<sub>2</sub> as photoanode. 100% of degradation of 8.33 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> dye in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2 was obtained under current density of 0.40 mA cm<sup>-2</sup> and irradiation UV after 60 min of treatment and 80% of total organic carbon removal. The oxidation follows pseudo-first order reaction with initial rate constant of -0,040 min<sup>-1</sup> and a current efficiency of 51%. The results are superior the conventional photocatalysis in the same conditions without the polarization of the photoanode that takes to 65% of mineralization under initial rate constant -0,024 min<sup>-1</sup>.

**Keywords:** basic blue 41, photoelectrocatalysis, photocatalysis, Ti/TiO<sub>2</sub>, dye treatment.

## Referências

- [1] - C. Fernández, M. L. Larrechi, M. P. Callao, *Talanta*, 79 (2009) 1292-1297.
- [2] - R. M. Liversidge, G. J. Lloyd, D. A. J. Wase, C. F. Forster, *Process Biochemistry*, 32 (1997) 473-477.
- [3] - P. A. Carneiro, M. E. Osugi, J. J. Sene, M. A. Anderson, M. V. B. Zanoni, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3807-3820.
- [4] - Y. Jiang, Y. Sun, H. Liu, F. Zhu, H. Yin, *Dyes and Pigments*, 78 (2008) 77-83.
- [5] - M. Roulia, A. A. Vassiliadis, *J. Colloid Interface Sci*, 291 (2005) 37-44.
- [6] - M. Abbasi, N. R. Asl, *Journal of Hazardous Materials*, 153(2008) 942-947.
- [7] - Barcellos, I. O. *Química Têxtil II*. Blumenau, 2004, 183p.
- [8] - C. A. M. Huitle, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (2009) 105-145.
- [9] - Y. Xu, et al.. *Chem. Eng. J.* (2009), doi:10.1016/j.cej.2009.01.002.
- [10] - L. C. Macedo, D. A. M. Zaia, G. J. Moore; H. Santana, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185 (2007) 86-93.
- [11] - M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, M. A. Anderson, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 55-63.
- [12] - M. E. Osugi, G. A. Umbuzeiro, M. A. Anderson, M. V. B. Zanoni, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5261-5269.
- [13] - M. E. Osugi, G. A. Umbuzeiro, F. J. V. Castro, M. V. B. Zanoni, *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 871-877.
- [14] - S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, Part I., *Trans. Faraday Soc.*, 91 (1994) 3315.
- [15] - A. C. Patricia *et al.* *Chemosphere*, 59 (2005) 431-439.
- [16] - F. H. Oliveira, M. E. Osugi, F. M. M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M. V. B. Zanoni, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 583-592.
- [17] - M. E. Osugi, C. C. I. Guaratini, N. R. Stradiotto, M. V. B. Zanoni, *Química Nova*, 27(3) (2004) 417-420.
- [18] - G. Patermarakis, E. Fountoukidis, *Water Res.* 24 (1990) 1491-1496.
- [19] - L. E. Fraga, M. A. Anderson, M. L. P. M. A. Beatriz, F. M. M. Paschoal, Romão, L. P. Romão, M. V. B. Zanoni, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2069-2076.
- [20] - Blesa, M. A.. (Ed.). *La Plata: Digital Grafic*, 2001. 316 P.
- [21] - Paschoal, Fabiana Maria Monteiro. *Aplicações da técnica fotoeletrocatalítico na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO<sub>2</sub>*. Araraquara, 2008. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNESP.
- [22] - C. R. Costa, C. M. R. Botta, E. L. G. Espindola, P. Olivi, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 616.
- [23] - M.A. Butler, *Journal Appl. Phys.*, 48 (1977) 1914.