

Efeitos de oxidantes e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio

L. Yassumoto, J. A. Osajima, K. Takashima*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, caixa postal 6001, 86051-990, Londrina, PR.

* keiko@uel.br

Resumo: A degradação fotocatalítica de imazetapir, um herbicida da família das imidazolinonas, em suspensão aquosa de dióxido de titânio foi investigada na presença de dois receptores de elétrons como persulfato de potássio e periodato de sódio, assim como na presença de dois sais inorgânicos como sulfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio a 30°C. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi empregado para discutir os resultados. O desaparecimento de imazetapir em função do tempo de irradiação foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência. Entre os dois oxidantes estudados a degradação foi mais rápida quando se adicionou o periodato de sódio, enquanto a presença do sulfato de sódio retarda a degradação de imazetapir mais que o dihidrogenofosfato na suspensão de TiO₂.

Palavras-chave: fotocatalise; imazetapir; dióxido de titânio; oxidante; íon inorgânico.

Introdução

Os herbicidas representam o maior grupo de produtos químicos usados como agentes de proteção de plantas. Entretanto, com quantidades crescentes de herbicidas produzidos e aplicados, a contaminação dos solos e de sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos representam problemas sérios ao meio ambiente devido à toxicidade e a persistência destes produtos. Sob condições típicas de aplicação em campo, uma porção do pesticida atinge seu alvo, mas a maioria do herbicida aplicado é espalhada ao meio ambiente [1]. Isto ocorre não apenas pela prática de aplicação no solo, mas também pela água de lavagem dos recipientes utilizados na aplicação, assim como por efluentes lançados pelas indústrias nos rios e córregos [2].

O imazetapir é um herbicida seletivo da família das imidazolinonas, usado nas culturas de arroz, feijão, soja, etc. Controla o crescimento de gra-

míneas e plantas daninhas de folhas largas através da inibição da enzima acetolacto sintase, que interfere na síntese de DNA e no crescimento da célula. É aplicado no pré-plantio incorporado, na pré-emergência e na pós-emergência. Apesar de ser classificado como levemente tóxico para humanos é considerado contaminante para organismos aquáticos [3].

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada efetiva no tratamento e purificação de águas contaminadas por substâncias orgânicas e inorgânicas. Alguns semicondutores quando iluminados por radiação ultravioleta comportam-se como agente redox, favorecendo a degradação e mineralização dessas substâncias. Entre os semicondutores o dióxido de titânio, TiO₂, tem sido amplamente pesquisado, porque possui algumas características como o fato de a energia de *band-gap* ($E_g = 3,2$ eV) ser maior que o potencial redox da água ($E^\circ = -2,8$ eV), ser química e biologicamente inerte e ser de baixo custo [4]. Ao absorver radiações com comprimen-

tos de onda ≤ 380 nm o TiO_2 promove o elétron da banda de valência à banda de condução gerando o par elétron-buraco (e_{cb^-}/h_{bv^+}). Estes pares são capazes de iniciar os processos de oxidação e de redução na superfície de TiO_2 . O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), gerado pela reação entre o buraco e a molécula de água adsorvida na superfície de TiO_2 , oxida a molécula orgânica, enquanto que o O_2 do ar é reduzido ao ânion radical peroxila ($\text{O}_2^{\bullet-}$) que, ao reagir com a água adsorvida produz o radical hidroxila [5]. Considerando-se que a recombinação do par elétron-buraco seja responsável pelo baixo rendimento quântico das reações, a supressão deste processo tem sido investigada para aumentar a constante de velocidade de fotocatalise. Isto pode ser alcançado pela adição de oxidantes como peróxido de hidrogênio, íon persulfato, íon periodato, etc [6 - 9]. Além disso, há diversos estudos sobre a presença de íons inorgânicos [10 - 12] no solo e em efluentes industriais porque estes podem dificultar adsorção do poluente na superfície do fotocatalisador, desacelerando a degradação.

Dando continuidade ao estudo sobre a degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir a 30°C em suspensão aquosa de TiO_2 [13] examinamos as condições nas quais os oxidantes como persulfato de potássio e periodato de sódio influenciam a constante de velocidade de degradação do herbicida, assim como os efeitos causados pela adição de sais inorgânicos como sulfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio na constante de velocidade de degradação de imazetapir.

Procedimento Experimental

O herbicida imazetapir ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$) 93% foi gentilmente cedido pela Milênia Agroindústria. O dióxido de titânio P-25, composto por 80% de anatase e 20% de rutilo, foi fornecido pela Degussa Brasil e usado como fotocatalisador no presente trabalho. Todos os outros reagentes como persulfato de potássio, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth), periodato de sódio, NaIO_4 (Carlo Erba), sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 (CAAL) e dihidrogenofosfato de sódio, NaH_2PO_4 (Cinética Química) utilizados neste trabalho foram de grau analítico. A acetonitrila utilizada foi de grau HPLC e água ultrapura obtida através do ultrapurificador Elga modelo USF CE. A solução estoque de imazetapir 500×10^{-6} mol L^{-1} foi preparada e armazenada em frasco âmbar.

O pH da solução, medido antes de cada irradiação, foi denominado como pH natural e igual a 4,40. A suspensão formada por 150 mL de imazetapir $50,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e TiO_2 $1,5$ g L^{-1} foi sonificada por 30 min no escuro para permitir a adsorção do herbicida na superfície do fotocatalisador. Quantidades adequadas de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , Na_2SO_4 e NaH_2PO_4 foram adicionadas respectivamente em um reator cilíndrico de vidro borossilicato (200 mL, 9 cm de altura e 6 cm de diâmetro) de parede dupla para manter a temperatura em $(30,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e a suspensão homogênea foi mantida sob agitação magnética de 600 rpm. A irradiação foi feita no interior de uma câmara de irradiação usando a lâmpada de alta pressão de mercúrio de 125 W. Alíquotas de 1,0 mL foram coletadas em tempos pré-determinados durante a irradiação de 4 horas e filtradas (Millipore - $0,22 \mu\text{m}$). A concentração do herbicida degradado foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu LC-10 AD) com detector UV (SPD M10Avp) em 240 nm, pré-coluna e coluna C-18 (Metachem, 250×46 mm) a 35°C com tempo de retenção de aproximadamente 6,0 min. A mistura acetonitrila/tampão fosfato 30:70 (v/v) em pH 3,0 foi utilizada como fase móvel com vazão de $1,0$ mL min^{-1} .

A constante de velocidade de degradação, k_{obs} , foi determinada graficamente sob condições de pseudo-primeira ordem [14], considerando-se a concentração de TiO_2 ($1,5$ g L^{-1}) muito maior do que a de imazetapir ($50,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}).

Resultados e Discussão

Efeito do íon persulfato

Considerando-se que o íon persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, seja um oxidante forte ($E^\circ = 2,6$ V), investigou-se a capacidade de oxidação deste íon na degradação do imazetapir. Para isto estudou-se a variação da constante de velocidade sob irradiação da solução de imazetapir ($50,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}) em pH natural a 30°C em função da concentração de persulfato ($1,0 \times 10^{-3}$ - $25,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) na ausência (herbicida/UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e na presença de TiO_2 (herbicida/UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$), conforme são mostradas na Fig. 1.

No processo fotolítico herbicida/UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, o k_{obs} aumentou gradativamente de $0,97 \times 10^{-3}$ a $17,58 \times 10^{-3}$ min^{-1} . Este aumento por cerca de 18 vezes foi atribuído ao ânion ra-

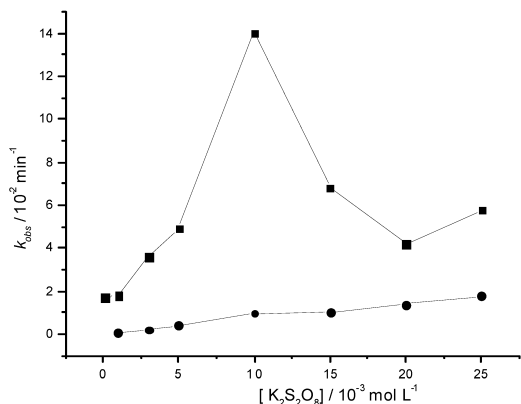
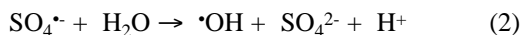


Figura 1. Constante de velocidade de degradação de imazetapir ($50,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) por (●) fotólise (herbicida/UV/S₂O₈²⁻) e por (■) fotocatalise mediada por TiO₂ (1,5 g L⁻¹) (herbicida/UV/S₂O₈²⁻/TiO₂) em função da concentração de K₂S₂O₈ em pH natural (4,4) a 30°C.

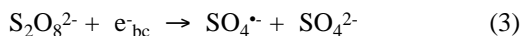
dical sulfato SO₄^{•-} (eq. 1) gerado fotoquimicamente a partir do íon persulfato em solução aquosa. [6].



O radical hidroxila, formado a partir da reação entre o ânion radical sulfato e a água adsorvida (eq. 2), é responsável pela degradação do herbicida [15 – 17].

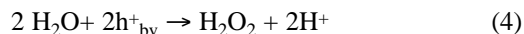


Por outro lado, a adição de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de persulfato na suspensão de TiO₂ contendo o herbicida, representado por herbicida/UV/S₂O₈²⁻/TiO₂, resultou em uma constante de velocidade equivalente a $1,80 \times 10^{-2}$ min⁻¹ de, pelo menos, 18 vezes maior daquela sem TiO₂ nas mesmas condições. Este aumento foi atribuído à redução do persulfato ao ânion radical sulfato na banda de condução (eq. 3), além da produção do ânion radical sulfato por fotólise (eq. 1) em que ambos subsequentemente geram o radical hidroxila (eq. 2) [6, 17].



Ao aumentar a concentração de S₂O₈²⁻ para $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ a constante de velocidade foi duplicada para $3,60 \times 10^{-2}$ min⁻¹, até atingir o

máximo em $1,40 \times 10^{-1}$ min⁻¹, ou seja, por mais de 40 vezes ao adicionar $10,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de oxidante, conforme pode ser observado na Fig. 1. O aumento bastante significativo de k_{obs} foi atribuído à oxidação das molécula de água pelo buraco (eq. 4) produzindo H₂O₂ que, contribui por sua vez na formação do radical hidroxila (eq. 5) [4].



Isto significa que a presença de persulfato na suspensão de TiO₂ diminuiu significativamente a recombinação elétron-buraco, pois aumentou em até 40 vezes a constante de velocidade de degradação do imazetapir. A diminuição de pH nas amostras coletadas durante a irradiação de 3,80 a 3,40 pode ser justificada pela formação do próton nas reações 2 e 4. Por outro lado, a diminuição da constante de velocidade para concentrações superiores a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ do persulfato de potássio foi atribuída à competição entre o ânion radical sulfato e o radical hidroxila, considerando-se que a capacidade de oxidação de persulfato seja menor que o radical hidroxila.

Efeito do íon periodato

Como o íon periodato IO₄⁻ é considerado também um oxidante forte (E^o = 1,6 V) o efeito da adição deste íon foi investigado na degradação de

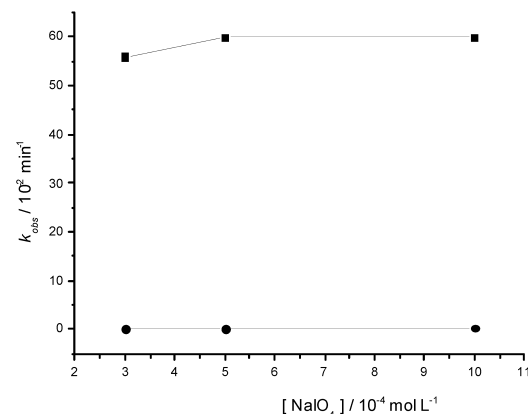
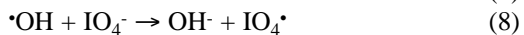
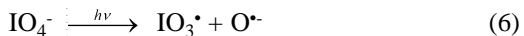


Figura 2. Constante de velocidade de degradação de imazetapir ($50,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) por (●) fotólise (herbicida/UV/IO₄⁻) e por (■) fotocatalise mediada por TiO₂ (1,5 g L⁻¹) (herbicida/UV/IO₄⁻/TiO₂) em função da concentração de NaIO₄ em pH natural (4,4) a 30°C.

imazetapir. A Fig. 2 ilustra a variação da constante de velocidade em função da concentração de periodato em pH natural para $50,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de herbicida fotooxidado na ausência (herbicida/UV/IO₄⁻) e na presença de TiO₂ (herbicida/UV/IO₄⁻/TiO₂) a 30°C.

Em comparação ao sistema herbicida/UV/S₂O₈²⁻, a oxidação foi cerca de dez vezes mais rápida, pois neste caso o k_{obs} aumentou de $1,32 \times 10^{-3}$ a $3,20 \times 10^{-3}$ min⁻¹ sob irradiação UV quando a concentração de periodato foi variada de $3,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Este aumento foi atribuído à formação de vários radicais altamente reativos como IO₃[•], •OH, IO₄[•] (eq. 6 - 8), indicando a regeneração possível de IO₄⁻ através de reações em cadeia radicalares [6, 7].



Por outro lado, quando se adicionou a concentração de periodato de sódio de $3,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ na suspensão de TiO₂, (herbicida/UV/IO₄⁻/TiO₂), a constante de velocidade de fotodegradação aumentou por cerca de 400 vezes para a primeira ($5,60 \times 10^{-1}$ min⁻¹) e de 187 vezes ($6,00 \times 10^{-1}$ min⁻¹) para a última conforme pode ser observada na Fig. 2, degradando praticamente todo o imazetapir em cerca de 10 min de irradiação. Isto significa que a presença de periodato de sódio na suspensão de TiO₂ inibe de forma surpreendente a recombinação do par elétron-buraco, produzindo além do radical hidroxila na superfície do semicondutor, outras espécies radicalares altamente reativas, e intermediários não radicalares produzidos pela fotólise do íon periodato que conseqüentemente, contribuíram para o aumento bastante significativo da constante de velocidade de degradação. Apesar deste sistema degradar com eficiência o imazetapir, o tratamento fotocatalítico por TiO₂ não é considerado ainda um método geral e livre de problemas. É necessária que a química dos vários poluentes seja conhecida assim como o seu monitoramento analítico. Há alguns anos têm sido pesquisadas tecnologias [18] que utilizam radiação solar ao invés de artificial, para que o tratamento fotocatalítico seja economicamente viável.

Efeito dos íons inorgânicos

Os efeitos da adição de sais inorgânicos,

como o sulfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio, foram investigados na degradação de imazetapir na ausência e na presença de TiO₂ em pH natural de 4,4 a 30°C.

A Fig. 3 mostra a influência da adição de sulfato de sódio. A adição de $5,0 \times 10^{-2}$ a $20,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ diminuiu a constante de velocidade de degradação de imazetapir tanto sob radiação UV, herbicida/UV/SO₄²⁻, de $4,97 \times 10^{-4}$ a $2,50 \times 10^{-5}$ min⁻¹ respectivamente, quanto na presença de TiO₂, herbicida/UV/SO₄²⁻/TiO₂, de $9,86 \times 10^{-3}$ a $3,95 \times 10^{-3}$ min⁻¹.

Considerando-se que a fotólise de imazetapir (herbicida/UV) ocorra com k_{obs} de $6,30 \times 10^{-4}$ min⁻¹, significa que quanto maior a concentração do íon sulfato maior é a dificuldade de degradação do herbicida. Isto pode ser atribuído à formação de espécies mais estáveis entre o imazetapir e o sulfato. O aumento da constante de velocidade de degradação com a adição de $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de íon sulfato na suspensão de TiO₂ sob irradiação por cerca de 20 vezes em comparação ao meio sem TiO₂, de $4,97 \times 10^{-4}$ a $9,86 \times 10^{-3}$ min⁻¹ foi atribuída à formação de radical hidroxila na superfície do semicondutor. Como a superfície de TiO₂ é positivamente carregada, TiOH₂⁺ [19], em pH natural de 4,40 o íon sulfato é adsorvido na superfície de TiO₂ por atração eletrostática. Assim, a carga superficial de TiO₂ torna-se menos positiva devido à adsorção

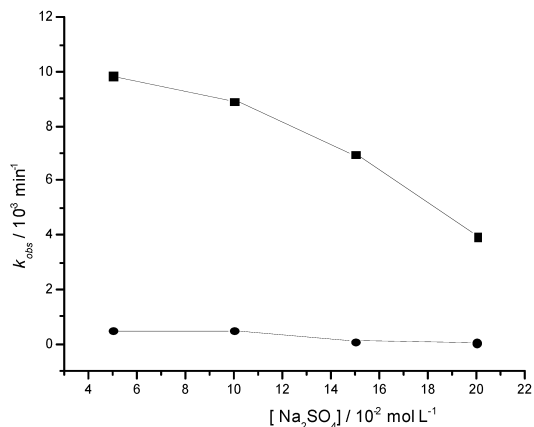


Figura 3. Constante de velocidade de degradação de imazetapir ($50,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) por (●) fotólise (herbicida/UV/SO₄²⁻) e por (■) fotocatalise mediada por TiO₂ (1,5 g L⁻¹) (herbicida/UV/SO₄²⁻/TiO₂) em função da concentração de Na₂SO₄ em pH natural (4,4) a 30°C.

de SO_4^{2-} , resultando na diminuição da constante de velocidade de degradação, quando comparada a ausência desse íon ($k_{obs} = 3,38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Além disso, o sulfato adsorvido ao reagir com o buraco (h^+) (eq. 10) e o radical hidroxila (eq. 11) forma o radical ânion sulfato, menos reativo que $\cdot\text{OH}$ e h^+ , e portanto, o excesso de SO_4^{2-} dificulta a degradação fotocatalítica do herbicida [11]. O pH das amostras de herbicida irradiadas variou de 5,70 a 5,20, ou seja, maiores que o pH natural de 4,40. Isto pode ser justificado pela formação de OH^- como pode ser observado na eq. 11.



Portanto, as constantes de velocidade de degradação na presença do íon sulfato foram menores tanto para fotólise, mencionado acima, quanto para a fotocatalise em suspensão de TiO_2 (herbicida/UV/ TiO_2) ($3,38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

O efeito do íon dihidrogenofosfato na fotodegradação de imazetapir foi estudado variando-se a concentração de $5,0 \times 10^{-2}$ a $20,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência, herbicida/UV/ H_2PO_4^- , e na presença de TiO_2 , herbicida/UV/ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{TiO}_2$, conforme pode ser observado na Fig. 4.

A presença de dihidrogenofosfato inibiu a fotólise de imazetapir (herbicida/UV/ H_2PO_4^-) em concentrações mais baixas como 5×10^{-2} e

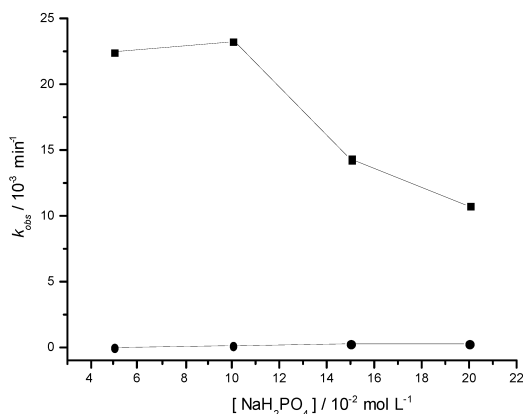
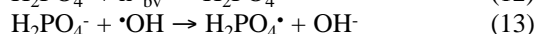
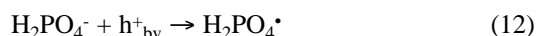


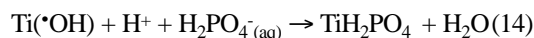
Figura 4. Constante de velocidade de degradação de imazetapir ($50,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) por (●) fotólise (herbicida/UV/ H_2PO_4^-) e por (■) fotocatalise mediada por TiO_2 ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) (herbicida/UV/ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{TiO}_2$) em função da concentração de NaH_2PO_4 em pH natural (4,4) a 30°C .

$1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em comparação à degradação fotocatalítica na presença do íon sulfato nas mesmas condições. A constante de velocidade fotocatalítica diminuiu por cerca de 100 vezes, ou seja, de $4,97 \times 10^{-4}$ para $5,20 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ respectivamente na presença de sulfato e de dihidrogenofosfato, ambos com $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Por outro lado, a adição de concentrações maiores como $15,0 \times 10^{-2}$ a $20,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de dihidrogenofosfato aumentou a constante de velocidade e manteve-se praticamente constante em cerca de $2,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, embora menor comparada à fotólise na ausência desses íons. Isto sugere que nessas condições haja formação de espécies mais lábeis que promovem a decomposição do herbicida, ao contrário do sulfato que diminui a constante de velocidade com o aumento da concentração.

Na degradação fotocatalítica de imazetapir na presença de dihidrogenofosfato (herbicida/UV/ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{TiO}_2$), as constantes de velocidade foram maiores do que em meio de sulfato e diminuíram com o aumento de concentração mostrando comportamento similar ao sulfato. O valor de k_{obs} aumentou de $5,20 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ sem TiO_2 para $2,25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ na presença do fotocatalisador e manteve-se praticamente constante de $5,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de dihidrogenofosfato e diminuiu até $1,07 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ em $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Esta diminuição pode ser atribuída à reação do íon dihidrogenofosfato respectivamente com o buraco (eq. 12) e o radical hidroxila (eq. 13) formando radical dihidrogenofosfato, menos reativo que h^+ e o $\cdot\text{OH}$ [11].



O fato de o pH das amostras irradiadas ter se mantido constante em 5,90, pode ser justificado também pela formação do OH^- conforme a equação (eq. 13), enquanto que a diminuição da constante de velocidade foi atribuída à reação entre o íon dihidrogenofosfato e a molécula de TiO_2 pela precipitação de dihidrogenofosfato de titânio conforme a eq. 14 [10] reduzindo o número de moléculas disponíveis para a degradação.



Assim como ocorreu para o íon sulfato, as constantes de velocidade de degradação foram menores na presença do íon dihidrogenofosfato

tanto para fotólise quanto para a fotocatalise em suspensão de TiO₂.

Conclusões

Este estudo demonstrou que entre os dois oxidantes investigados, o processo fotocatalítico na presença de íon periodato, herbicida/UV/IO₄⁻/TiO₂, pode ser mais efetivo para o tratamento de efluentes contendo o imazetapir. A constante de velocidade de 0,60 min⁻¹, obtida para este sistema, indica que a remoção completa do herbicida pode ocorrer em 10 min de irradiação. Por outro lado, a presença de sais inorgânicos como o sulfato e o

dihidrogenofosfato desfavorecem a degradação do imazetapir. A adição de SO₄²⁻ ou H₂PO₄⁻ em suspensão de TiO₂ favoreceu a degradação de imazetapir quando estes íons foram usados em concentrações inferiores a 5,0x10⁻² mol L⁻¹.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPq e a CAPES, pelo suporte financeiro. JAO, pela bolsa CAPES/DS.

Recebido em: 30/11/2006.

Aceito em: 09/02/2007.

L. Yassumoto, J. A. Osajima, K. Takashima. Effects of oxidants and inorganic salts in the photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide mediated by titanium dioxide.

Abstract: Photocatalytic degradation of imazethapyr, an imidazolinone family herbicide, was investigated in titanium dioxide aqueous suspension in the presence of electron acceptors such as potassium persulfate and sodium periodate, as well as in the presence of two inorganic salts such as sodium sulfate and sodium dihydrogen phosphate at 30°C. A pseudo-first order kinetic model was used to discuss the results. The imazethapyr disappearance as a function of the radiation time was analyzed by high performance liquid chromatography. In comparison between two oxidants, the degradation was faster in the presence of periodate, meanwhile in the presence of the inorganic salt sodium sulfate retarded the oxidation more than dihydrogen phosphate ions in the TiO₂ suspension.

Keywords: photocatalysis; imazethapyr; titanium dioxide; oxidant; inorganic ion.

Referências

- [1] E. Quivet, R. Faure, J. Georges, J. -O. Paissé, B. Herbretreau, P. Lantéri, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 3641.
- [2] W. C. Paterline, R. F. P. Nogueira, Chemosphere 58 (2005) 1107.
- [3] Compêndio de defensivos agrícolas, 6^a. Ed. Organização Andrei Ed. Ltda, 1999, São Paulo, p.430.
- [4] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev., 95 (1995) 69.
- [5] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671.
- [6] Y. Wang, C. Hong, Water Res. 33 (1998) 2031.
- [7] L.K. Weavers, I. Hua, M. R. Hoffmann, Water Environ. Res. 69 (1997) 1112.
- [8] C. Lee, J. Yoon, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 165 (2004) 35.
- [9] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 439.
- [10] G. A. Epling, C. Lin, Chemosphere 46 (2002) 937.
- [11] C. Hu, J. Yu, Z. Hao, P. K. Wong, Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 35.
- [12] M. H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 172 (2005) 89.
- [13] R. R. Ishiki, H. M. Ishiki, K. Takashima, Chemosphere, 58 (2005) 1461.
- [14] P.W. Atkins, J. De Paula, J. Physical Chemistry, 7th ed., Oxford: Oxford, 25 (2002) 871.
- [15] K. Wang, Y. Hsieh, C. Wu, C. Chang, Chemosphere 40 (2000) 389.
- [16] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Chemosphere 46 (2002) 1173.
- [17] A. Mills, M. A. Valenzuela, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 165 (2004) 25.
- [18] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Appl. Catal.B: Environ. 37 (2002) 1.
- [19] I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Water Res. 36 (2002) 1143.