

EFEITOS DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA FOTODEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE DIRECT RED 23 NA INTERFACE DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÁGUA

Débora Nobile Clausen e Keiko Takashima*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina - PR, Brasil

Recebido em 13/11/06; aceito em 27/4/07; publicado na web em 16/10/07

EFFECTS OF OPERATIONAL PARAMETERS ON THE PHOTODEGRADATION OF DIRECT RED 23 AZO DYE AT THE TITANIUM DIOXIDE / WATER INTERFACE. The decolorization and degradation of direct red 23 azo dye have been investigated in aqueous suspension of titanium dioxide under artificial irradiation. The effects of some operational parameters such as azo dye concentration, catalyst loading, and solution pH were investigated at 30.0 °C and optimized values were obtained. The first-order kinetic model was used to discuss the results. The UV-Vis spectra changes showed that the azo dye sample, collected after 6 h irradiation, was 98% decolorized while the residual total carbon was 97.9% degraded, indicating simultaneous photodecolorization and degradation.

Keywords: photocatalysis; diazo dye; titanium dioxide.

INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta especial destaque por utilizar grandes quantidades de água e por gerar grandes volumes de efluentes, os quais apresentam composição extremamente heterogênea¹. Esses efluentes apresentam coloração intensa porque aproximadamente 20% da produção total de corantes são perdidos para o meio ambiente durante a etapa de tingimento das fibras². Considerando-se ainda que mais de 50% da produção mundial de corantes orgânicos sejam provenientes das indústrias têxteis, significa que se o tratamento não for adequado pode alterar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases. Além disso, admite-se que o maior problema ambiental seja gerado pela utilização ampla de azo corante, de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico, já que representa cerca de 60% dos corantes consumidos atualmente no mundo³.

O tratamento de efluentes têxteis tem sido realizado através da combinação de processos convencionais físicos, químicos e biológicos, em virtude das características complexas e bio-resistentes⁴. No entanto, estes processos não são destrutivos, pois simplesmente transferem o composto orgânico do meio aquoso para outro meio causando poluição secundária. Devido às limitações dos processos convencionais para descoloração de efluentes têxteis, têm se buscado as tecnologias efetivas e economicamente viáveis para resolução desse impasse ambiental. Uma alternativa para reduzir os subprodutos e a cor desses efluentes são os Processos de Oxidação Avançados (POAs) que geralmente utilizam agentes oxidantes fortes e/ou catalisadores, como TiO₂, na presença ou não de radiação para gerar radical hidroxila HO•. Este radical por ser altamente reativo é capaz de mineralizar as substâncias orgânicas presentes nos efluentes industriais⁵.

Dentre os processos que produzem radical hidroxila, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado no decorrer das duas úl-

timas décadas como um dos métodos mais promissores na destruição de contaminantes, porque não possui a limitação da transferência de massa e pode ser operada em condições ambientes com a utilização de radiação solar para uma variedade de compostos orgânicos⁶⁻⁸. O catalisador é de baixo custo, comercialmente disponível, não tóxico e fotoquimicamente estável. Baseia-se na irradiação de um semicondutor, como dióxido de titânio, com energia igual ou maior à energia de seu "band gap". O radical hidroxila é formado a partir da lacuna fotogerada com moléculas de água ou íons hidroxila previamente adsorvidos na superfície do catalisador^{7,9}.

O tratamento fotocatalítico mediado por TiO₂ não é considerado ainda um método geral e livre de problemas. É necessário que a química dos vários poluentes seja conhecida assim, como o seu monitoramento analítico. Há alguns anos tecnologias¹⁰ que utilizam radiação solar têm sido pesquisadas ao invés de artificial, para que o tratamento fotocatalítico seja economicamente viável. Mais recentemente, a fotocatalise heterogênea tem sido acoplada a outras tecnologias para degradar poluentes dissolvidos em efluentes aquosos reais ou sintéticos¹¹. A remoção de cor dos efluentes é tão importante quanto a remoção de toxicidade dos substratos orgânicos incolores, porque a presença de pequenas quantidades de corante (< 1 mg L⁻¹) é claramente visível e influencia consideravelmente o meio aquático.

Diante desta problemática ambiental que pode ocorrer pelo não tratamento dos efluentes da indústria têxtil foram investigadas a descoloração e a degradação do diazo corante direct red 23 (DR23), Figura 1, utilizado na indústria têxtil através da fotocatalise heterogênea em suspensão aquosa de dióxido de titânio. No presente trabalho investigou-se as influências de alguns parâmetros como a variação das concentrações do corante, do semicondutor e o pH da solução sob radiação artificial UV na decomposição do diazo corante DR23 em suspensão aquosa de dióxido de titânio à temperatura constante.

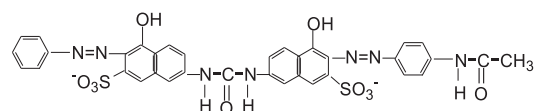


Figura 1. Estrutura química de direct red 23 (DR23)

*e-mail: keiko@uel.br

PARTE EXPERIMENTAL

O azo corante direct red 23, C.I. 29160, usado sem purificação prévia, foi gentilmente doado pela Chemical S/A. A absorção máxima ocorre em 505 nm com a absorvidade molar, ϵ , equivalente a $2,54 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. O dióxido de titânio (TiO_2) P-25 foi doação da Degussa/Brasil, constituído por uma mistura de anatase (80%) e rutilo (20%), com área específica de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho de partícula de 30 nm. Todos os outros reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. A água usada no preparo das soluções foi purificada com o sistema USF Elga Máxima. Todos os experimentos foram realizados a pH natural 6,9, exceto no estudo da influência deste parâmetro experimental.

A solução estoque de direct red 23 ($2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada dissolvendo-se o corante em banho ultrassônico. A suspensão de TiO_2 contendo DR23 foi agitada (600 rpm) por 45 min a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ no escuro e então submetida à radiação. O pH das soluções foi ajustado de 5,0 a 11,0, adicionando-se HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Todos os experimentos fotocatalíticos foram realizados dentro de uma câmara de irradiação¹², utilizando-se o reator cilíndrico de vidro borossilicato (200 mL, 9 cm de altura e 6 cm de diâmetro) de parede dupla para manter a temperatura da suspensão em $30,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, sob radiação UV proveniente da lâmpada de vapor a Hg de 125 W sem bulbo ($227 \pm 10 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ a 365 nm) por 6 h.

As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados, filtradas (membrana Millipore $0,22 \text{ } \mu\text{m}$) e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (Hitachi U-3000 e Ocean Optics CHEM 2000). A banda de absorção, com o máximo em 505 nm, foi usada para monitorar a descoloração. As diminuições das absorções com máximos em 240 e 310 nm representam a degradação dos grupos aromáticos. O teor de carbono residual total na amostra coletada após 360 min de irradiação foi determinado no analisador elementar (Elemental Analyser 2400 CHN, Perkin-Elmer).

A constante de velocidade de descoloração, k_{obs} , foi determinada sob condições de pseudo-primeira ordem e calculada graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da absorvância do azo corante descolorido em função do tempo de irradiação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação do tempo de adsorção de direct red 23 sobre TiO_2

A suspensão formada por 150,0 mL de DR23 ($1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e TiO_2 ($1,00 \text{ g L}^{-1}$) foi agitada a 600 rpm em pH natural a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ no escuro para determinar o tempo em que ocorre o equilíbrio adsorção/dessorção. Alíquotas de 1,2 mL foram coletadas durante 2 h, filtradas e a concentração de DR23 adsorvida sobre TiO_2 tornou-se praticamente constante a partir de 30 min, como mostra a Figura. 2. A concentração média de azo corante adsorvida na superfície do catalisador em pH natural a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de $0,80 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ não considerando as perdas ocorridas na filtração. Assim, todas as suspensões foram agitadas por 45 min antes de serem submetidas às irradiações.

Degradação da amostra irradiada

A suspensão foi exposta à radiação UV ou solar após 45 min sob agitação constante no escuro. Considerando-se que sob radiação, apenas as moléculas adsorvidas na superfície de TiO_2 podem sofrer degradação, a descoloração ocorrerá à medida que o sítio ativo torna-se disponível e seja ocupado por outra molécula de corante da solução. Assim, a descoloração de 98% do azo corante

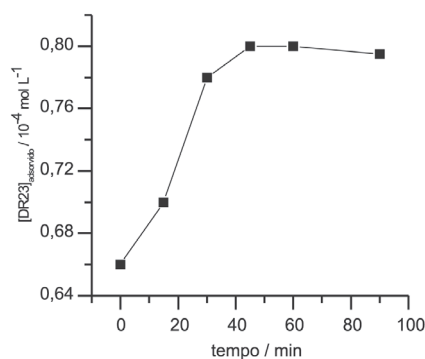


Figura 2. Concentração de DR23 adsorvido na superfície de TiO_2 ($1,00 \text{ g L}^{-1}$) em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de azo corante igual a $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$

DR23 ($1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), na presença de dióxido de titânio ($1,25 \text{ g L}^{-1}$) em pH 6,9 a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ foi acompanhada por 6 h sob irradiação artificial, monitorando a diminuição da banda de absorção com o máximo em 505 nm (Figuras 3). Enquanto que sob radiação solar (latitude $23^\circ 19' 39''$, longitude $51^\circ 11' 59''$, $3613 \pm 248 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$), 95% da coloração foram removidos em 90 min. Por outro lado, a descoloração por fotólise direta foi de 20,5% sob radiação UV e de 32% sob iluminação solar ambos após 6 h, enquanto que no escuro o descoloramento foi de 0,20% neste intervalo de tempo.

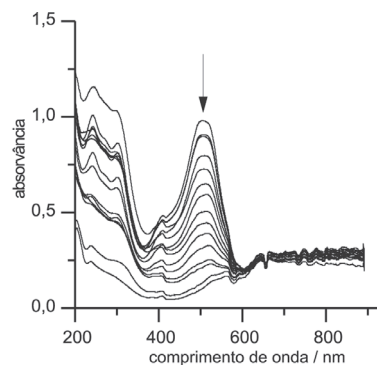
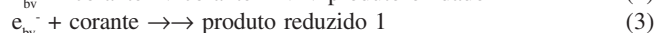
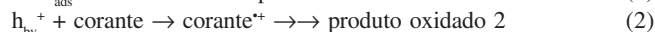
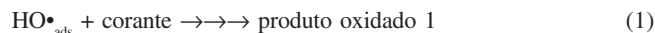


Figura 3. Mudanças espectrais decorrentes da descoloração e degradação do corante DR23 $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, TiO_2 $1,25 \text{ g L}^{-1}$, pH 6,9 a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ em 6 h de irradiação

Estes experimentos demonstraram que ambos, a luz e o semiconductor, são necessários para a descoloração efetiva e degradação de DR23. Isto indica que o TiO_2 ao ser iluminado com radiação $< 380 \text{ nm}$ forma o par elétron-buraco, gerando a partir de H_2O e/ou HO^\bullet , previamente adsorvidos na superfície do fotocatalisador o radical hidroxila, que oxida o corante próximo à superfície de TiO_2 , de acordo com as reações 1-3^{5,13,14}.



A remoção de cor é atribuída à cisão da ligação dupla entre os átomos de nitrogênio ($-\text{N}=\text{N}-$) do azo corante, que funciona como sítio ativo para o ataque oxidativo¹³. As diminuições das bandas com absorções máximas em 240 e 310 nm mostram o desaparecimento de grupos aromáticos. Considerando-se que a descoloração não indica necessariamente a degradação do corante, realizou-se a análise elementar de carbono total na amostra de DR23 ($1,00 \times 10^{-4}$

mol L⁻¹) e na irradiada durante 6 h. Como a concentração inicial de carbono total no corante é de 21,5% e após 6 h de irradiação é de 0,45%, isso indica que 97,9% de DR23 foram degradados durante o processo fotocatalítico.

Efeito da concentração de dióxido de titânio

A concentração de catalisador é um dos principais parâmetros usados nos estudos de degradação, porque para remover com eficiência o corante do efluente é necessário saber a sua concentração ótima. O efeito da concentração de TiO₂ na constante de velocidade de descoloração de DR23 foi estudado em pH natural (6,9), utilizando-se a concentração inicial de azo corante equivalente a 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ e variando-se a concentração do fotocatalisador de 0,5 a 1,5 g L⁻¹ como mostra a Tabela 1. A constante de velocidade aumentou com aumento da concentração do dióxido de titânio, ou seja, de 4,1x10⁻³ min⁻¹ para 0,5 g L⁻¹ até o máximo de 7,17x10⁻³ min⁻¹ para 1,25 g L⁻¹ e diminuiu para 6,18x10⁻³ min⁻¹ para 1,50 g L⁻¹. O aumento da constante de velocidade de descoloração do azo corante que depende da massa do semicondutor indica a produção crescente do par elétron-buraco sob irradiação, promovendo simultaneamente os processos de oxidação e de redução em sua superfície^{15,16}. Por outro lado, o decréscimo da constante de velocidade é atribuído à agregação e sedimentação das partículas de semicondutor, que resulta na diminuição da área interfacial entre o fotocatalisador e o azo corante, assim como impedindo a penetração de luz e causando espalhamento da mesma¹⁷⁻¹⁹.

Tabela 1. Efeitos da variação das concentrações de dióxido de titânio e direct red 23 e de pH sobre as constantes de velocidade de descoloração a 30,0 °C

[TiO ₂]/ g L ⁻¹	[DR23]/10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	pH	<i>k_{obs}</i> /10 ⁻³ min ⁻¹
0,50	1,00	6,9	4,10
0,75	1,00	6,9	5,64
1,00	1,00	6,9	6,27
1,25	1,00	6,9	7,17
1,25	0,85	6,9	4,90
1,25	1,50	6,9	5,62
1,25	1,75	6,9	5,05
1,25	2,00	6,9	4,00
1,25	1,00	5,0	3,13
1,25	1,00	6,0	3,32
1,25	1,00	11,0	3,18
1,50	1,00	6,9	6,18

Efeito da concentração de direct red 23

A concentração de poluente é um parâmetro muito importante no tratamento de efluentes. O efeito da concentração inicial do azo corante na constante de velocidade de descoloração de DR23 foi investigado variando-se a concentração de 0,85x10⁻⁴ a 2,5x10⁻⁴ mol L⁻¹ e mantendo-se constante a concentração de TiO₂ em 1,0 g L⁻¹ a 30 °C. Os resultados estão na Tabela 1.

A maior constante de velocidade de descoloração de 7,17x10⁻³ min⁻¹ ocorreu em DR23 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹, mostrando que nesta concentração houve maior interação dos radicais HO• na superfície do catalisador com as moléculas de corante. Em 0,85x10⁻⁴ mol L⁻¹ de DR23 a constante de velocidade (4,90x10⁻³ min⁻¹) foi menor que em 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹, conforme valor acima mencionado de 7,17x10⁻³ min⁻¹. Supunha-se que fosse maior, uma vez que quanto maior a razão entre as partículas de TiO₂ e as de azo corante, maior

seria o número de sítios ativos de TiO₂ disponíveis para adsorver mais prontamente as moléculas de DR23. Baseado nisto, deveria ter sido obtida uma constante de velocidade de descoloração maior¹², porque as moléculas de substrato seriam imediatamente adsorvidas na superfície do catalisador e degradadas ao colidirem com os fótons. Por outro lado, ao se supor que em condições nas quais as concentrações sejam mais baixas ainda, as moléculas de corante adsorvidas na superfície de TiO₂ estariam relativamente bastante dispersas. Isto significa que a colisão efetiva entre a molécula de azo corante e o fóton com energia de “band gap” torna-se menos provável, ou seja, quanto menor a concentração do azo corante, menor seria a constante de velocidade, justificando assim o resultado obtido. Aumentando na seqüência a concentração de DR23 para 1,25x10⁻⁴ a 2,00x10⁻⁴ mol L⁻¹, foi observada também a diminuição na constante de velocidade de 5,62x10⁻³ para 3,18x10⁻³ min⁻¹. Todavia, neste caso o comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que a geração de radical hidroxila na superfície do catalisador seja menor, pois todos os sítios ativos do semicondutor já estariam ocupados por partículas do corante, diminuindo a eficiência de degradação, quanto maior a concentração do substrato. Ainda, pode ser justificado considerando-se que as moléculas de DR23 absorveriam a radiação UV mais que as partículas de TiO₂, reduzindo a eficiência na fotocatalise devido à diminuição das concentrações de HO• e O₂^{-•}^{12,14,19}.

Efeito do pH

A dependência de pH é um dos parâmetros mais relevantes no processo fotocatalítico, porque as propriedades da superfície do catalisador e a estrutura do substrato podem ser afetadas e alterar a eficiência da fotocatalise²⁰. O pH da solução de azo corante foi variado de 5,0 a 11,0, mantendo-se fixas as concentrações de DR23 em 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ e de TiO₂ em 1,25 g L⁻¹ a 30 °C na descoloração de DR23 como é mostrado na Tabela 1.

O melhor resultado para a degradação fotocatalítica do diazo corante direct red 23 foi obtido em solução neutra (pH = 6,9). A interpretação dos efeitos de pH na eficiência do processo de degradação fotocatalítica é complicada, porque além da carga superficial do semicondutor, fatores como produção de radical hidroxila e natureza do substrato podem interferir na constante de velocidade. Assim, em pH de carga zero (pH_{cz}) equivalente a 6,8, o dióxido de titânio ocorre como TiOH, enquanto é positivamente carregada (TiOH₂⁺) em meio ácido (pH < 6,8) e negativamente carregada (TiO⁻) sob condições alcalinas (pH > 6,8)⁷. Como o radical hidroxila pode ser formado em meio ácido pela reação entre o buraco positivo e a molécula de água adsorvida¹⁹, as constantes de velocidade de descoloração mais baixas em meio ácido (3,13x10⁻² e 3,32x10⁻² min⁻¹) podem ser justificadas pela carga positiva sobre cada átomo de nitrogênio do grupo carbonilamida ligado aos dois grupos hidroxinaftalenosulfônicos, os quais se encontram na forma não ionizada. Desta forma, os átomos de nitrogênio desse grupo repelem a aproximação do dióxido de titânio, uma vez que ambas as espécies estão positivamente carregadas. Além disso, em condições de pH ácido a espécie predominante é o buraco, h_{bv}⁺, menos reativo que HO•^{14,19}. A maior constante de velocidade para remoção de cor (7,17x10⁻² min⁻¹) nas proximidades do ponto isoelétrico de dióxido de titânio pode ser atribuída ao fato de o grupo carbonilamida estar na forma de dipolo e os grupos sulfônicos estarem ionizados, promovendo a adsorção do diazo corante negativamente carregado na superfície do catalisador na forma neutra de TiOH²¹. Isto também pode ser atribuído ao fato de que em solução neutra a alcalina, a espécie predominante seja o radical HO•, gerado pela oxidação de íon hidróxido disponível na superfície de TiO₂. Outra justificativa para a constante de velocidade ser maior em pH natural

é o fato de a solução ter sido acidificada usando HCl, aumentando a quantidade de íons Cl⁻, que poderiam competir com o corante no processo de adsorção, além de poderem agir como seqüestradores de HO• através da reação 4:



Como Cl• é menos reativo que o radical hidroxila, o excesso de Cl⁻ inibe a descoloração de DR23^{22,23}. Uma outra explicação seria que a ligação azo(-N=N-) seja particularmente susceptível ao ataque eletrofílico do radical hidroxila. Como há excesso de H⁺ em pH ácido, estes íons interagem com os grupos azo, diminuindo as densidades eletrônicas e, conseqüentemente, a reatividade do radical hidroxila pelo mecanismo eletrofílico²⁴. Em pH 11,0 a velocidade de descoloração foi menor devido à repulsão, pois ambas as espécies, corante e dióxido de titânio, estão negativamente carregadas.

CONCLUSÃO

O equilíbrio de adsorção/dessorção de DR23 na superfície de TiO₂ foi atingido em 45 min de agitação no escuro. A fotocatalise mediada por TiO₂ foi influenciada pelas concentrações do substrato, catalisador e pH. A remoção de cor de DR23 em suspensão de TiO₂ sob irradiação artificial foi maior quando foram utilizadas as concentrações respectivamente iguais a 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ e 1,25 g L⁻¹, em pH natural 6,9 a 30,0 °C. A análise de carbono total e o desaparecimento do pico de absorção e dos grupos aromáticos indicam que o azo corante DR23 foi 97,9% degradado e 98% descolorido respectivamente, ou seja, a descoloração e a degradação ocorreram simultaneamente em 6 h de irradiação, seguindo o comportamento cinético de primeira ordem. Isto indica que a fotocatalise heterogênea em suspensão de TiO₂ é uma alternativa promissora para tratamento de corantes têxteis, principalmente em razão da simplicidade operacional, além da possibilidade de utilização da radiação solar como meio para diminuir o tempo de reação e o custo.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro ao projeto, à CAPES, pela verba do PROAP e à Profa. Dra. T. de J. Faria pela discussão de alguns resultados.

REFERÊNCIAS

1. Araujo, F. V. da F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 11.
2. Guarantini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 71.
3. de Souza, C. R. L.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 226.
4. Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinou, D.; *Water Res.* **2006**, 40, 1276.
5. Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, 141, 47.
6. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. Em *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Serpone, N.; Pelizzetti, E., eds.; Wiley: New York, 1989, cap.18.
7. Hoffmann, M. R.; Martin, S. C.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
8. Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poullos, I.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, 175, 29.
9. Gouvêa, C. A. K.; Wypych, F.; Moraes, S. G.; Durán, N.; Nagata, N.; Peralta-Zamora, P.; *Chemosphere* **2000**, 40, 433.
10. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; *Appl. Catal., B* **2002**, 37, 1.
11. Augugliaro, V.; Litter, M.; Palmisano, L.; Soria, J.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2006**, 7, 127.
12. Garcia, J. C.; Takashima, K.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 155, 215.
13. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 157, 111.
14. Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.; *Appl. Catal., B* **2004**, 49, 1.
15. So, C. M.; Cheng, M. Y.; Yu, J. C.; Wong, P. K.; *Chemosphere* **2002**, 46, 905.
16. Hu, C.; Yu, J. C.; Hao, Z.; Wong, P. K.; *Appl. Catal., B* **2003**, 46, 35.
17. Sauer, T.; Cesconeto Neto, G.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, 149, 147.
18. Habibi, M. H.; Hassanzadeh, A.; Mahdavi, S.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, 172, 89.
19. Muruganadhan, M.; Swaminathan, M.; *Dyes Pigm.* **2006**, 68, 133.
20. Poullos, I.; Kositz, M.; Kouras, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, 115, 175.
21. Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poullos, I.; *Appl. Catal., B* **2005**, 59, 83.
22. Wang, K.; Zhang, J.; Lou, L.; Yang, S.; Chen, Y.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, 165, 201.
23. Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Shokri, M.; *Chemosphere* **2004**, 55, 129.
24. Muruganadhan, M.; Swaminathan, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 81, 439.