

FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA DE ATRAZINA SOBRE DIÓXIDO DE TITÂNIO: EFEITO DE DIFERENTES PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Henrique de Santana*, Carlos Eduardo Bonança e Keiko Takashima

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-970 Londrina - PR

Recebido em 13/9/02; aceito em 17/4/03

PHOTOELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF ATRAZINA ON TITANIUM DIOXIDE: EFFECT OF DIFFERENT EXPERIMENTAL PARAMETERS. The atrazine photoelectrochemical degradation has been examined in solutions containing TiO_2 on immobilized films under a variety of experimental conditions. It was possible to observe that the supporting electrolyte nature affects the intensity of the photocurrent, being an indicative of the adsorption process. The disappearance of the organic molecule follows approximately a pseudo-first order kinetic. As mineralization product, NH_4^+ and NO_3^- ion have been identified. These results indicated that the formation of NH_4^+ ion can be associated to the effect of atrazine adsorption, due to need of potential adaptation together with a variation in the supporting electrolyte concentration.

Keywords: photoelectrocatalytic degradation; TiO_2 ; atrazine.

INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), Figura 1, é usada como um herbicida nas culturas de algodão, milho, soja, feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e no preparo de áreas para o plantio. Suas principais características como herbicida são alto potencial de lixiviamento, lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor e moderada solubilidade em água (30 mg L^{-1}). A toxicidade de atrazina é bastante alta para os seres vivos¹.

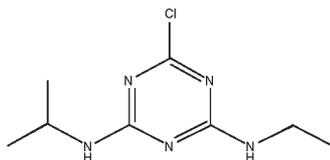


Figura 1. Estrutura química da atrazina

Arântegui *et al.*² em seu trabalho sobre a degradação de atrazina por radiação ultravioleta mostrou que os produtos formados são igualmente tóxicos. Assim, a busca de um método eficaz para a degradação da atrazina a produtos inofensivos ao meio ambiente, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA), vêm atraindo grande interesse da comunidade científica. Esse processo é baseado na formação de radicais hidroxila que, por serem agentes altamente reativos, promovem a mineralização de compostos orgânicos³. Os POA dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, onde radicais são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar como heterogêneos os processos que envolvem a utilização de semicondutores (fotocatálise heterogênea).

Dentre os óxidos metálicos semicondutores como TiO_2 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 e Fe_2O_3 , o TiO_2 é o mais frequentemente utilizado, por ser considerado bastante ativo na fotocatalise de degradação de substâncias orgânicas, na forma de suspensões aquosas⁴.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor, TiO_2 , por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência e elétrons na banda de condução. As lacunas mostram potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem, conseqüentemente, oxidar contaminantes orgânicos^{3,5}.

As degradações que utilizam suspensões de TiO_2 são experimentalmente muito trabalhosas pois levam à necessidade de sucessivas filtrações para separação dos produtos da reação e o óxido. A fixação do catalisador num suporte estacionário torna a técnica mais prática, eliminando a etapa de filtração. Desta forma, podem ser confeccionados dispositivos do tipo reator tubular de vidro⁶ e membranas cerâmicas⁷ adequados para criar um sistema fechado de tratamento de águas.

Vinodgopal *et al.*⁸ descreveram um método conveniente para acelerar a reação de fotodegradação do 4-clorofenol, pela aplicação de um potencial externo sobre eletrodos recobertos com filmes particulados de TiO_2 . A cela eletroquímica contendo o 4-clorofenol em solução de NaOH $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ era irradiada por uma lâmpada UV e sobre o eletrodo contendo TiO_2 era mantido um potencial anódico de $0,6 \text{ V(ECS)}$.

A degradação fotocatalítica da atrazina sobre TiO_2 ocorre através de uma série de etapas complexas⁹. Alguns intermediários têm sido identificados e o principal produto formado é o ácido cianúrico. Os dois nitrogênios remanescentes dos grupos substituintes alquilamino na molécula de atrazina formam, após longos períodos de irradiação, os íons NO_3^- e NH_4^+ .

Muitos dos trabalhos atualmente descritos na literatura consideram separadamente os seguintes parâmetros: intensidade da radiação ultravioleta¹⁰, tempo de irradiação¹¹, TiO_2 dopado com diferentes íons metálicos de transição¹², natureza e espessura do filme de TiO_2 ¹³, influência do potencial aplicado¹⁴ e influência do pH^{14,15}, com o objetivo de aumentar a eficiência do processo catalítico. No entanto, fatores que influenciam na adsorção da espécie estudada sobre o eletrodo de TiO_2 não têm sido abordados.

Neste trabalho são apresentadas as evidências do comportamento fotoeletroquímico do filme de óxido de titânio em diferentes eletrólitos,

*e-mail: hensan@uel.br

na presença ou na ausência de atrazina, as quais comprovam a adsorção do herbicida. São apresentados os efeitos de alguns parâmetros estudados sobre a degradação e a mineralização da atrazina.

PARTE EXPERIMENTAL

Em todos os experimentos foram utilizados reagentes P. A. e água Milli-Q.

Preparação do filme particulado de TiO₂

Foi preparada uma solução com 0,39 mL de NH₄OH e 0,34 mL de H₂O₂, diluídos para 10 mL com água deionizada (Milli-Q). Esta solução foi adicionada a 0,70 g de TiO₂ em um bquer de 25 mL e aquecida até formação de gel a 75 °C, sob agitação magnética por ~2 h conforme descrito por Natarajan e Nogami¹⁶. Para aumentar a fluidez do gel, foram adicionadas 3 gotas de Triton X-100 e 7 gotas de acetilacetona, conforme descrito por Nazeeruddin *et al.*¹⁷. A emulsão formada foi cuidadosamente depositada sobre vidro condutor ITO (óxido de estanho dopado com índio) sobre uma área de aproximadamente ~ 2,41 cm². Após a secagem dos filmes em estufa a 70 °C por 20 min, foram levados a uma mufla e sinterizados a 400 °C por 4 h. Uma segunda camada de dióxido de titânio também foi depositada sobre alguns vidros condutores para verificar o efeito da espessura de TiO₂ depositado na degradação da atrazina.

Câmara de irradiação

Para a realização do experimento foi montada uma câmara de irradiação, conforme ilustrada na Figura 2. A lâmpada de vapor de Hg (com 100 W da Toshiba, modelo SHL-100UVQ, com uma larga banda de emissão no UV e Vis) foi fixada num suporte (A) na base sobre o qual foi colocado um anteparo móvel entre a lâmpada e a cela eletroquímica. Um ventilador colocado neste suporte dissipa o calor gerado pela lâmpada. Na parte frontal da câmara foi colocada uma cortina para evitar a passagem de luz. Em todos os experimentos com irradiação, a solução foi deaerada continuamente através do borbulhamento com N₂. A cela eletroquímica, envolta por uma camisa de vidro, foi refrigerada com a circulação de água proveniente do banho termostático (com refrigeração da Microquímica modelo MQBTC99-20) e a temperatura mantida em torno de 25 ± 1 °C (pois a intensidade da fotocorrente é alterada em função da temperatura). A temperatura da solução foi medida com o termopar equipado com leitor digital.

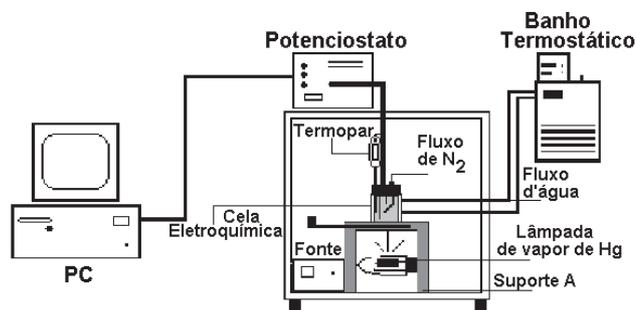


Figura 2. Arranjo experimental para fotocatalise eletroquímica

Medidas eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica e fotoeletroquímica foram realizadas em uma cela com único compartimento, onde foram dispo-

tos adequadamente os eletrodos de referência (Ag/AgCl), auxiliar (platina) e o de trabalho (ITO-TiO₂) e conectados ao Potenciostato (Microquímica modelo MQPG-01 acoplado ao microcomputador PC com sistema de aquisição e tratamento de dados).

Determinação da concentração de atrazina fotodegradada

Amostras de 0,4 mL foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e a fotodegradação da atrazina foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis (CLAE da Shimadzu modelo ClassLG10), utilizando-se a coluna Hypersil C-18 de 25 x 0,4 mm com fase móvel formada por acetonitrila e água na razão de 50:50 (v/v), a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹, a 35 °C e monitorado a 220 nm.

Determinação da concentração de NH₄⁺

A concentração do íon amônio formado após 8 h de fotodegradação foi determinada espectrofotometricamente pelo método de Berthelot modificado¹⁸. O método consiste na reação do íon NH₄⁺ com hipoclorito e salicilato em meio alcalino, catalisado pelo íon nitropruciato. O composto formado tem absorvância máxima em 694 nm.

Determinação da concentração de NO₃⁻

A concentração do íon nitrato formado após 8 h de fotodegradação foi determinada espectrofotometricamente pelo método de redução em coluna de cádmio amalgamado com Cu¹⁹. O nitrito assim produzido é determinado espectrofotometricamente por diazotização com sulfanilamida e acoplado com N-(1-naftil)-etilenodiamida di-hidroclorato. O azo composto formado tem absorvância máxima em 543 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando a atrazina é irradiada com o mesmo comprimento de onda no qual é observado sua absorção no espectro UV-Vis, inicia-se um processo de degradação exclusivamente fotoquímico, com baixo rendimento para se utilizar como técnica cuja finalidade é o tratamento de águas. Assim, inicialmente serão discutidas as condições experimentais para evitar este processo.

A lâmpada de vapor de mercúrio, utilizada como fonte de excitação, apresentou raios de emissão entre 185 e 580 nm. Neste intervalo de emissão, a atrazina absorve radiação em 225 e 270 nm, como foi observado no espectro UV-Vis da atrazina. Neste contexto, a emissão da lâmpada de Hg abaixo de 290 nm leva à indesejada degradação fotoquímica da atrazina. Este problema foi contornado utilizando-se uma cela de vidro do tipo Pyrex[®] para filtrar a radiação no intervalo de absorção da atrazina, ou seja, de 200 a 300 nm.

Nesta cela, a solução contendo atrazina foi irradiada e foram coletadas alíquotas de solução em intervalos de tempo pré-determinados. Os espectros de absorção de solução de atrazina na região do UV-Vis em função do tempo de irradiação apresentaram-se reproduzíveis após 120 min de irradiação, indicando a não decomposição fotoquímica da atrazina.

Para ocorrer o processo fotocatalítico no filme de TiO₂, este deve ser excitado com uma energia superior a 3,2 eV ($\lambda > 386$ nm), que é a energia do "gap" entre as bandas de valência e condução. Entretanto, como foi observado no espectro de absorção do Pyrex[®], esta radiação não foi absorvida pelo vidro. Neste contexto, a intensa emissão da lâmpada de vapor de Hg acima de 300 nm é adequada para excitar o TiO₂, sem degradar fotoquimicamente a atrazina em solução.

Para Vinodgopal *et al.*⁸, durante os processos de irradiação do sistema ITO-TiO₂ pode ocorrer o fenômeno de recombinação do par elétron/buraco. Para evitar esta recombinação, aplica-se um potencial de oxidação ao eletrodo de trabalho e induz-se a formação de uma superfície oxidante. Foi comprovado, através de experimento da medida do potencial de equilíbrio do sistema ITO-TiO₂/Na₂SO₄, que a irradiação do eletrodo desloca o potencial de equilíbrio para valores mais catódicos (de -0,20 para -0,65 V), ou seja, mais redutores. Desta forma, é necessária a aplicação de um potencial eletroquímico sobre o eletrodo de trabalho para tornar a superfície carregada positivamente, de modo a que possa receber os elétrons provenientes das espécies em solução.

O comportamento eletroquímico do sistema ITO-TiO₂ foi investigado por voltametria cíclica em soluções de diferentes eletrólitos: KI, KCl e Na₂SO₄, na ausência de herbicida. Em solução de KI 0,1 mol L⁻¹ pode ser observada a presença de uma corrente anódica em 0,45 V, devido à reação de desprendimento de oxigênio. Os dois outros eletrólitos apresentaram a reação eletroquímica de oxidação após o potencial de 1,0 V. Foi observado que, para os três eletrólitos suporte, no intervalo de 0,00 a 0,30 V não se observam reações de oxidação ou redução.

O comportamento do eletrodo ITO-TiO₂ nos três eletrólitos foi acompanhado através da variação da corrente gerada em função do tempo com e sem irradiação, como apresentado na Figura 3. Foi aplicado para os três sistemas o potencial de 0,2 V, considerando-se que neste potencial não há geração de corrente proveniente de eletrólise. Como observado na Figura 3, a natureza do eletrólito suporte afetou a intensidade da fotocorrente medida, com menor intensidade para o sistema ITO-TiO₂/I⁻ e maior intensidade para o sistema ITO-TiO₂/SO₄²⁻. Pode ser verificada a baixa afinidade dos íons SO₄²⁻ pela superfície do eletrodo de ITO-TiO₂ comparada com a grande afinidade das moléculas de iodeto, devido à forte adsorção específica deste ânion sobre o eletrodo de trabalho. Uma situação intermediária ocorreu para o sistema ITO-TiO₂/Cl⁻.

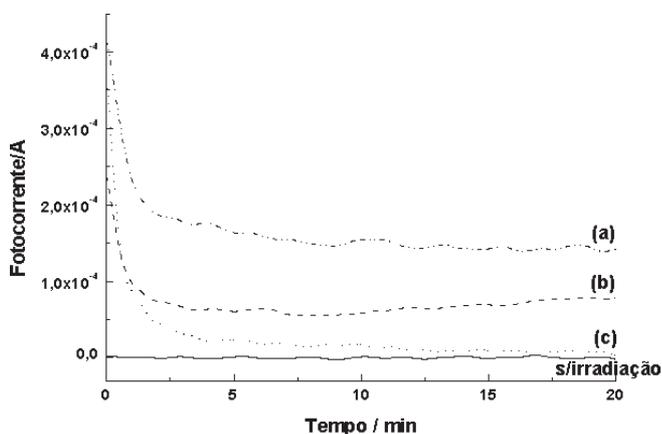


Figura 3. Fotocorrentes dos sistemas ITO-TiO₂ em soluções aquosas contendo (a) Na₂SO₄, (b) KCl ou (c) KI 0,1 mol L⁻¹, com potencial aplicado de 0,20 V. T = 298 K. Área do eletrodo = 4,65 cm² e massa de TiO₂ = 3,20 mg

Para verificar se a atrazina adsorve diretamente na superfície do eletrodo de trabalho ou pode sofrer a ação do eletrólito suporte, atuando como um sítio de adsorção, foram realizadas medidas de fotocorrente na presença do herbicida.

Na Figura 4 observa-se que o valor médio de fotocorrente na presença do herbicida decresce de 15 µA em relação ao valor médio obtido pelo sistema ITO-TiO₂ em Na₂SO₄. Este fato indica que a

adsorção do herbicida ocorre, semelhante à ação de adsorção específica do cloreto e iodeto, facilitada pela pouca afinidade dos íons SO₄²⁻ pela superfície do eletrodo de trabalho. Já o valor médio de fotocorrente do sistema ITO-TiO₂ em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de atrazina, apresentado na Figura 5, não mostrou decréscimo, indicando que o eletrólito deve estar competindo ou privilegiando a adsorção da atrazina sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

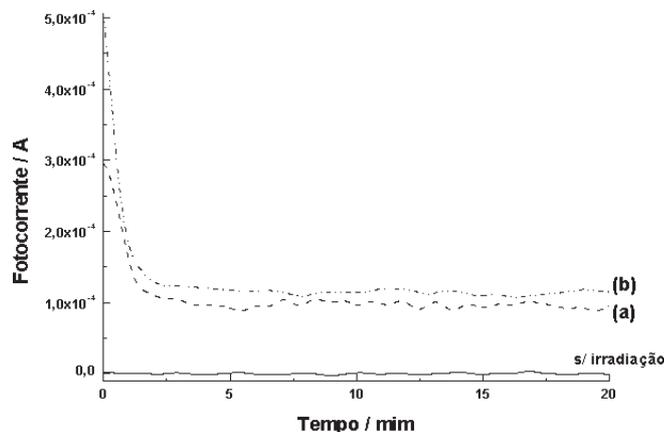


Figura 4. Fotocorrentes do sistema ITO-TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (a) na presença e (b) na ausência de atrazina 5x10⁻⁵ mol L⁻¹. T = 298 K. Área do eletrodo = 4,65 cm² e massa de TiO₂ = 3,18 mg

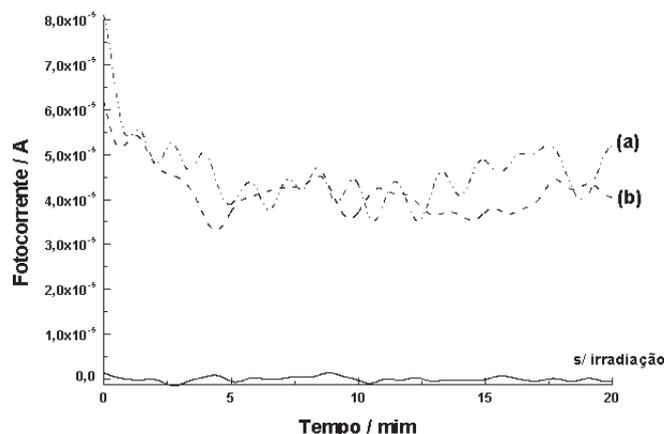


Figura 5. Fotocorrentes do sistema ITO-TiO₂ em KCl 0,1 mol L⁻¹ (a) na presença e (b) na ausência de atrazina 5x10⁻⁵ mol L⁻¹. T = 298 K. Área do eletrodo = 4,65 cm² e massa de TiO₂ = 3,15 mg

Para verificar se o sistema ITO-TiO₂/KCl atua favorecendo ou desfavorecendo a adsorção da atrazina foram estudados diferentes parâmetros através da obtenção, pelas técnicas cromatográficas e espectroscópicas, de dados referentes à degradação e mineralização da atrazina.

Na Tabela 1, é apresentada a matriz experimental elaborada para realização dos experimentos, após estudos prévios deste tema²⁰. Através de um planejamento, foi possível otimizar e organizar os experimentos de degradação, de maneira a obter resultados seguros e confiáveis com o menor número de experimentos realizados. Três parâmetros foram analisados: concentração de KCl (eletrólito), potencial eletroquímico aplicado sobre o eletrodo de trabalho e a espessura de TiO₂ depositado sobre a placa de vidro condutor. Foram utilizados KCl 1,0x10⁻⁴ e 0,10 mol L⁻¹, potencial de 0,4 e 0,8V e massa de TiO₂ depositado de ~2,0 mg e ~3,0 mg.

Tabela 1. Matrix experimental

nº. exp.	[KCl]	potencial	camadas
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

	mol L ⁻¹	V	mg
-	1,0x10 ⁻⁴	0,40	0,20
+	0,10	0,80	0,30

nº exp. – número do experimento; [KCl] – concentração de KCl (eletrólito); potencial – potencial aplicado; mg – massa de TiO₂ depositada sobre ITO

Na Figura 6 são apresentados os comportamentos de fotocorrente do sistema ITO-TiO₂/KCl durante oito horas de irradiação, na presença do herbicida, nas diferentes condições experimentais descritas na matriz experimental (Tabela 1). Podem ser observados dois agrupamentos distintos, A e B. Estes correspondem aos experimentos ímpares e pares, respectivamente. O grupo A apresenta valores de fotocorrente maiores em relação ao do grupo B, demonstrando dois comportamentos diferentes de adsorção do herbicida com as variáveis estudadas.

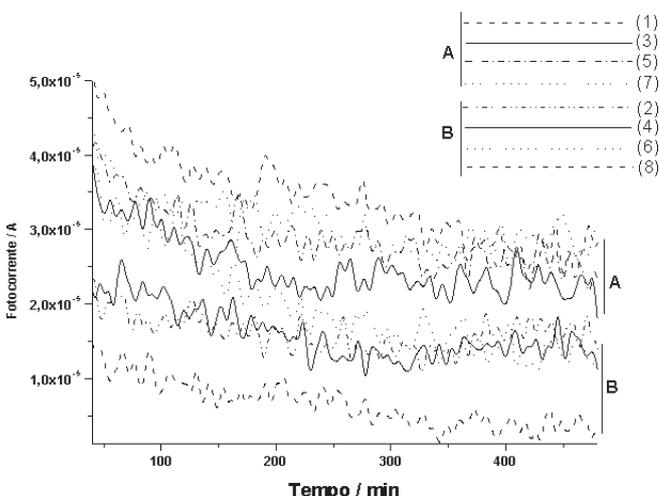


Figura 6. Fotocorrentes do sistema ITO-TiO₂/KCl durante 8 h de irradiação, na presença de atrazina 5x10⁻⁵ mol L⁻¹, nas diferentes condições descritas na matriz experimental da Tabela 1. Grupo A (ímpares): (1) [KCl] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; 0,40 V; 0,20 mg de TiO₂; (3) [KCl] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; 0,80 V; 0,20 mg de TiO₂; (5) [KCl] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; 0,40 V; 0,30 mg de TiO₂; (7) [KCl] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; 0,80 V; 0,30 mg de TiO₂; Grupo B (pares): (2) [KCl] = 0,10 mol L⁻¹; 0,40 V; 0,20 mg de TiO₂; (4) [KCl] = 0,10 mol L⁻¹; 0,80 V; 0,20 mg de TiO₂; (6) [KCl] = 0,10 mol L⁻¹; 0,40 V; 0,30 mg de TiO₂; (8) [KCl] = 0,10 mol L⁻¹; 0,80 V; 0,30 mg de TiO₂. T = 298 K. Área do eletrodo = 4,65 cm²

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de degradação da atrazina e a formação dos produtos de mineralização. As concentrações reais de atrazina foram determinadas, a partir da curva padrão, pela diluição da solução. Nos cromatogramas temporais de atrazina fotodegradada o tempo de retenção para a atrazina foi de 5,8 min (absorção máxima, 220 nm). Os dados obtidos pelo cromatograma

demonstraram um decaimento exponencial da concentração de atrazina fotodegradada em função do tempo, seguindo um comportamento cinético de pseudo primeira ordem. A partir dos logaritmos das concentrações de atrazina em função do tempo foi obtida uma reta cuja inclinação corresponde à constante de velocidade observada (k_{obs}).

Tabela 2. Resultados de degradação da atrazina e formação dos produtos de mineralização

nº. exp.	k _{obs} / 10 ⁻⁴ min ⁻¹	r	[NH ₄ ⁺] / μmol L ⁻¹	[NO ₃ ⁻] / μmol L ⁻¹
1	10,50	0,99395	9,64	3,55
2	5,51	0,99351	84,99	6,37
3	7,69	0,99064	2,15	5,17
4	4,76	0,99691	17,95	4,75
5	9,90	0,97361	2,99	3,69
6	3,37	0,98851	22,88	4,33
7	7,84	0,99845	2,92	3,97
8	5,04	0,99393	22,77	5,17

nº exp. – número do experimento; k_{obs} – constante de velocidade da degradação da atrazina; r – coeficiente de correlação da degradação da atrazina; [NH₄⁺] – concentração do íon amônio formado após 8 h de irradiação; [NO₃⁻] – concentração do íon nitrato formado após 8 h de irradiação

As constantes de velocidades observadas (k_{obs}) na Tabela 2 apresentam valores no intervalo de 10x10⁻⁴ a 3x10⁻⁴ min⁻¹, demonstrando que os experimentos ímpares tiveram constantes de velocidades de degradação de atrazina superiores às dos experimentos pares. Dados preliminares mostraram que uma espécie intermediária e um produto são possíveis de serem formados neste sistema²⁰. O produto observado apresentou tempo de retenção de 2,6 min com absorção máxima entre 220 e 225 nm. O intermediário formado apresentou absorção máxima entre 225 e 230 nm com tempo de retenção em 3,7 min. Provavelmente estas espécies devem ser formadas devido à clivagem de grupos Cl e etil da molécula de atrazina e a análise destes seria possível utilizando um CG-MS²¹.

As concentrações dos íons NO₃⁻ e NH₄⁺ obtidas após 8 h de irradiação, apresentadas na Tabela 2, demonstraram que ocorreu mineralização da atrazina. A resposta às variáveis utilizadas não se mostrou adequada para os íons NO₃⁻, dada a baixa concentração formada, mas para os íons NH₄⁺ foram constatadas diferentes concentrações entre os resultados obtidos.

A tendência observada, nos resultados da Tabela 2, foi que as maiores concentrações de NH₄⁺ foram obtidas nos experimentos pares, onde as mineralizações de atrazina foram superiores aos resultados dos experimentos ímpares. A maior concentração de NH₄⁺ foi obtida na mais alta concentração de KCl, menor potencial aplicado e menor espessura do filme de TiO₂, demonstrando o efeito destes fatores sobre a mineralização da atrazina.

Os resultados obtidos na degradação e mineralização da atrazina, utilizando diferentes parâmetros experimentais, poderiam ser melhor entendidos com auxílio da espectroscopia SERS (“Surface Enhanced Raman Scattering”), considerando que sobre a superfície de TiO₂ o efeito SERS deve ocorrer²². O estudo de adsorção da atrazina em diferentes concentrações de KCl, potenciais aplicados e espessuras do filme de TiO₂ poderia ser monitorado em relação à interação da substância com a superfície. Desta forma, os resultados obtidos na Tabela 2 poderiam ser discutidos em relação a sítios diferentes de adsorção da atrazina sobre o eletrodo de ITO-TiO₂/KCl; comparáveis, por exemplo, ao trabalho de Rubim²³, que estudou a adsorção e

eletroredução de cianopiridinas em eletrodo de prata por SERS. Este pesquisador verificou que estas espécies são adsorvidas perpendicular ou paralelamente à superfície do eletrodo, dependendo do potencial aplicado ao eletrodo e de sua concentração na solução.

CONCLUSÃO

A principal conclusão deste trabalho é que a natureza do eletrólito suporta afeta a intensidade da fotocorrente, sendo um indicativo do processo de adsorção. A ação fotocatalítica do óxido de titânio/Cl sobre a atrazina dividiu-se em dois grupos distintos, A e B, influenciados pelos parâmetros envolvidos no processo.

Os resultados podem indicar que a degradação da atrazina e a formação do íon NH_4^+ (mineralização) estão associadas a sítios diferentes de adsorção da atrazina, privilegiando em um grupo de condições a degradação da atrazina a espécies que não se mineralizam e, em outro, a formação de espécies minerais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa PIBIC-CNPq pelas bolsas de estudo, a A. P. S. F. Farias pelas medidas no CLAE, a R. R. Ishiki pelo auxílio nas medidas espectrofotométricas do íon NH_4^+ e a J. Scarmínio, M. C. Solci e I. S. Scarmínio pelas discussões.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/atrazine>, acessada em Setembro 2002.
2. Arántegui, J.; Prado, J.; Chamarro, E.; Esplugas, S.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *88*, 65.
3. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
4. Maillard-Dupuy, C.; Guillard, C.; Pichat, P.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 941.
5. Hidaka, H.; Asai, Y.; Zhao, J.; Nohara, K.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8244; Mills, A.; Hunte, S. L.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *108*, 35; Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1369; Kormann, C.; Bahnmann, D. W.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 494.
6. Matthews, R. W.; *J. Catal.* **1988**, *112*, 264.
7. Sabate, J.; Anderson, M. A.; Kikkawa, H.; Edwards, M.; Hill, Jr. C. G.; *J. Catal.* **1991**, *127*, 167.
8. Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *70*, 95.
9. Pelizzetti, E.; Minero, P.; Piccinini, P.; Vicenti, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 183.
10. Bouzaza, A.; Laplanche, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *150*, 207.
11. Konstantinou, I. K.; Sakkas, V. A.; Albanis, T. A.; *Water Res.* **2002**, *36*, 2733.
12. Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E.; Ikeda, S.; Marci, G.; Ohtani, B.; Palmisano, L.; *Catal. Today* **2002**, *75*, 87.
13. Palombari, R.; Ranchella, M.; Rol, C.; Sebastiani, G. V.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 359.
14. Jiang, D.; Zhao, H.; Jia, Z.; Cao, J.; John, R.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *144*, 197.
15. An, T.; Xiong, Y.; Li, G.; Zha, C.; Zhu, X.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *152*, 155.
16. Natarajan, C.; Nogami, G.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1547.
17. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
18. Patton, C. J.; Crouch, S. R.; *Anal. Chem.* **1997**, *49*, 464.
19. Parsons, T. R.; Maita, Y.; Lalli, C. M.; *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*, Pergamon Press: Oxford, 1984.
20. Santana, H. de; Bonancea, C. E.; Takashima, K.; Scarmínio, I. S.; Solci, M. C.; Khalaf, P.; Pelicho, A. F.; Yassumoto, L.; *Resumos do XLI Congresso Brasileiro de Química*, Porto Alegre, Brasil, 2001; Santana, H. de; Bonancea, C. E.; Khalaf, P.; Pelicho, A. F.; Yassumoto, L.; Scarmínio, I. S.; Solci, M. C.; Takashima, K.; *Resumos do IX Encontro de Química da Região Sul*, Londrina, Brasil, 2001.
21. Pospíšil, L.; Trsková, R.; Fuoco, R.; Colombini, M. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *395*, 189.
22. Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 541.
23. Rubim, J. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *220*, 339.