



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATEUS SALES MEDEIROS DE ALMEIDA COSTA

**ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES XANTÊNICOS UTILIZANDO
OS SISTEMAS UV/TiO₂ e UV/S₂O₈.**

FORTALEZA

2020

MATEUS SALES MEDEIROS DE ALMEIDA COSTA

ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES XANTÊNICOS UTILIZANDO OS
SISTEMAS UV/TiO₂ e UV/S₂O₈.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Elisane Longhinotti.
Co orientadora: Prof.^a Dra. Helena Becker.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C874e Costa, Mateus Sales Medeiros de Almeida.
Estudo de fotodegradação de corantes xantênicos utilizando os sistemas UV/TiO₂ e UV/S₂O₈ / Mateus Sales Medeiros de Almeida Costa. – 2020.
91 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
Coorientação: Profa. Dra. Helena Becker.
1. Fotodegradação. 2. Corantes Xantênicos. 3. Persulfato. 4. TiO₂. 5. Funções Fukui. I. Título.
CDD 540
-

MATEUS SALES MEDEIROS DE ALMEIDA COSTA

ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES XANTÊNICOS UTILIZANDO OS
SISTEMAS UV/TiO₂ e UV/S₂O₈.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Elisane Longhinotti (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr^a. Dávila Zampiere
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr^a. Idalina Maria Moreira de Carvalho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Norberto de Kássio Monteiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Pádua e
Marinêis, ao meu irmão Marcos e amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, cuja soberana mão permitiu o ingresso e conclusão da pós-graduação.

À CNPq e Capes, pelo investimento no projeto, sem o qual não seria possível concluir o projeto.

Às Prof.^a. Dra. Elisane e Helena Becker, por todo apoio os quais foram indispensáveis para meu amadurecimento como pesquisador profissional.

Aos professores participantes da banca examinadora do exame de qualificação Adonay Loyola, Dávila Zampieri e Pierre Basílio pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões. E aos professores participantes da banca de defesa Dávila Zampiere, Norberto de Kássio, Idalina Carvalho.

Aos meus Pais, que nunca deixaram de me apoiar na faculdade, seja no incentivo a perseverança, nos livros e nos cafês nas noites atarefadas.

A cada um dos colegas do LABMA, pelo ensino e suporte nas análises envolvidas no presente trabalho.

Aos laboratórios parceiros, LABPOA, GQT, LABIO e LAQA, pela disponibilidade dos equipamentos e pelo incentivo a pesquisa.

Aos amigos, em especial ao Pedro André pela presença a cada estreia no cinema, e a Sarah, que apesar de ser fã incorrigível da segunda melhor editora, por ser de longe a melhor companhia.

RESUMO

A presença de corantes em reservatórios hídricos não só confere cor atípica à água, como também representa problemas socioambientais. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como metodologias que visam degradar poluentes orgânicos. Dentre os POAs, a fotodegradação vem sendo empregada para produção de espécies radicalares oxidantes, como hidroxil. O objetivo do presente trabalho consiste em comparar os métodos de fotodegradação de corantes pertencentes ao grupo dos xantenos, com diferentes fontes de radicais oxidantes. Para tal estudo, os corantes Rodamina B, Eosina amarelada e Fluoresceína sódica foram submetidas a reações fotoquímicas em presença de TiO_2 e persulfato ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, denominado PS a efeito de simplificação). Também foi avaliado a influência da radiação UV e presença de persulfato em sistemas controles. Os experimentos foram seguidos por espectrofotometria UV-Vis, Carbono Orgânico Total (COT) e espectroscopia de fluorescência. Cálculos teóricos, utilizando as funções condensadas de Fukui foram utilizados para comparação com resultados experimentais. Verificou-se por meio de sistemas controles (experimentos sem luz) que a combinação de TiO_2 e PS com a radiação UV contribui para a formação de radicais oxidantes $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} . Em valores de pH de 3,0 e 11,0 observou-se maior porcentagem de fotodegradação dos corantes, sendo portanto, estas condições adotadas nos demais estudos. Ao empregar o sistema com UV/PS em pH 11,0 observou-se fotodegradações de 70,6%, 94,5% e 97,4% para a RhB, EY e Fl, respectivamente, em 180 minutos. Por outro lado, ao empregar UV/ TiO_2 em pH 11,0, o percentual de degradação foi superior a 99% em 90 minutos para os três corantes estudados. A cinética reacional do sistema corante UV/PS segue o modelo de pseudo-primeira ordem e foi constatado que, dentre os corantes estudados, a Fluoresceína é o mais dependente da presença de radicais. As análises de COT apresentaram uma mineralização para a RhB, EY e Fl em 82,32%, 85,21% e 87,54% ao se empregar persulfato em pH 3,0 e percentuais de 61,65%, 68,17% e 71,01% foram obtidos ao se empregar TiO_2 em pH 11,0, respectivamente. Estudo da participação dos radicais na degradação por persulfato, usando etanol e *tert*-butanol como sequestrantes de radicais, sugerem que a reação ocorre por duas vias, radicalar ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet}) e não radicalar. Estudos de inibição dos radicais na degradação por TiO_2 em pH 3,0 e 11,0, indicam uma queda de 41,1 e 93,3 % sugerindo a atuação do radical hidroxil. Cálculos teóricos utilizando as funções condensadas de Fukui foram associado com a variação espectral da degradação dos corantes e deram indícios sobre as vias preferenciais de degradação.

Palavras-chave: Fotodegradação. Corantes Xantênicos. Persulfato. TiO_2 . Funções Fukui.

ABSTRACT

The presence of dyes in water reservoirs not only gives an atypical colour to water, but also represents socio-environmental problems. In this context, advanced oxidative processes (AOPs) emerge as methodologies that aim to degrade organic pollutants. Among the AOPs, photodegradation has been used to produce radical oxidizing species, such as hydroxyl. The objective of this study is to compare the photodegradation methods of dyes belonging to the group of xanthenes, with different sources of oxidizing radicals. For this study, the dyes Rhodamine B, Yellowish Eosin and Sodium Fluorescein were subjected to photochemical reactions in the presence of TiO₂ and persulfate (K₂S₂O₈, called PS for simplification effect). The influence of UV radiation and the presence of persulfate in control systems were also evaluated. The experiments were followed by UV-Vis spectrophotometry, Total Organic Carbon (TOC) and fluorescence spectroscopy. Theoretical calculations using Fukui condensed functions were used for comparison with experimental results. It was verified through control systems (experiments without light) that the combination of TiO₂ and PS with UV radiation contributes to the formation of oxidant radicals SO₄^{•-} and HO[•]. In pH values of 3.0 and 11.0 a higher percentage of photodegradation of dyes was observed, and therefore these conditions were adopted in other studies. When using the system with UV/PS at pH 11.0 photodegradation of 70.6%, 94.5% and 97.4% for RhB, EY and Fl, respectively, was observed in 180 minutes. On the other hand, when using UV/TiO₂ at pH 11.0, the percentage of degradation was greater than 99% in 90 minutes for the three dyes studied. The reactional kinetics of the UV/PS staining system follows the pseudo-first order model and it was found that, among the dyes studied, Fluorescein is the most dependent on the presence of radicals. The TOC analyses showed a mineralization for RhB, EY and Fl in 82.32%, 85.21% and 87.54% when using persulfate at pH 3.0 and percentages of 61.65%, 68.17% and 71.01% were obtained when using TiO₂ at pH 11.0, respectively. A study of the participation of radicals in degradation by persulfate, using ethanol and tert-butanol as radical sequestrants, suggests that the reaction occurs by two routes, radical (SO₄^{•-} and HO[•]) and not radical. Studies of inhibition of radicals in TiO₂ degradation at pH 3.0 and 11.0, indicate a drop of 41.1 and 93.3 % suggesting the action of the hydroxyl radical. Theoretical calculations using Fukui condensed functions were associated with the spectral variation of dye degradation and gave indications about the preferred degradation pathways.

Keywords: Photodegradation. Xanthenic Dyes. Persulphate. TiO₂. Fukui functions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Diagrama de distribuição de espécies e estruturas químicas da Rodamina B.....	19
Figura 2	- Diagrama de distribuição de espécies e estruturas químicas da Eosina.....	20
Figura 3	- Diagrama de distribuição de espécies e estruturas químicas da Fluoresceína sódica.	21
Figura 4	- Representação da redução da energia de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ com aumento da conjugação.....	23
Figura 5	- Espectro UV-Vis das soluções dos corantes em estudo. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, pH 11,0, temperatura a 25 ± 1 °C.	31
Figura 6	- Degradação de RhB, EY e FI em sistemas controle em pH 3,0 e 11,0. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, luz UV 25W, tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 ± 1 °C.	35
Figura 7	- Diagrama de Jablonski simplificado.	36
Figura 8	- Variação da intensidade de fluorescência pelo comprimento de onda da a) RhB em $\lambda_{\text{ex.}} 556 \text{ nm}$, c) FI em $\lambda_{\text{ex.}} 436 \text{ nm}$, e e) EY em $\lambda_{\text{ex.}} 520 \text{ nm}$, e variação da intensidade de absorção do b) RhB, d) FI, e f) EY. Condições experimentais para o sistema UV: de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ dos corantes, pH 3,0.	37
Figura 9	- Consumo de DPBF em função do tempo de irradiação em solução aquosa pH 3,0 sem e com os corantes (a 10,0 mol L^{-1}), conforme indicado. $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$	38
Figura 10	- Otimização da concentração de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ na fotodegradação da Rodamina B. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, temperatura a 25 ± 1 °C em pH 11,0.	39
Figura 11	- Percentual de degradação da Rodamina B em pH 3,0; 5,0; 8,0 e 11,0 empregando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 ± 1 °C.	40
Figura 12	- Comparação da degradação da Rodamina B por ajuste em diferentes ácidos. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 ± 1 °C em pH 3,0.	41

Figura 13 - Variação da concentração de Rodamina B com o tempo de reação e presença de $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH $11,0 \pm 0,2$	42
Figura 14 - Taxa de degradação de Rodamina B com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH $11,0 \pm 0,2$	43
Figura 15 - Variação da concentração de Eosina amarelada com o tempo de reação e com presença de $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$	44
Figura 16 - Taxa de degradação da Eosina amarelada com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$	45
Figura 17 - Variação da concentração de Fluoresceína sódica com o tempo de reação e com presença de $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$	46
Figura 18 - Taxa de degradação da Fluoresceína com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$	46
Figura 19 - Lotes de primeira ordem para degradação de corantes no sistema PS/UV para degradação de corantes no sistema UV/PS com pH 3,0 e 11,0. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	47
Figura 20 - Valores de COT no início e final da fotodegradação da Rodamina B. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $3,0 \pm 0,2$	49
Figura 21 - Otimização dos inibidores a) EtOH e b) TBA. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$	50

Figura 22 - Efeitos de inibição dos supressores radicais na degradação dos corantes utilizando diferentes sistemas: a) sistema PS a pH 3,0, b) sistema UV/PS a pH 3,0, c) sistema PS a pH 11,0 e d) sistema UV/PS a pH 11,0. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [K ₂ S ₂ O ₈] = 5,0 mmol L^{-1} , [EtOH] = [TBA] = 500 mmol L^{-1} tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ pH 3,0 \pm 0,2 e 11,0 \pm 0,2.	51
Figura 23 - Valores de ΔE_{gap} HOMO-LUMO de todas as formas proteolíticas do RhB, EY e FI obtidas em B3LYP/6-31+G (d, p).	54
Figura 24 - Representações pictóricas das geometrias otimizadas com três valores de f_k mais elevados para cada molécula estudada a)EY ⁻ , b)EY ²⁻ , c)FI, d)FI ²⁻ , e)RhB ⁺ e f) RhB [±]	56
Figura 25 - Variação nos espectros de absorção UV-Vis da RhB, EY e FI no sistema UV/PS. Condições experimentais: [corante] = 10 μmolL^{-1} , [PS] = 5 mmolL^{-1} , pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	57
Figura 26 - Alterações dos espectros de absorção visíveis à luz UV para RhB no sistema UV/PS. Condições experimentais: [RhB] = 10 μmolL^{-1} , [PS] = 5 mmolL^{-1} , pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	59
Figura 27 - Alterações dos espectros de absorção UV-Vis para EY no sistema UV/PS. Condições experimentais: [EY] = 10 μmolL^{-1} , [PS] = 5 mmolL^{-1} , pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	61
Figura 28 - Alterações dos espectros de absorção UV-Vis para FI no sistema UV/PS. Condições experimentais: [FI] = 10 μmolL^{-1} , [PS] = 5 mmolL^{-1} , pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	62
Figura 29 - Representação do Band Gap para diferentes compostos.	65
Figura 30 - Processos da fotocatalise heterogênea.	66
Figura 31 - Percentual de degradação da Rodamina B em pH 3,0; 5,0; 8,0 e 11,0 empregando TiO ₂ . Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, [TiO ₂] = 62,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	69

Figura 32 - Variação da concentração de Rodamina B com o tempo de reação e presença de TiO ₂ como catalisador. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C a pH 11.	70
Figura 33 - Taxa de degradação de Rodamina B com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , [K ₂ S ₂ O ₈] = 5,0 mmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C a pH 11,0 ± 0,2.	71
Figura 34 - Variação da concentração de Eosina amarelada com o tempo de reação e com presença de TiO ₂ como catalisador. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C pH 11,0 ± 0,2.	72
Figura 35 - Taxa de degradação da Eosina amarelada com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C pH 11,0 ± 0,2.	73
Figura 36 - Variação da concentração de Fluoresceína sódica com o tempo de reação e com presença de TiO ₂ como catalisador. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C pH 11,0 ± 0,2.	74
Figura 37 - Taxa de degradação da Fluoresceína com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [K ₂ S ₂ O ₈] = 5,0 mmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C pH 11,0 ± 0,2.	74
Figura 38 - Valores de COT no início e final da fotodegradação da Rodamina B. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25,0 ± 1,0 °C, pH 11,0 ± 0,2.	75
Figura 39 - Efeito dos inibidores de radicais hidroxil nos sistemas contendo TiO ₂ . Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L ⁻¹ , [TiO ₂] = 62,6 μmol L ⁻¹ , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25,0 ± 1,0 °C pH 3,0 ± 0,2 e 11,0 ± 0,2.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de corantes sintéticos.....	18
Tabela 2 - Sistemas típicos de POAs.....	25
Tabela 3 - Curvas de calibrações para os corantes xantenoídes nos respectivos $\lambda_{\text{máx.}}$, em função do pH.	31
Tabela 4 - Constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) para RhB, EY e Fl no sistema UV/PS.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
COT	Carbono Orgânico Total
DPBF	1,3-Difenilisobenzofurano
EtOH	Etanol
EY	Eosina Amarelada
GQT	Grupo de Química Teórica
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LABPOA	Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
POA	Processo Oxidativo Avançado
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PS	Persulfato
RhB	Rodamina B
TBA	Álcool Terc-butílico
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	16
1.1	Prefácio	16
1.2	Objetivos	17
1.2.1	Objetivo Geral	17
1.2.2	Objetivo Específicos	17
1.3	Introdução	18
1.3.1	Corantes	18
1.3.1.1	Corantes Xantenos	18
1.3.1.1.1	Rodamina B	19
1.3.1.1.2	Eosina Amarelada	20
1.3.1.1.3	Fluoresceína sódica	21
1.3.2	Grupos cromóforos	22
1.3.3	Métodos de remoção de corantes	23
1.3.3.1	Processos Oxidativos Avançados	24
2	CAPÍTULO 2: FOTODEGRADAÇÃO POR $K_2S_2O_8$	27
2.1	Introdução	27
2.2	Metodologia	28
2.2.1	Reagentes e soluções	28
2.2.2	Preparo das amostras	28
2.2.3	Teste relacionado a influência da radiação UV e presença de $K_2S_2O_8$	28
2.2.4	Efeito do pH	30
2.2.5	Testes de fotodegradação	30
2.2.6	Espectrofotometria UV-Vis	30
2.2.7	Carbono Orgânico Total	32
2.2.8	Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B	32
2.2.9	Detalhes dos cálculos computacionais	33
2.3	Resultados e discussão	34
2.3.1	Otimização dos parâmetros para geração de radicais oxidantes	34
2.3.1.1	Efeito da radiação UV e da presença de $K_2S_2O_8$	34
2.3.1.2	Otimização dos oxidantes	39
2.3.2	Efeito do pH	40

2.3.3	<i>Testes Catalíticos</i>	42
2.3.3.1	<i>Estudo da degradação de Rodamina B</i>	42
2.3.3.2	<i>Estudo da degradação de Eosina Amarelada</i>	43
2.3.3.3	<i>Estudo da degradação de Fluoresceína Sódica</i>	45
2.3.4	<i>Dados Cinéticos da fotodegradação dos xantenos</i>	47
2.3.5	<i>Carbono Orgânico Total</i>	49
2.3.6	<i>Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B</i>	50
2.3.7	<i>Estudos computacionais</i>	53
2.3.8	<i>Análise da variação espectral</i>	57
2.4	Conclusão	63
3	CAPÍTULO 3: FOTODEGRADAÇÃO POR TiO₂	65
3.1	Introdução	65
3.2	Metodologia	66
3.2.1	<i>Reagentes e soluções</i>	66
3.2.2	<i>Preparo das amostras</i>	67
3.2.3	<i>Efeito do pH</i>	67
3.2.4	<i>Testes de fotodegradação</i>	67
3.2.5	<i>Espectrofotometria UV-Vis</i>	68
3.2.6	<i>Carbono Orgânico Total</i>	68
3.2.7	<i>Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B</i>	69
3.3	Resultados	69
3.3.1	<i>Efeito do pH</i>	69
3.3.2	<i>Testes Catalíticos</i>	70
3.3.2.1	<i>Estudo da degradação de Rodamina B</i>	70
3.3.2.2	<i>Estudo da degradação de Eosina Amarelada</i>	71
3.3.2.3	<i>Estudo da degradação de Fluoresceína Sódica</i>	73
3.3.3	<i>Carbono Orgânico Total</i>	75
3.3.4	<i>Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B</i>	76
3.4	Conclusão	77
4	CAPÍTULO 4: CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A – CONTROLE DO pH DA RODAMINA B, EOSINA Y E FLUORESCEÍNA NO INÍCIO E FINAL DA REAÇÃO	86

APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	87
APÊNDICE C – CONSTANTE DA TAXA DE DEGRADAÇÃO PARA RhB, EY E FI COMO FUNÇÃO DO pH NO SISTEMA UV/PS.....	88
APÊNDICE D – VALORES DAS FUNÇÕES CONDENSADAS DE FUKUI DE ACORDO COM AS EQUAÇÕES (19 - 21) PARA TODOS XANTENOS ESTUDADOS.....	89

1 CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Prefácio

Com o rápido desenvolvimento da atividade industrial nas últimas décadas, a produção anual de pigmentos e corantes superou 700 mil toneladas, dentre as quais aproximadamente de 5-15% são perdidas em efluentes industriais aumentando a contaminação das águas residuais (ASHRAF; CHAT; DAR, 2014; ZHANG et al., 2018). Dentre as indústrias que utilizam corantes, as têxteis frequentemente despejam enormes volumes de águas residuais apresentando intensa coloração (ZAMORA-GARCIA et al., 2018).

A presença dos corantes em águas residuais podem ocasionar riscos à saúde humana como alergias, irritação na pele e inibição de proteínas no metabolismo, podendo também esses corantes apresentar propriedades carcinogênicas (UGBE; ANEBI; IKUDAYISI, 2018). Além dos problemas apresentados, a presença de corantes em reservatórios hídricos geram problemas ambientais como a morte de plantas aquáticas com a redução da transmissão solar pela água (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018)

Com o intuito de promover a efetiva degradação dos poluentes orgânicos e de reduzir a poluição de efluentes industriais, os processos oxidativos avançados (POAs) vem sendo aplicados em escala laboratorial, como a fotocatalise, ozonólise, fotólise e processo foto-Fenton (BILÍNSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2017; KUMAR et al., 2018; MARTÍNEZ-LÓPEZ et al., 2020). Dentre os POAs mencionados anteriormente, processos relacionados a fotodegradação, como a fotocatalise heterogênea, consistem em processos que empregam fontes de energia luminosa, como a radiação UV, para a geração de radicais ativos na degradação de corantes.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. O trabalho consiste em avaliar a eficiência da degradação e da mineralização dos corantes Rodamina B, Eosina Amarelada e Fluoresceína Sódica (todos representantes da classe dos xantenos) utilizando reações de foto-oxidação. Após estabelecer uma base teórica geral no presente Capítulo, será abordado o uso do persulfato ($K_2S_2O_8$) no Capítulo 2 e o uso de dióxido de titânio (TiO_2) no Capítulo 3, ambos como fonte de radicais oxidantes, visto que apresentam grande potencial para produção de radicais quando ativado energeticamente, com destaque para os radicais $\bullet OH$ e $SO_4^{\bullet -}$. Por fim, no Capítulo 4 será feita uma conclusão geral por meio da comparação dos resultados obtidos utilizando os dois modos de oxidação.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

- Comparar os processos de fotodegradação de corantes do grupo dos xantenos ao empregar TiO_2 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, como fonte de radicais oxidantes hidroxil e sulfato ($\bullet\text{OH}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência da radiação UV e presença de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ no processo de fotodegradação dos xantenos;
- Identificar o efeito do pH na geração de radicais oxidantes proveniente do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e TiO_2 ;
- Analisar a eficiência do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e TiO_2 na fotodegradação de Rodamina B, Eosina amarelada e Fluoresceína sódica via técnica espectrofotométrica;
- Comparar modelo cinético da degradação da Rodamina B, Eosina amarelada e Fluoresceína sódica entre os sistemas PS e UV/PS;
- Avaliar percentual de carbono mineralizado dos corantes por medidas de carbono orgânico total (COT);
- Investigar a participação dos radicais hidroxil e/ou sulfato na degradação do corante, pelo uso de sequestrantes de radicais;
- Avaliar as regiões favorecidas para o ataque radicalar nas moléculas dos corantes por cálculos computacionais.

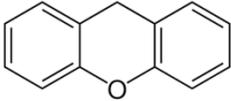
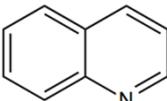
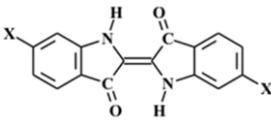
1.3 Introdução

1.3.1 Corantes

Segundo Natarajan et al(2017), corantes são substâncias coloridas que possuem afinidade com o substrato no qual é aplicado, apresentando uma enorme variedade de aplicação na indústria e no comércio, desde brinquedos plásticos a roupas, de alimentos a madeiras. Ainda segundo os mesmos autores, corantes são basicamente compostos aromáticos e ionizantes com diferentes moléculas cromóforas que, ao mudar a energia na nuvem de elétrons deslocalizados, tornam possível a absorção de radiação no espectro visível das cores.

Os corantes são classificados mais frequentemente baseando-se no seu modo de aplicação, porém existem outras formas com as quais podem ser classificados, como em termos de cor e estruturas químicas. Apesar da complexidade de nomenclaturas no sistema de estruturas químicas (ou grupos funcionais), são estas estruturas que determinam as cores, as propriedades e o uso dos corantes, sendo um método razoável de classificação (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018). Algumas classes estruturais de corantes podem ser visualizadas na Tabela 1, sendo o presente trabalho focado na classe dos xantenos.

Tabela 1 – Classes de corantes sintéticos.

Classe	Estrutura
Xanteno	
Quinolina	
Índigo	

Fonte: Wesenberg; Kyriakides; Agathos (2003) modificado

1.3.1.1 Corantes Xantenos

Corantes xantenos são compostos heterocíclicos aromáticos cuja estrutura base deriva de um composto de mesmo nome, conforme ilustrado anteriormente na Tabela 1.

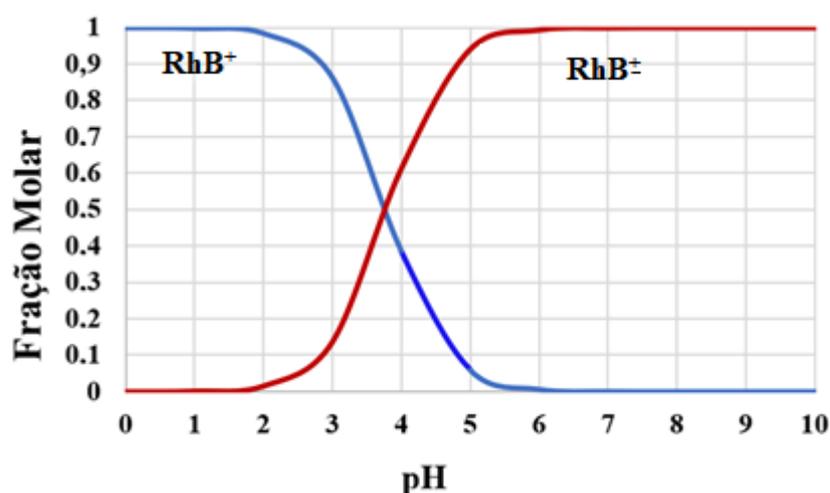
Apresentam solubilidade em água e são frequentemente adsorvidos em diversos tipos de fibras naturais e sintéticas para aplicações na indústria têxtil, além de serem utilizados em tingimento de couro e objetos plásticos (MALLAH et al., 2013). A notável atividade fluorescente de alguns desses corantes, como a Fluoresceína, permitem a aplicação destes como corante para estudos de microscopia (ARSHAD et al., 2018). Todavia, o grau de estabilidade elevado devido aos grupos aromáticos torna os métodos tradicionais de remoção pouco efetivos (MARTÍNEZ-LÓPEZ et al., 2020). No presente trabalho serão estudados a Rodamina B, a Eosina Amarelada e a Fluoresceína sódica, os quais são exemplos de corantes pertencentes a essa classe.

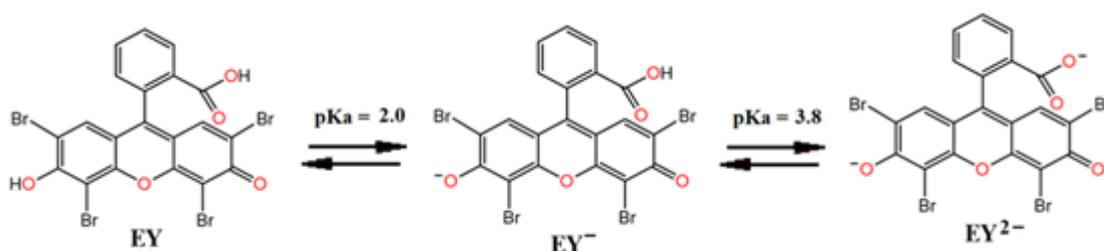
1.3.1.1.1 Rodamina B

As Rodaminas são um dos corantes mais antigos e largamente empregados na indústria devido à alta absorção na região visível do espectro e à excelente estabilidade sobre uma ampla faixa de pH (AI et al., 2007). Um dos principais representantes vendidos no mercado é a Rodamina B, cuja nomenclatura oficial na IUPAC é cloreto de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xantenilideno] – dietilamônio, utilizado em indústrias de tecidos, de plásticos e em estudos de biologia e química orgânica devido a fluorescência (FERREIRA et al., 2017). A partir dos valores de pKa registrado por Batistela (2011) para RhB ($pK_a=3,7$) foi traçado o diagrama de distribuição das espécies em função do pH na Figura 1, assim como foi ilustrado as estruturas químicas correspondentes.

Figura 1 – Diagrama de distribuição de espécies e estruturas químicas da Rodamina B.

B.





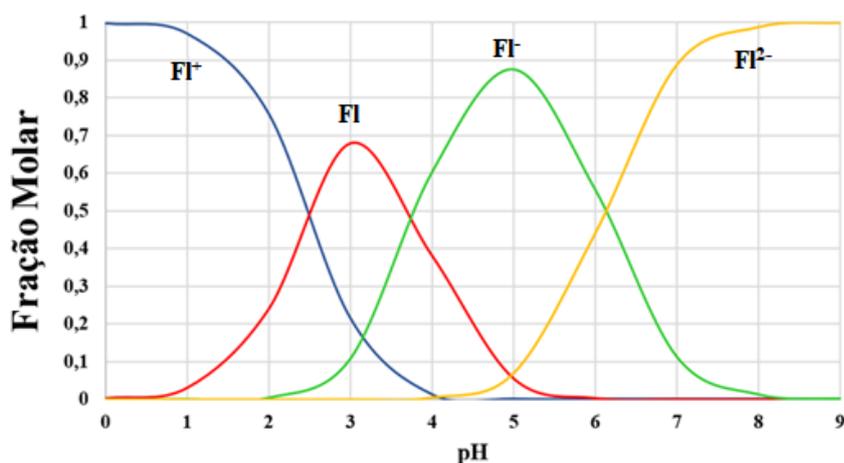
Fonte: Próprio Autor (2020).

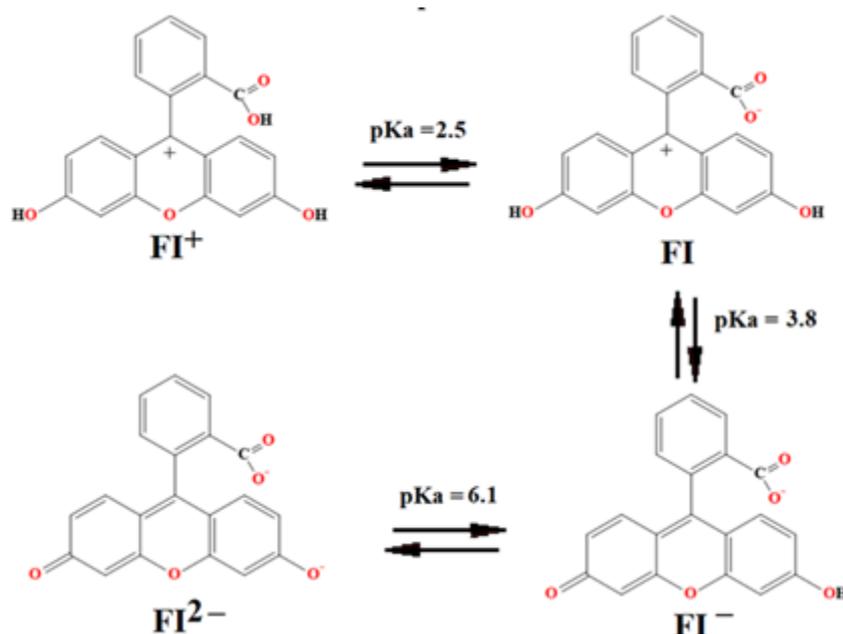
Foi relatado que à exposição prolongada à Eosina amarelada pode gerar severos problemas de saúde devido as suas propriedades carcinogênicas, além de problemas de pele, que envolvem irritação, inflamação e até mutação (UGBE; ANEBI; IKUDAYISI, 2018).

1.3.1.1.3 Fluoresceína sódica

A Fluoresceína é um corante empregado na medicina oftalmológica, com o objetivo de identificar úlceras de córnea e lesões na conjuntiva, em laboratório de química como indicador e na indústria têxtil para obter cores amareladas. Ao solubilizar-se em água, apresenta uma cor verde-amarelada intensa que contribui significativamente à poluição ambiental, quando despejada em fontes hídricas sem o devido tratamento (DIÁZ et al., 2003). A partir dos valores de pKa registrado por Batistela (2011) para FI (pKa₁=2,5; pKa₂=3,8 ; pKa₃=6,1) foi traçado o diagrama de distribuição das espécies em função do pH na Figura 3, assim como foi ilustrado as estruturas químicas correspondentes.

Figura 3 – Diagrama de distribuição de espécies e estruturas químicas da Fluoresceína sódica.





Fonte: Próprio Autor (2020).

1.3.2 Grupos cromóforos

Segundo Pavia, (2010), a presença dos núcleos na ligação química determina a força com os quais os elétrons estão ligados, influenciando no espaçamento de energia entre o estado fundamental e o excitado. Desse modo, os grupos de átomos determinam a energia característica de uma transição e quais comprimentos de onda são absorvidos. Conforme citado da sessão 3.1, esses grupos de átomos passam a ser chamados cromóforos quando tornam possível a absorção de radiação no espectro visível das cores, ao mudar a energia na nuvem de elétrons deslocalizados (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017).

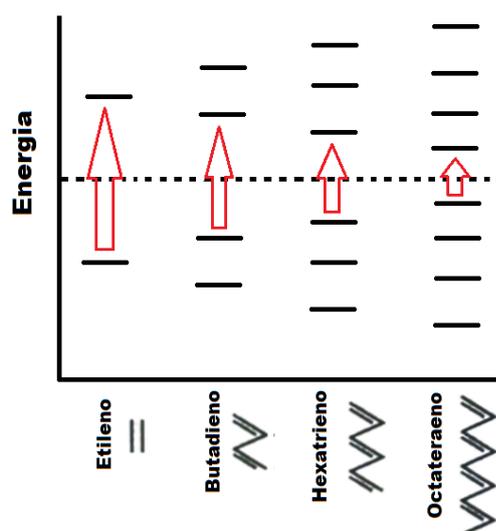
Ainda segundo Pavia, (2010), quando ocorrem mudanças na estrutura de um cromóforo, espera-se uma mudança na energia exata e na intensidade da absorção embora seja difícil prever teoricamente como a absorção será alterada, sendo necessário análises experimentais.

Uma das técnicas comumente empregadas para análise quantitativa da degradação de corantes consiste no uso de Espectrofotometria na região do Ultravioleta e Visível (UV-vis), para avaliar a variação da concentração do corante por meio de curvas de calibração baseado na lei de Beer (MALLAH et al., 2013; MOUMENI; HAMDAR, 2012; RAJA et al., 2018).

Geralmente, compostos altamente coloridos, como os corantes, caracterizam-se por apresentar uma cadeia longa com sistema conjugado ou um cromóforo aromático policíclico

com absorção no visível. A presença de cromóforos conjugados não apenas desloca a banda de absorção para energias mais baixas (ou comprimentos de onda maiores), efeito batocrômico, como aumenta a intensidade das bandas, efeito hiperacrômico. Tal fato é justificado pois, a medida em que aumenta o número de orbitais p em efeito da conjugação, a transição do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) tem energia cada vez menor, conforme ilustra a Figura 4 (Pavia, 2010).

Figura 4 – Representação da redução da energia de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ com aumento da conjugação.



Fonte: Adaptado de Pavia (2010).

1.3.3 Métodos de remoção de corantes

No início da década de 1990, os métodos tradicionais de remoção de corantes empregavam tratamentos que interrompiam a produção industrial e demandavam um alto custo operacional. Com o objetivo de diminuir esse prejuízo, a pesquisa envolvendo tratamento de resíduos avançou significativamente nos últimos 30 anos, embora poucos métodos tenham sido de fato implementados pela dificuldade de aplicação dos estudos em escala industrial (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

De maneira geral Katheresan et al (2018) ainda afirma que os métodos de remoção de corantes podem ser classificados como:

- Físicos: envolvem mecanismo de transferência de massa, como adsorção, coagulação, floculação, troca iônica, filtração ou osmose reversa.
- Biológicos: envolvem a incorporação de organismos vivos ou enzimas para a remoção de corantes via processos aeróbios ou anaeróbios.
- Químicos: envolvem reações químicas para remoção de corantes, como oxidação, ozonização, precipitação, irradiação ultravioleta.

Embora os métodos físicos para remoção de corantes, como a adsorção, sejam os mais amplamente empregados na indústria devido à simplicidade de operação e ao relativo baixo custo quando comparado aos tratamentos químicos e biológicos, esses métodos apresentam a desvantagem de não degradar o contaminante, apenas reduzindo a concentração nos corpos hídricos, criando uma poluição secundária (KHAN; BHADRA; JHUNG, 2018; NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017). Com o intuito de desenvolver tratamentos com alta eficiência na remoção de corantes, métodos químicos como os POAs vêm ganhando atenção nas pesquisas (KHATAEE et al., 2015). Os processos oxidativos apresentam vantagens como a degradação do poluente, podendo levar a completa mineralização, além disso, a inespecificidade da reação possibilita a reação com ampla variedade de contaminantes. Por outro lado, os processos apresentam desvantagens como o elevado custo relacionado ao consumo de energia e a indisponibilidade de alguns métodos para aplicação em escala industrial (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

1.3.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados são métodos usualmente empregados para tratamento de efluentes, baseando-se na geração de radicais altamente reativos, principalmente o radical hidroxil $\bullet\text{OH}$, que podem oxidar os contaminantes de forma eficiente e não-seletiva (ASHRAF; CHAT; DAR, 2014; MOUMENI; HAMDAR, 2012). Segundo Maroneze et al (2014), esses processos caracterizam-se por transformar, parcialmente ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como CO_2 , H_2O , ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas. Contudo, em alguns casos os produtos de degradação podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis, passando a fazer parte da classe dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).

O radical hidroxil é comumente formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação

ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e com catalisadores, como íon metálicos ou semicondutores, podendo resultar em sistemas homogêneos ou heterogêneos (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NOGUEIRA et al., 2007; SOUZA, 2010). Alguns dos principais sistemas empregados em POAs foram listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Sistemas típicos de POAs

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
Sem irradiação	O ₃ / HO ⁻ O ₃ / H ₂ O ₂ Reativo de Fenton	O ₃ /catalisador

Fonte: Souza (2010)

Dentre esses métodos, o presente trabalho utilizará o catalisador TiO₂ no tocante a geração de radical hidroxil, baseando-se na fotocatalise heterogênea

Segundo Legrini; Oliveros; Braun, (1993), o radical •OH, apresenta tempo de meia-vida na ordem de nanossegundos (ns) a microssegundos (µs) e podem oxidar compostos orgânicos e inorgânicos por 3 mecanismos diferentes: transferência de elétron (Equação 1), abstração de hidrogênio (Equação 2) e adição eletrofílica (Equação 3).



em que M representa o metal e R representa a cadeia alquílica.

Vale ressaltar que, dentre os mecanismos citados, a reação de transferência de elétrons é a menos favorável por demandar energia envolvida na reorganização dos solventes durante a geração do íon hidroxila hidratado, sendo, portanto, os demais mecanismos mais prováveis de ocorrerem para degradação de compostos orgânicos (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). As discussões a respeito do potencial do persulfato como fonte de radicais oxidantes alternativo, bem como o uso de TiO₂ como fotocatalisador serão retornados nas introduções dos capítulos seguintes.

A técnica empregada para análise quantitativa da degradação de corantes consiste no uso de espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-vis), para avaliar a variação

da concentração do corante por meio de curvas de calibração baseado na lei de Beer (MALLAH et al., 2013; MOUMENI; HAMDAOUI, 2012; RAJA et al., 2018). Outra análise importante é a determinação do carbono orgânico total (COT) que permite quantificar o percentual do corante que foi mineralizado, posterior a catálise (BAILÓN-GARCÍA et al., 2017; VERGARA SANCHEZ et al., 2017).

2 CAPÍTULO 2: FOTODEGRADAÇÃO POR $K_2S_2O_8$

2.1 Introdução

Retomando a discussão sobre métodos de degradação, vem se desenvolvendo, de forma alternativa, os processos oxidativos avançados (POAs) baseados no uso do radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) como um oxidante. Devido a sua capacidade de degradar grande variedade de compostos orgânicos, fácil transporte, alta estabilidade, baixo custo e por ser um dos oxidantes mais fortes em solução aquosa (LENG et al., 2014; MCHEIK; EL JAMAL, 2013; OH; DONG; LIM, 2016) esse radical tem ganhado destaque. Os métodos mais comumente utilizados para geração de radicais $SO_4^{\bullet-}$ são pela ativação do peroximonosulfato ou do persulfato (OH; DONG; LIM, 2016). As reações relacionadas à ativação do persulfato foram relatadas por Mcheik; El Jamal, (2013) sendo elas a ativação por energia (Equação 4), ativação por metal (Equação 5) e a reação do radical $SO_4^{\bullet-}$ em água (Equação 6).



em que M representa o metal a ser ativado e n corresponde a carga do metal

Dentre os métodos citados para geração de radicais $SO_4^{\bullet-}$, o presente trabalho utilizará a irradiação UV para ativação do persulfato.

Ao comparar a propriedades químicas dos radicais $\bullet OH$ e $SO_4^{\bullet-}$ nos processos oxidativos avançados, Oh; Dong; Lim, (2016) destaca que o radical $SO_4^{\bullet-}$ é um agente oxidante mais forte por apresentar um potencial padrão de redução, contra eletrodo normal de hidrogênio (ENH), menor do que o radical $\bullet OH$, conforme as equações 7 e 8. Enquanto os radicais hidroxil não são seletivos nas reações químicas, o radical sulfato apresenta seletividade, reagindo rapidamente com elétrons π em estruturas aromáticas e insaturadas, devido a eletrofilicidade do $SO_4^{\bullet-}$.



2.2 Metodologia

2.2.1 Reagentes e soluções

As soluções estoques de $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos corantes Rodamina B, (denominado RhB/95%, Sigma-Aldrich), Eosina amarelada, (denominado EY/Inlab) e Fluoresceína sódica, (denominado Fl/Carlo Erba Reagents) foram previamente preparadas e armazenadas à temperatura ambiente. Como fonte de radicais sulfato foi empregado $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck). Para testes envolvendo inibição de radicais, foram utilizados álcool etílico (denominado EtOH/95%, Synth) e álcool terc-butílico, (denominado TBA/99%, Neon).

Todas as soluções foram preparadas em água purificada em sistema Milli-Q (Millipore), com resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.2 Preparo das amostras

Todos os ensaios catalíticos foram realizados utilizando $50,0 \text{ mL}$ da solução de trabalho dos corantes ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), obtidas a partir das respectivas soluções estoques de $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Cada amostra de corante foi transferida para reatores de vidro encamisados de $50,0 \text{ mL}$, em que se ajustou o pH para $11,00 \pm 0,20$ com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido nítrico (HNO_3), aferindo com o pHmetro FiveEasy F20 (Mettler Toledo). Dependendo das condições estabelecidas para cada teste, eram adicionados $67,6 \text{ mg}$ de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Vale ressaltar que como o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ afeta significativamente o pH, a adição deste na amostra ocorre antes do ajuste de pH. Os sistemas foram mantidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com auxílio de um banho termostaticado.

2.2.3 Teste relacionado a influência da radiação UV e presença de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Para avaliar a influência da radiação UV na degradação dos corantes e o potencial de oxidação intrínseca do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ quando não ativado energeticamente, foram preparadas soluções trabalho da RhB, da EY e da Fl ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) nos pHs 3,0 e 11,0 e submetidas a 3 sistemas: em apenas radiação UV (sistema UV), em apenas persulfato (sistema PS) e com ambos (sistema UV/PS). Durante os testes, as amostras foram mantidas à temperatura controlada de $25,0^\circ\text{C} \pm 0,10$ com o auxílio de um banho MQBTC 99-20[®], sob agitação

magnética de 700 rpm no decorrer de 180 min. Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas a cada 10 minutos e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian® e, posteriormente, devolvidas ao sistema reacional.

Para complementar a discussão a respeito do sistema UV, foram realizadas medições de rendimento quântico da fotogeração de oxigênio singlete (Φ_{Δ}), utilizando o corante padrão 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF). Em presença de O_2 , o DPBF reage com 1O_2 presente no meio seguindo uma reação de primeira ordem de acordo com as Equações 9-11 abaixo:

$$\ln[DPBF] = \ln[DPBF]_0 - kt \quad (9)$$

$$\frac{-\Delta[DPBF]}{t} = \ln \frac{I_t}{I_0} = I_{in} \Phi_{ab} \Phi_{\Delta} \Phi_r \quad (10)$$

$$\frac{\kappa^a}{\kappa^s} = \frac{\Phi_{ab}}{\Phi_{ab}^s} = \frac{\Phi_{\Delta}}{\Phi_{\Delta}^s} \quad (11)$$

em que $[DPBF]$ e $[DPBF]_0$ são as concentração de DPBF no tempo t e no tempo zero, respectivamente, κ é a taxa constante, t é o tempo de irradiação, I_{in} é a intensidade luminosa monocromática incidente, Φ_{ab} é a eficiência de absorção da luz do fotossensibilizador, Φ_r é o rendimento quântico de reação de 1O_2 , e I_0 e I_t são as intensidades de fluorescência de DPBF antes e depois da irradiação, respectivamente.

Por fim, ao construir o gráfico de $\ln(I_t/I_0)$ versus t e comparar com a curva do padrão de Rosa Bengala é possível obter valores de inclinação da reta, Equação 12.

$$\frac{\kappa^a - \kappa_{DPBF}}{\kappa^s - \kappa_{DPBF}} = \frac{\Phi_{\Delta}}{\Phi_{\Delta}^s} \quad (12)$$

Uma vez obtidas as inclinações da reta, κ^s , referente ao padrão de Rosa Bengala, κ^a , referente ao corante estudado, κ_{DPBF} , referente ao indicador, bem como conhecido os valores de Φ_{Δ} utilizando a Rosa Bengala como padrão ($\Phi = 0,74$)(TANIELIAN; HEINFUCH; PASCAL, 1995), foi calculado o rendimento quântico de 1O_2 .

2.2.4 Efeito do pH

Com o intuito de determinar o pH adequado em testes de fotodegradação empregando $K_2S_2O_8$, fixou-se a concentração da rodamina em $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em quatro sistemas contendo valores de pH diferentes: 3,0; 5,0; 8,0 e 11,0. Os valores experimentais dos pHs nos diferentes corantes estão registrados no Apêndice A. Posteriormente, realizou-se testes fotocatalíticos conforme descrito na sessão 4.4, sendo as leituras de absorvâncias lidas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian[®], no comprimento de onda de 553 nm.

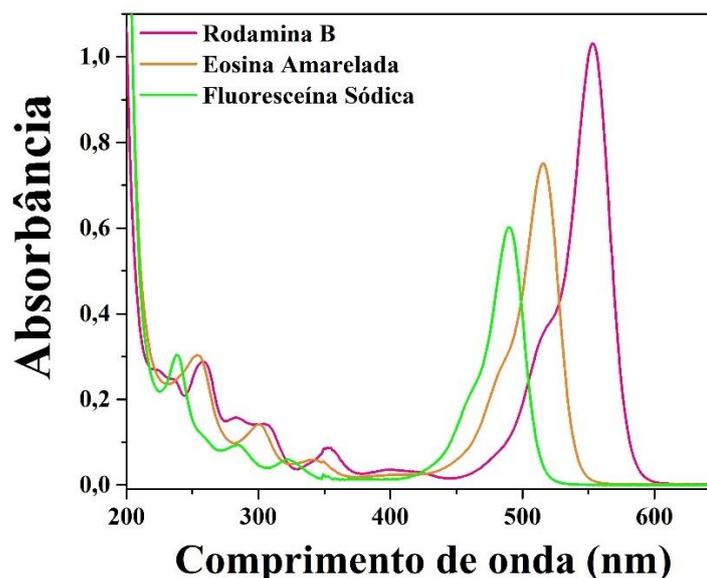
2.2.5 Testes de fotodegradação

Durante os ensaios, as soluções foram mantidas à temperatura controlada de $25,0^\circ\text{C} \pm 0,10$ com o auxílio de um banho MQBTC 99-20[®], sob agitação magnética de 700 rpm e submetidas à irradiação contínua de lâmpadas de luz negra (25 W, 220V, 60Hz, 63 mA). Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas a cada 30 minutos, durante 3 horas (centrifugadas e filtradas em filtros Millex[®] de 13 mm, com membrana PTFE 0,45 μm) e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian[®] e, posteriormente, devolvidas ao sistema reacional.

2.2.6 Espectrofotometria UV-Vis

Com o intuito de realizar testes preliminares, foram preparadas soluções de corantes com concentrações fixas em $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH ajustado para $11,00 \pm 0,10$. As alíquotas dos corantes foram acondicionadas em cubetas de quartzo 1 cm e realizou-se uma varredura entre 200 e 600 nm no espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian[®], conforme ilustra a Figura 5. Determinou-se os valores de comprimento de onda em que absorvância foi máxima para cada corante, obtendo-se os valores de $\lambda_{\text{máx}} = 553 \text{ nm}$, 516 nm e 490 nm para a Rodamina B, Eosina amarelada e Fluoresceína sódica, respectivamente.

Figura 5 – Espectro UV-Vis das soluções dos corantes em estudo. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, pH 11,0, temperatura a 25 ± 1 °C.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Após o teste preliminar, foram construídas curvas de calibração para cada corante, em duplicata, nas concentrações de 0,1; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os gráficos correspondentes a cada curva de calibração estão apresentados no Apêndice B. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$, as equações de reta e os coeficientes de determinação (R^2) encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Curvas de calibrações para os corantes xantenoídes nos respectivos $\lambda_{\text{máx}}$, em função do pH.

Corante	pH	λ_{max} (nm)	Curva de calibração	R^2
RhB	3,0	553	$Y = -0,0022 + 0,1083 X$	0,99947
	5,0	553	$Y = -0,0022 + 0,1083 X$	0,99947
	8,0	553	$Y = 0,00139 + 0,10735 X$	0,99968
	11,0	553	$Y = 0,00183 + 0,10332 X$	0,99977
EY	3,0	516	$Y = 0,0523 + 0,04318 X$	0,99657
	5,0	516	$Y = 0,0332 + 0,0751 X$	0,99976
	8,0	516	$Y = 0,0316 + 0,0768 X$	0,99993
	11,0	516	$Y = 0,00663 + 0,07487 X$	0,99997
Fl	3,0	436	$Y = 0,0434 + 0,0104 X$	0,9972
	5,0	475	$Y = 0,0394 + 0,0218 X$	0,99775
	8,0	490	$Y = 0,0204 + 0,0449 X$	0,99632
	11,0	490	$Y = 0,00338 + 0,06128 X$	0,99994

Fonte: Próprio Autor (2020).

Os percentuais de degradação foram calculados utilizando-se a Equação 13:

$$\% \text{ deg.} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (13)$$

em que, C é a concentração no tempo t e C₀ é a concentração inicial.

2.2.7 Carbono Orgânico Total

Com o intuito de avaliar o grau de mineralização dos corantes pelo analisador de carbono orgânico total TOC-L, Shimadzu®, utilizou-se o sistema de fotodegradação conforme descrito na seção 2.5. As amostras testadas correspondem a cada um dos 3 corantes em presença de K₂S₂O₈ em pH 3,0. O equipamento em questão encontra-se localizado no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, (LABPOA).

A condição inicial foi estabelecida coletando 0,25 mL das soluções de trabalho, seção 2.2, e diluindo até 25,0 mL. A condição final foi estabelecida coletando 2,5 mL do corante e diluindo até 25,0 mL, após 3 horas de fotodegradação. O percentual de carbono mineralizado foi calculado utilizando-se a Equação 14:

$$\% \text{ miner.} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (14)$$

em que, C é a concentração no tempo t e C₀ é a concentração inicial.

2.2.8 Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B

Com o intuito de verificar o efeito dos radicais (SO₄^{•-} e [•]OH) na degradação dos xantenos por persulfato foram preparadas 50 mL das soluções de corante na concentração trabalho (10,0 μmol L⁻¹) com adição de 67,6 mg de K₂S₂O₈. As variáveis experimentais foram os corantes RhB, EY e Fl, o pH 3,0 e 11,0, o inibidor álcool etílico (1,46 mL) e álcool Terc-Butílico (2,38 mL) e o sistema PS e UV/PS.

2.2.9 Detalhes dos cálculos computacionais

Os cálculos de otimização geométrica foram efetuados utilizando uma funcional de aproximação de gradiente híbrido generalizado B3LYP (BECKE, 2006; LEE; HILL; CAROLINA, 1988) com conjunto base 6-31+G(d,p) definida utilizando o pacote de programa Gaussian 16 (FRISCH, et al, 2016). O manuseio do programa em questão e cálculos teóricos foram executados com apoio do Grupo de Química Teórica (GQT). A reatividade de cada átomo na molécula do corante foi analisada em termos da função Fukui $f(\mathbf{r})$ (PARR, 1980). A função Fukui é definida em termos da derivada de $\rho(\mathbf{r})$ com respeito a N (Equação 15):

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v \quad (15)$$

em que $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, N é o número de elétrons e r é o potencial externo exercido pelo núcleo. A função $f(\mathbf{r})$ é um descritor de reatividade que indica as regiões da molécula onde a sua densidade eletrônica irá mudar quando o número de elétrons for modificado. Assim, $f(\mathbf{r})$ indica a tendência da deformação da densidade eletrônica quando um sítio molecular aceita ou doa elétrons (PARR, 1980; AYERS et al., 2018; PARR et al., 1984). Valores elevados de $f(\mathbf{r})$ estão associados a uma maior reatividade no ponto r . Aplicando a aproximação da diferença finita a Equação (15), obtêm-se três definições das funções Fukui em função da densidade eletrônica (Equação 16 - 18):

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v^+ = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (16)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v^- = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v^0 = \frac{1}{2} [\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})] \quad (18)$$

em que $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$, $\rho_N(\mathbf{r})$ e $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$ são as densidades eletrônica no ponto r para o sistema com $N+1$, N e $N-1$ elétrons, respectivamente. A função $f^+(\mathbf{r})$ está associada à reatividade para um ataque

nucleofílico no sítio r e $f^-(\mathbf{r})$ está associada à reatividade para um ataque eletrofilico no local r . A função $f^0(\mathbf{r})$, Equação 18, está associada à reatividade para um ataque do radical no sítio r em direção a um reagente radicalar. Para atribuir um número à função Fukui (YANG; MORDER, 1986) (denominada funções Fukui condensada ou atômica) para cada átomo nas moléculas de corante, a Equação (19 - 21) foram utilizadas:

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (19)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (20)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad (21)$$

em que $q(N+1)$, $q(N)$ e $q(N-1)$ são as cargas do átomo k sobre as espécies aniônica, neutra e catiônica, respectivamente.

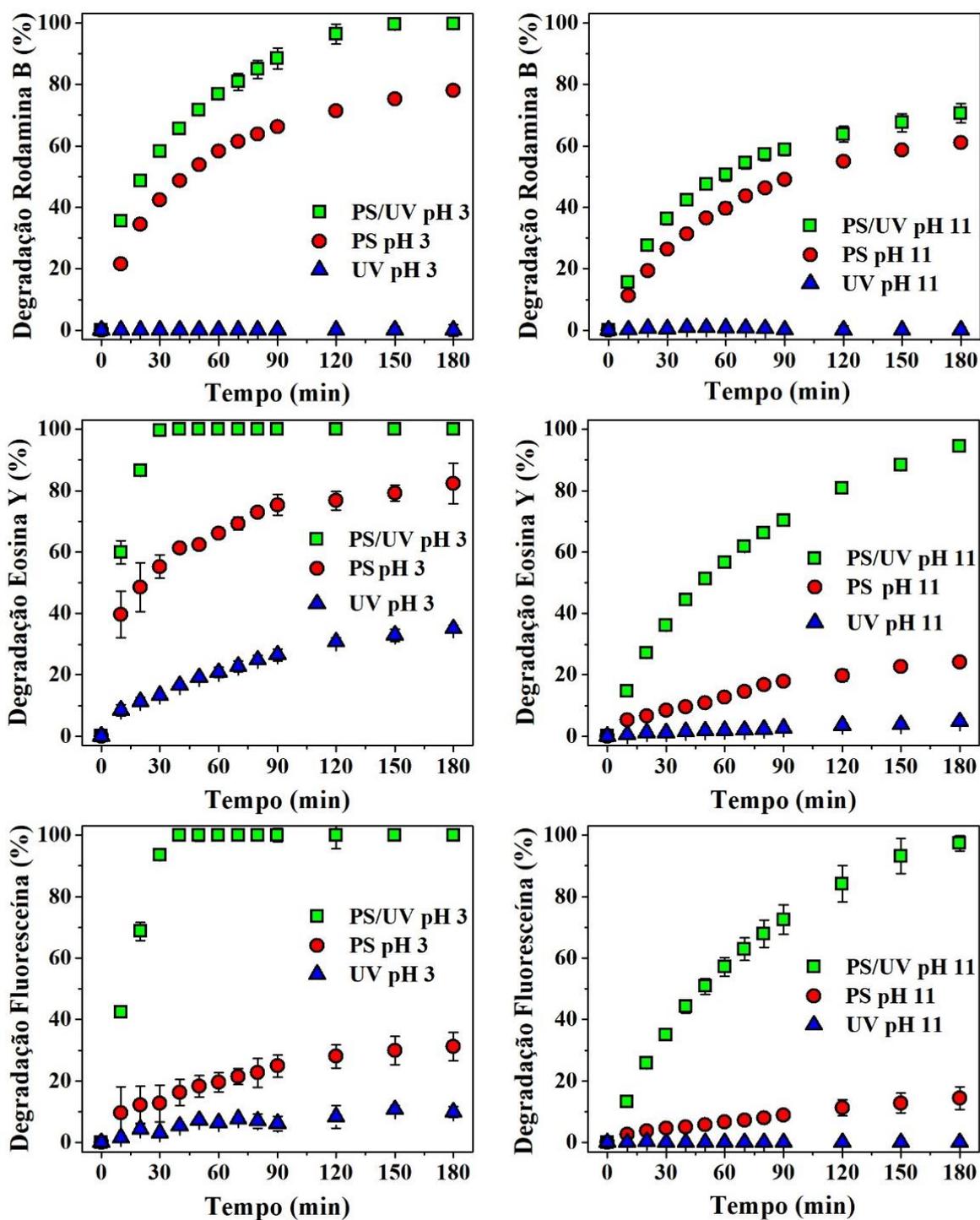
2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Otimização dos parâmetros para geração de radicais oxidantes

2.3.1.1 Efeito da radiação UV e da presença de $K_2S_2O_8$

Inicialmente, antes de discutir a respeito dos testes de fotodegradação, foram realizados testes em 3 sistemas controles, nos quais consistem dos corantes (RhB, EY e FI) oxidando em apenas radiação UV (sistema UV), em apenas persulfato (sistema PS) e com ambos (sistema UV/PS), conforme a Figura 6. Tais testes visam comprovar o potencial de cada componente do sistema e se há efeito sinérgico entre eles.

Figura 6 – Degradação de RhB, EY e Fl em sistemas controle em pH 3,0 e 11,0. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, luz UV 25W, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

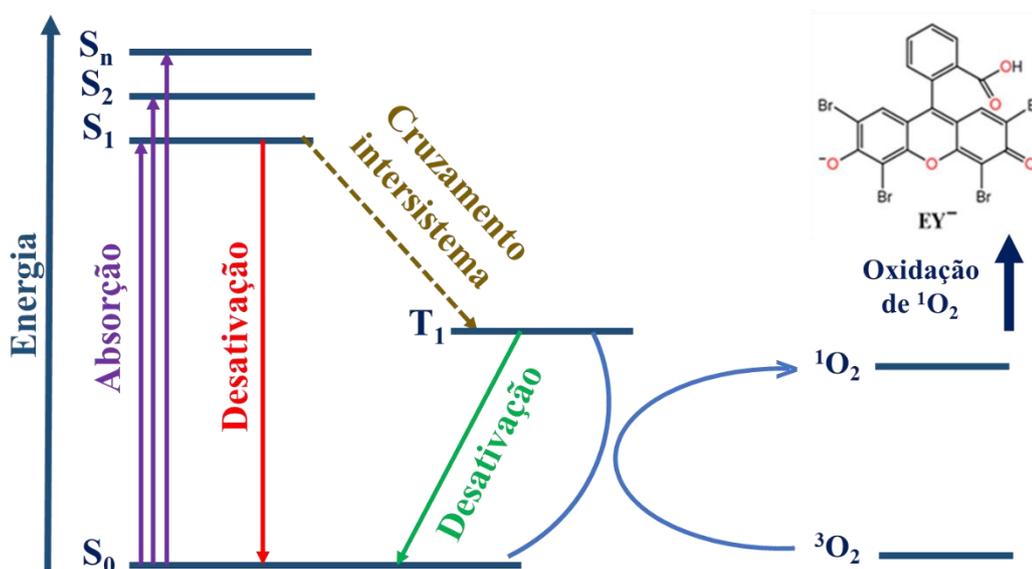


Fonte: Próprio Autor (2020).

Com relação ao sistema PS, na ausência de luz, foi possível observar uma degradação significativa, embora com comportamentos diferentes para os três corantes nos valores de pH estudados. De tal forma que, para pH 3,0, os percentuais de degradação para RhB, EY, e Fl foram, respectivamente, 78,0%, 82,3% e 31,2%. Por outro lado, no pH 11,0, os percentuais de degradação para os mesmos corantes foram em torno de 60,9 %, 24,1 % e 14,5%. Os percentuais atribuídos a degradação sem irradiação UV são atribuídas as reações diretas do persulfato nas moléculas dos corantes, visto que o respectivo ânion é um agente oxidante forte, com potencial redox de 2,01 V ($S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$)(OH et al., 2009). Tal potencial é alto suficiente para promover a oxidação da RhB, EY e Fl, cujos potenciais de oxidação são respectivamente 0,95; 0,80 e 0,91 V(SHEN et al., 1989).

No tocante ao sistema UV, embora a degradação de RhB e FI tenha sido insignificante em ambos os pH estudados, a EY mostrou uma degradação significativa dentro de 180 min (cerca de 35%) a pH 3,0. Esta observação sugere que a irradiação do corante em presença de oxigênio molecular (O_2) pode induzir a formação de oxigênio singlete [1O_2]. Diferente dos demais corantes, a EY contém átomos de bromo na estrutura química, o efeito de átomos pesados intensifica o cruzamento intersistema para o estado tripleto de menor energia que, por sua vez, é desativado pela reação de conversão do oxigênio molecular em oxigênio singlete (1O_2)(ALVAREZ-MARTIN et al., 2020). A presença de 1O_2 contribui para a degradação da Eosina. O processo em questão foi ilustrado na Figura 7.

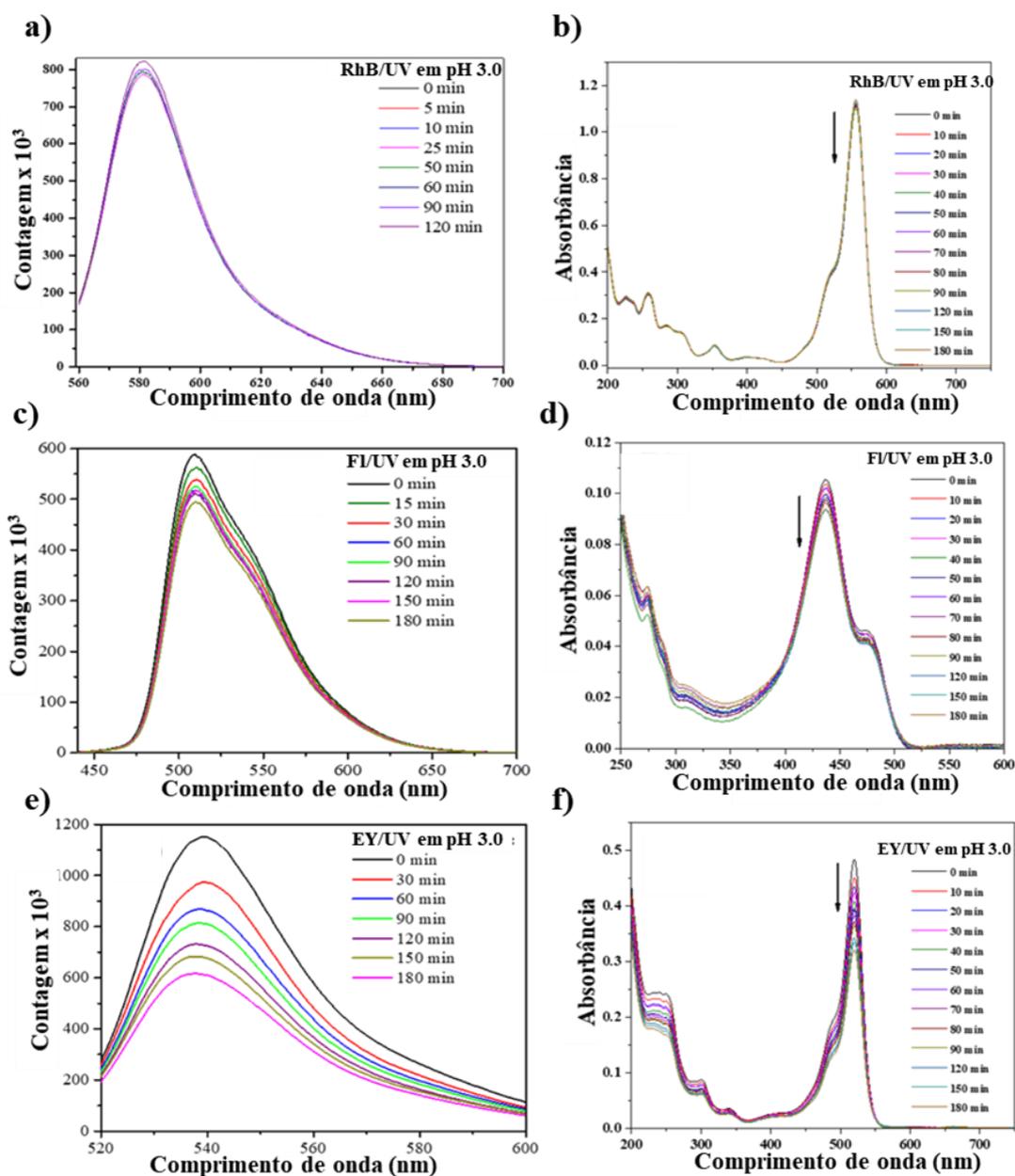
Figura 7 – Diagrama de Jablonski simplificado.



Fonte: <https://images.app.goo.gl/XEaiF4n9RZeXi65h9> <acesso em 22/06/2020 às 14:00hrs>

A Figura 8 mostra que a intensidade de luminescência para o EY é também afetada pela fotólise, reforçando a suposição de que o oxigênio singlete produzido através da fotossensibilização do corante tem uma contribuição para a degradação do EY.

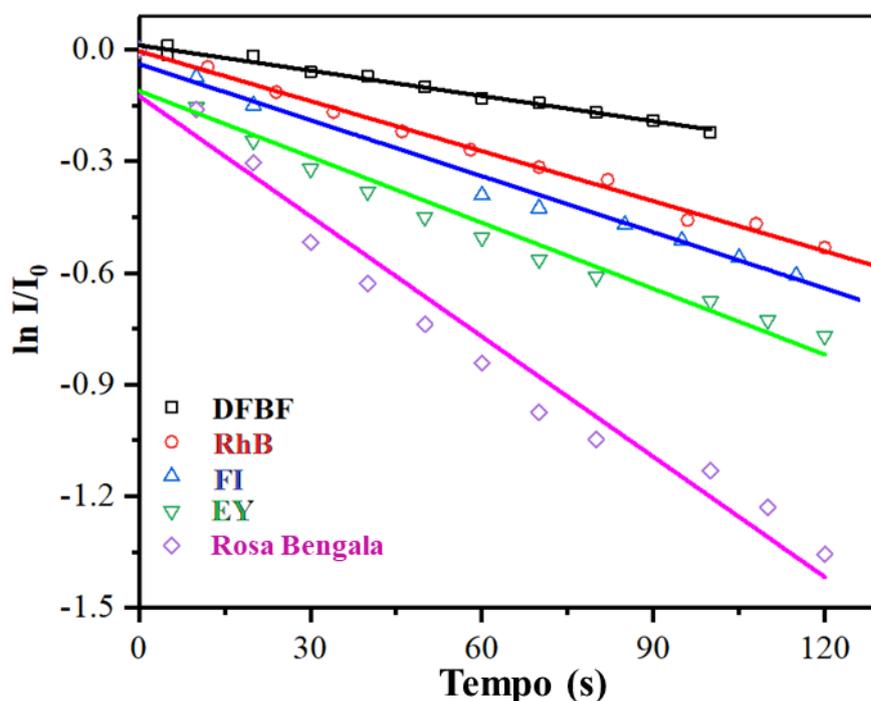
Figura 8 – Variação da intensidade de fluorescência pelo comprimento de onda da a) RhB em $\lambda_{ex.556}$ nm, c) FI em $\lambda_{ex.436}$ nm, e e) EY em $\lambda_{ex.520}$ nm, e variação da intensidade de absorção do b) RhB, d) FI, e f) EY. Condições experimentais para o sistema UV: de 10,0 μmolL^{-1} dos corantes, pH 3,0.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Portanto, para calcular o rendimento quântico da fotogeração de oxigênio em singleto (Φ_{Δ}) foi gerado o gráfico $\ln I/I_0$ versus tempo de irradiação nos xantenos, utilizando o corante 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF) como molécula de sonda e Rosa Bengala como padrão, conforme a Figura 8.

Figura 9 – Consumo de DPBF em função do tempo de irradiação em solução aquosa pH 3,0 sem e com os corantes (a $10,0 \text{ mol L}^{-1}$), conforme indicado. $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Com os coeficientes angulares k dos corantes obtidos pela Figura 9, empregou-se a Equação 12, apresentada na seção 2.3. Os valores Φ_{Δ} para os corantes estudados foram estimados em 0,41, 0,34 e 0,27 para a EY, FI e RhB, respectivamente. Tendo em vista que, a Eosina apresenta maior rendimento quântico da fotogeração em oxigênio singleto, é justificável que a mera irradiação de luz negra (sistema UV) ocasione percentuais mais altos na degradação do corante.

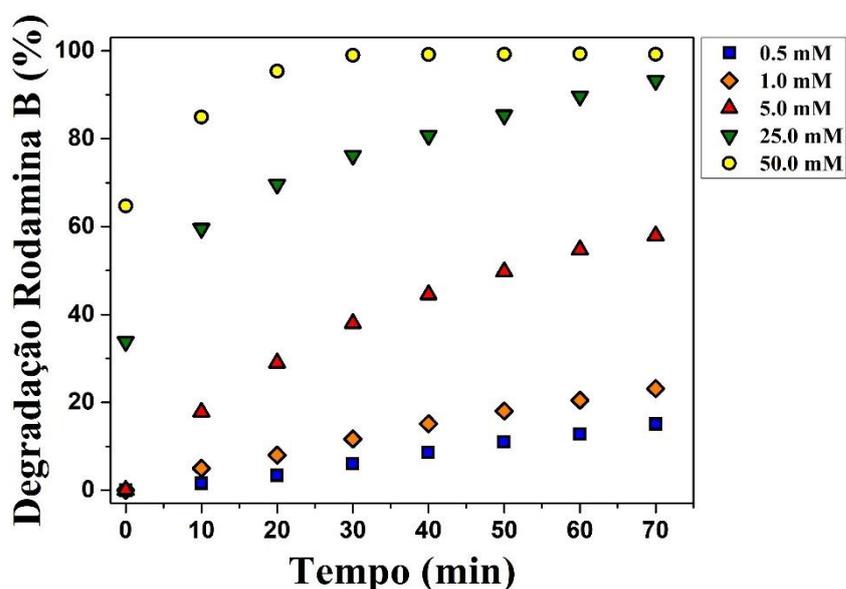
Por fim, com relação ao sistema UV/PS, o efeito sinérgico resultou na melhor condição para a degradação de todos os corantes em ambos pHs estudados. Mesmo tendo em

vista os elevados potenciais de oxidação intrínseco do persulfato, conforme discutido anteriormente, a presença de radiação contribui para a formação de radicais altamente reativos $\text{SO}_4^{\bullet -}$ e HO^{\bullet} . Por fim, aspectos cinéticos relativos aos testes dos sistemas controles serão mencionados na seção 3.4.

2.3.1.2 Otimização dos oxidantes

Com o intuito de verificar a concentração ótima dos oxidantes a ser empregada na fotodegradação dos xantenos, foram realizados testes no sistema Rodamina B sob irradiação UV com concentrações de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ variando em 0,5; 1,0; 5,0; 25,0 e 50,0 mmol L^{-1} , conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Otimização da concentração de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ na fotodegradação da Rodamina B. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, temperatura a 25 ± 1 °C em pH 11,0.



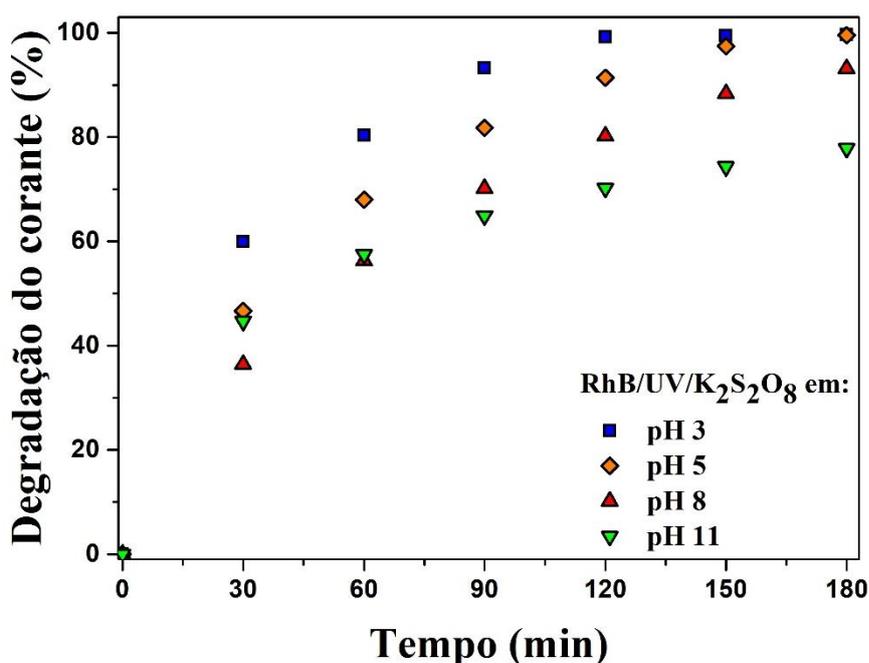
Fonte: Próprio Autor (2020).

Dentre as concentrações apresentadas, optou-se por escolher o valor intermediário de 5,0 mmol L^{-1} . Uma vez que será necessário fazer uma análise cinética relativo a taxa de degradação, concentrações maiores como 25,0 e 50,0 mmol L^{-1} são inadequadas visto que em uma pequena faixa de tempo o equilíbrio é prontamente atingido.

2.3.2 Efeito do pH

O percentual de degradação no processo fotocatalítico, ao empregar o sistema Rodamina/UV/PS em diferentes pHs, está representado na Figura 11.

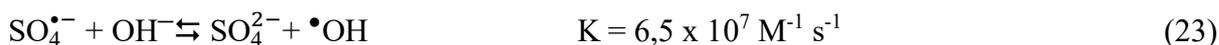
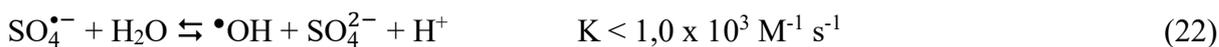
Figura 11 – Percentual de degradação da Rodamina B em pH 3,0; 5,0; 8,0 e 11,0 empregando $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Analisando o sistema com persulfato, observou-se um melhor rendimento ao empregar sistemas mais ácidos, de modo que em pH 3,0 obteve o melhor rendimento na fotodegradação da rodamina com taxa superior a 99,9% em 180 minutos, já os demais rendimentos foram de 90,5% ; 79,1% e 70,6% para os pHs 5,0; 8,0 e 11,0, respectivamente.

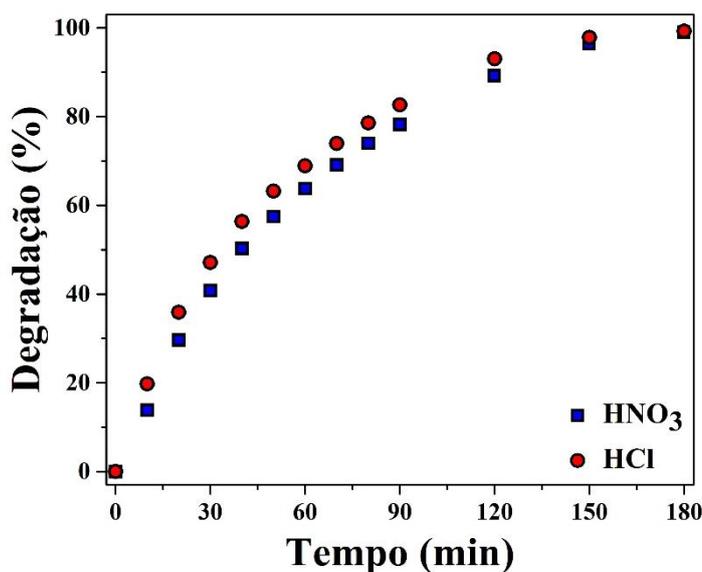
Em condições ácidas os radicais $SO_4^{\bullet-}$ provenientes do persulfato são estáveis e são apresentados como as espécies dominantes para oxidação de compostos orgânicos (Equação 22), contudo, a medida em que o pH aumenta, o radical $SO_4^{\bullet-}$ começa a ser consumido e produz espécies menos oxidantes como SO_4^{2-} e $\bullet OH$ (Equação 23) (CHEN et al., 2012; DOGLIOTTI; HAYON, 1967; OH; DONG; LIM, 2016).



Embora, em uma primeira análise, a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ no sistema do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ em pH 11,0 pareça vantajosa para a fotodegradação, Akpan; Hameed, (2009) ressalta-se que a repulsão de cargas elétricas pode reduzir a fotodegradação.

Uma vez analisados o efeito do pH empregando persulfato, é necessário reforçar que o ajuste em condições ácidas foi realizado com adição de ácido nítrico ao invés do ácido clorídrico. Conforme Liu et al. (2018), a presença de íons Cl^- em concentrações entre 0-100 mmol L^{-1} na fotodegradação da Rodamina B acelera a oxidação visto que ocorre a formação da espécie radicalar oxidante $\bullet\text{Cl}$. A título de comparação, foi realizado teste de degradação da Rodamina B no sistema RhB/UV/PS ajustando a pH 3,0 com HCl ou HNO_3 conforme a Figura 12. No entanto, verificou-se uma diferença pouco significativa.

Figura 12 – Comparação da degradação da Rodamina B por ajuste em diferentes ácidos. Condições experimentais: $[\text{corante}] = 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ em pH 3,0.



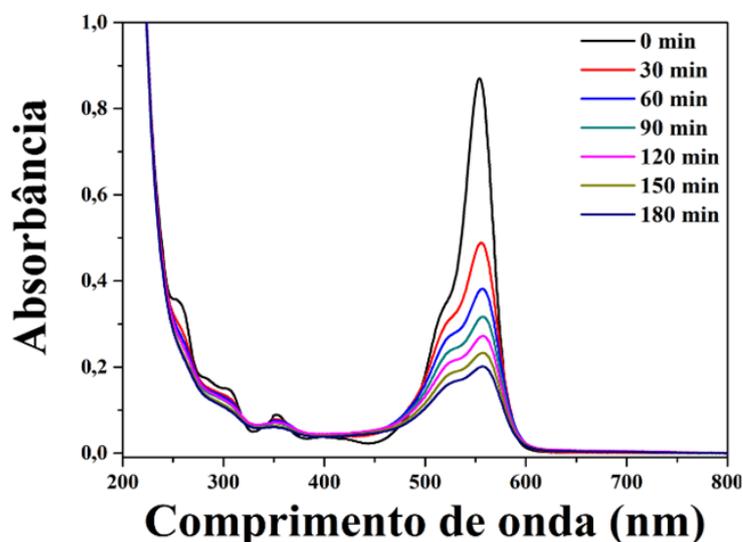
Fonte: Próprio Autor (2020).

2.3.3 Testes Catalíticos

2.3.3.1 Estudo da degradação de Rodamina B

O espectro relacionado à atividade fotocatalítica do $K_2S_2O_8$, foi estudado baseado no decaimento da absorbância de Rodamina B, de acordo com a Figura 13.

Figura 13 – Variação da concentração de Rodamina B com o tempo de reação e presença de $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, [$K_2S_2O_8$] = $5,0 \text{mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{pH } 11,0 \pm 0,2$.

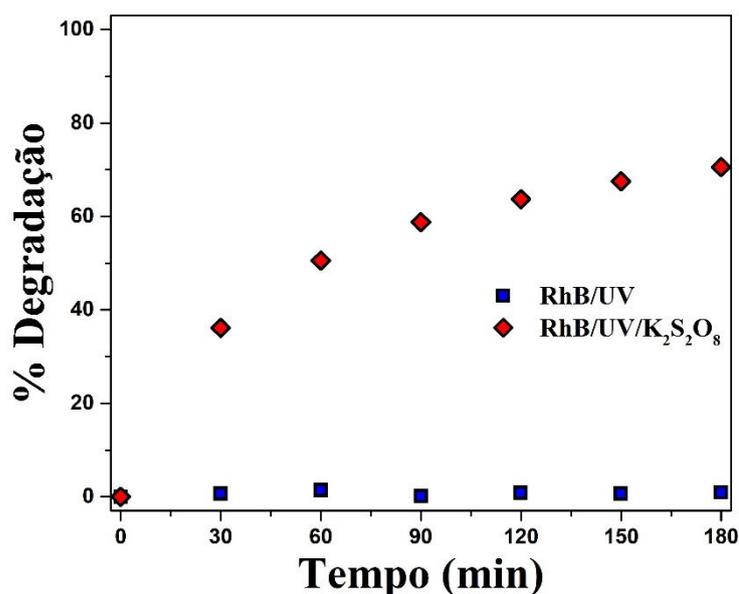


Fonte: Próprio Autor (2020).

No espectro UV-Vis da Rodamina B, observa-se o decaimento na banda de absorção na região de 258 e 351 nm, relativo aos anéis aromáticos do corante, e na banda de absorção máxima em 553 nm correspondente ao grupo cromóforo, sem haver formação de novas bandas. A degradação da solução de Rodamina B tem como consequência a redução da banda associada ao grupo cromóforo e pode ser interpretado quimicamente como a ação dos radicais hidroxil na reação de *N*-desalquilação e clivagem da ligação do grupamento carboxifenil (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015).

Constatou-se que, com o uso do persulfato na fotodegradação da Rodamina B, foi possível alcançar o percentual de degradação em 70,6% em 3 horas, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Taxa de degradação de Rodamina B com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ = 5,0 mmol L^{-1} , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 ± 1 °C. a $\text{pH } 11,0 \pm 0,2$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

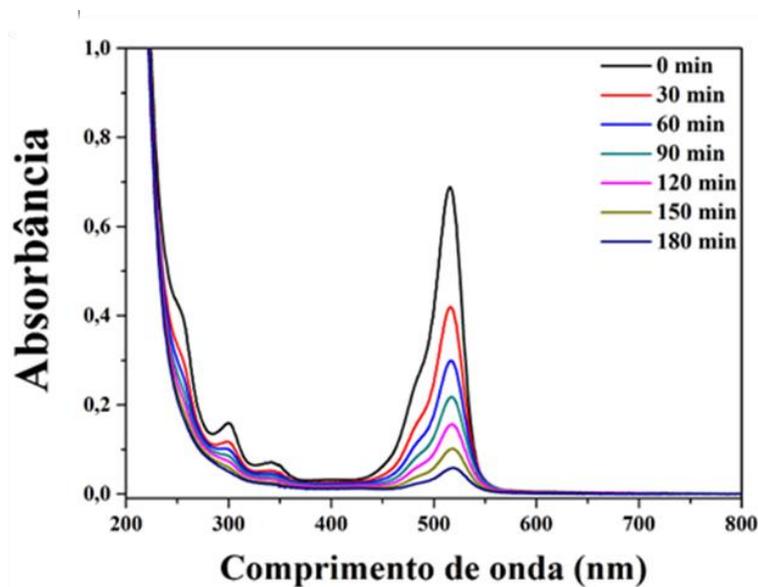
Segundo Diao et al. (2017), a irradiação de luz ultravioleta no persulfato leva a formação de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equação 24), o qual reage seletivamente aos constituintes da solução (Equação 25) quando comparado ao radical $\bullet\text{OH}$.



2.3.3.2 Estudo da degradação de Eosina Amarelada

O espectro relacionado à atividade fotocatalítica do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, foi estudado baseado no decaimento da absorvância da Eosina amarelada, de acordo com a Figura 15.

Figura 15 – Variação da concentração de Eosina amarelada com o tempo de reação e com presença de $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: $[corante] = 10,0 \mu mol L^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 mmol L^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ } ^\circ C$ pH $11,0 \pm 0,2$.

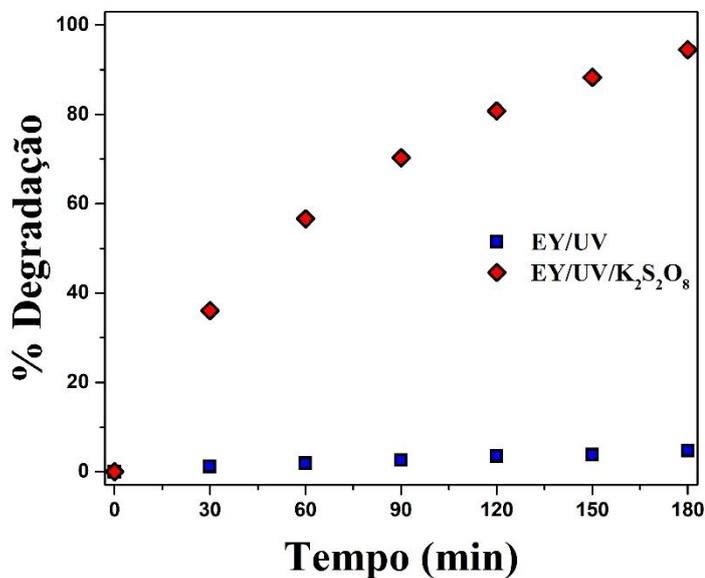


Fonte: Próprio Autor (2020).

No espectro UV-Vis da Eosina amarelada, observa-se o decaimento na banda de absorção na região de 253, 300 e 342 nm, característicos de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos do corante, e o decaimento na banda de absorção máxima em 516 nm correspondente ao grupo cromóforo. O ombro em 490 nm tem sido descrito na literatura como a presença de formas diméricas da Eosina (ALVAREZ-MARTIN et al., 2017). Alvarez-Martin et al. (2017) também relatou que a formação de radicais oxigenados pode reagir com sistemas conjugados da Eosina, levando a quebra dos cromóforos e a perda de coloração.

Constatou-se que, com o uso do persulfato na fotodegradação da Eosina amarelada, foi possível alcançar o percentual de degradação de 94,5% em 3 horas, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Taxa de degradação da Eosina amarelada com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$.



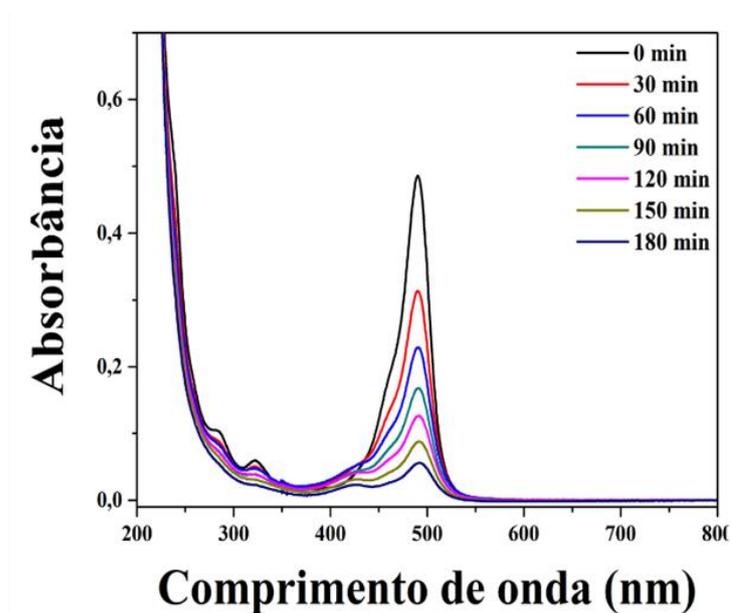
Fonte: Próprio Autor (2020).

2.3.3.3 Estudo da degradação de Fluoresceína Sódica

O espectro relacionado à atividade do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, foi estudado baseado no decaimento da absorvância da Fluoresceína sódica, de acordo com a Figura 17.

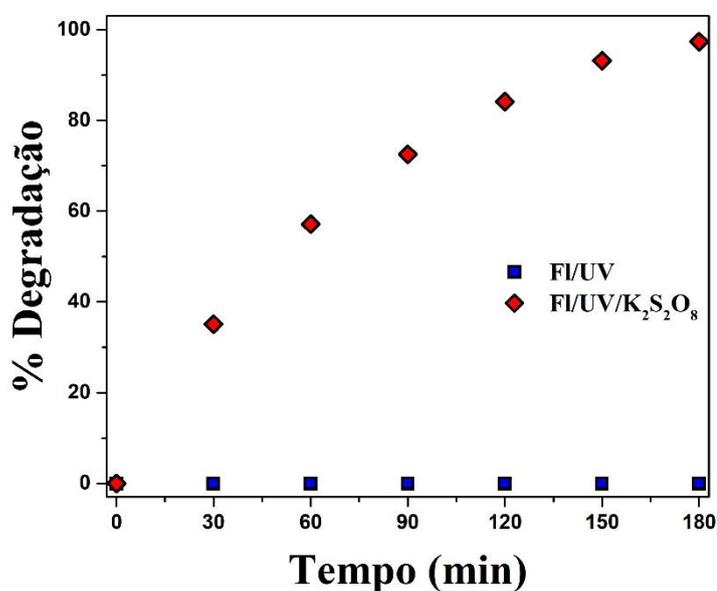
Nos espectros UV-Vis da Fluoresceína sódica, observa-se o decaimento na banda de absorção na região de 238, 284 e 322 nm, relacionados a transições em anéis aromáticos do corante, e o decaimento na banda de absorção máxima em 490 nm correspondente ao grupo cromóforo. Constatou-se que no sistema da Fluoresceína sódica contendo persulfato foi possível alcançar um percentual de degradação de 97,4% em 180 min, conforme mostrado na Figura 18.

Figura 17 – Variação da concentração de Fluoresceína sódica com o tempo de reação e com presença de $K_2S_2O_8$. Condições experimentais: $[corante] = 10,0 \mu mol L^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 mmol L^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ } ^\circ C$ pH $11,0 \pm 0,2$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Figura 18 – Taxa de degradação da Fluoresceína com o tempo de reação. Condições experimentais: $[corante] = 10,0 \mu mol L^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 mmol L^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ } ^\circ C$ pH $11,0 \pm 0,2$.

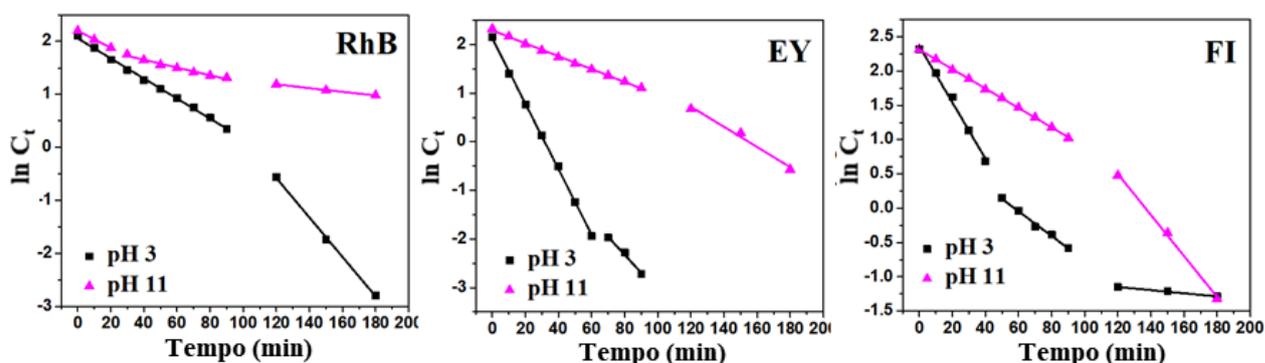


Fonte: Próprio Autor (2020).

2.3.4 Dados Cinéticos da fotodegradação dos xantenos

Conforme relatado na seção 3.2, o efeito do pH é uma variável que influencia significativamente na degradação dos xantenos pelo $K_2S_2O_8$. Neste sentido, foram estudadas as cinéticas dos sistemas UV/PS em pH 3,0 e 11,0. Os dados de degradação versus curva temporal para EY, FI e RhB, no sistema PS/UV, foram ajustados com base em cinética de pseudo-primeira ordem e foram mostrados na Figura 19.

Figura 19 – Lotes de primeira ordem para degradação de corantes no sistema PS/UV para degradação de corantes no sistema UV/PS com pH 3,0 e 11,0. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Os valores das constantes das taxas observadas (k_{obs}) são apresentados na Tabela 4 e mostram um bom ajustamento dos dados ao modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2 > 0,99$). Os diferentes domínios nas parcelas sugerem que transformações estruturais podem estar acontecendo durante a fotodegradação dos corantes estudados. Comportamento similar para degradação de corantes sob irradiação pode ser encontrado na literatura (ALVAREZ-MARTIN et al., 2020)

Tabela 4 – Constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) para RhB, EY e FI no sistema UV/PS.

Corante	k_{obs} (min^{-1})					
	pH 3			pH 11		
	k_{obs1}	k_{obs2}	k_{obs3}	k_{obs1}	k_{obs2}	k_{obs3}
RhB	0,0189 (0,998)	0,0372 (0,999)	-	0,0161 (0,999)	0,00733 (0,983)	0,00350 (0,999)
EY	0,0674 (0,999)	0,0371 (0,990)	-	0,0133 (0,998)	0,0208 (0,986)	-
FI	0,0411 (0,994)	0,0181 (0,992)	0,00229 (0,996)	0,0142 (0,999)	0,0300 (0,998)	-

* Os números em parênteses são valores de R^2 .

Fonte: Próprio Autor (2020).

Em relação aos valores das constantes das reações, observou-se uma inversão entre k_1 e k_2 à medida que o pH aumentava. Para EY e FI, enquanto em pH 3,0 a primeira fase de degradação (k_1) é mais rápida, em pH 11,0, é invertido, sendo a fase limitante. Para RhB os valores de k_1 são semelhantes em ambos os pH, no entanto, a segunda etapa (k_2) é favorecida em meio ácido. Além disso, observa-se (Apêndice A) que o pH diminui após o período de 180 min para todas as experiências. Em geral, as degradações ocorrem com uma diminuição das bandas de absorção, podendo se verificar em alguns casos o deslocamento de algumas bandas. Em relação ao desaparecimento de bandas na região UV, é possível sugerir que os corantes foram devidamente desmineralizados (o que será discutido mais tarde), produzindo assim ácidos com baixa massa molar (DING et al., 2020) ou produtos inofensivos como o CO_2 e H_2O .

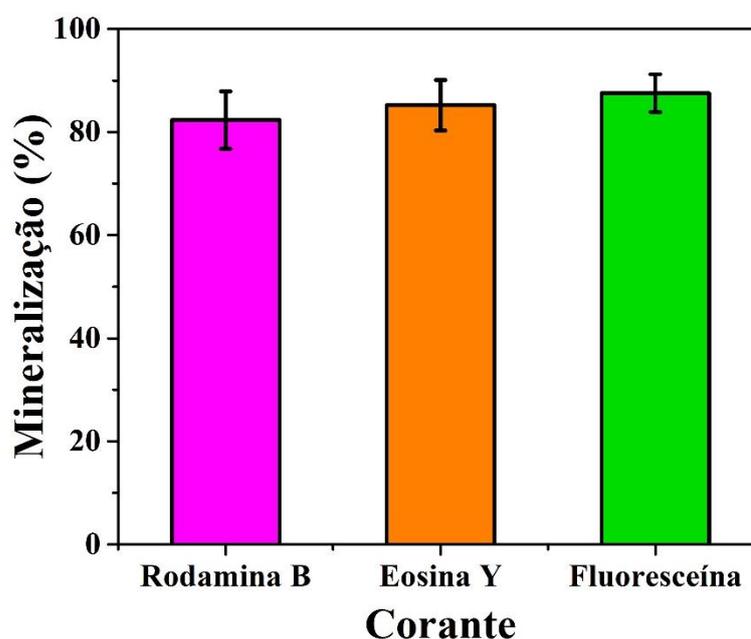
Este fato pode ajudar a compreender a diminuição do pH após o período de irradiação, uma vez que o CO_2 (ou quaisquer espécies de ácidos) conduz à acidificação em soluções aquosas. Para as experiências realizadas sem a presença de luz UV (pH 3 e 11), como se pode ver no Apêndice C (sistemas PS e UV/PS), os valores iniciais de k_{obs} em pH 3 diminuíram de 0,0189 para 0,0140 min^{-1} (~ 1,4 vezes) para RhB, de 0,0674 para 0,0113 min^{-1} (~ 6,0 vezes) para EY, e de 0,0411 para 0,0038 min^{-1} (~ 10,8 vezes) para FI, comparando os sistemas UV/PS e PS, respectivamente. Foi obtido um comportamento semelhante ao comparar os sistemas UV/PS e PS em pH 11, em que a degradação dos corantes foi mais afetada utilizando a irradiação UV. Além disso, FI e EY apresentaram o maior impacto em combinação da luz UV com os sistemas PS, sugerindo que a sua degradação é mais afetada em presença de radicais. Além disso, no pH 11 as moléculas dos corantes são carregadas negativamente, o que pode impedir a aproximação entre radicais e moléculas de PS devido à repulsão eletrostática,

resultando em taxas mais lentas quando comparadas com a obtida no pH 3. As estruturas químicas majoritárias em pH 11,0 (EY^{2-} e Fl^{2-}) foram identificadas nas Figuras 2 e 3 do Capítulo 1.

2.3.5 Carbono Orgânico Total

Conforme descrito na seção 2.7, foi avaliado o percentual do carbono mineralizado na reação de fotodegradação dos corantes. O valor de pH 3,0 estudado para os sistemas contendo $K_2S_2O_8$ corresponde a condição otimizada com maior rendimento de degradação. Os percentuais resultado da mineralização dos sistemas encontram-se organizados na Figura 20.

Figura 20 – Valores de COT no início e final da fotodegradação da Rodamina B. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, [$K_2S_2O_8$] = $5,0 \text{mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $3,0 \pm 0,2$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

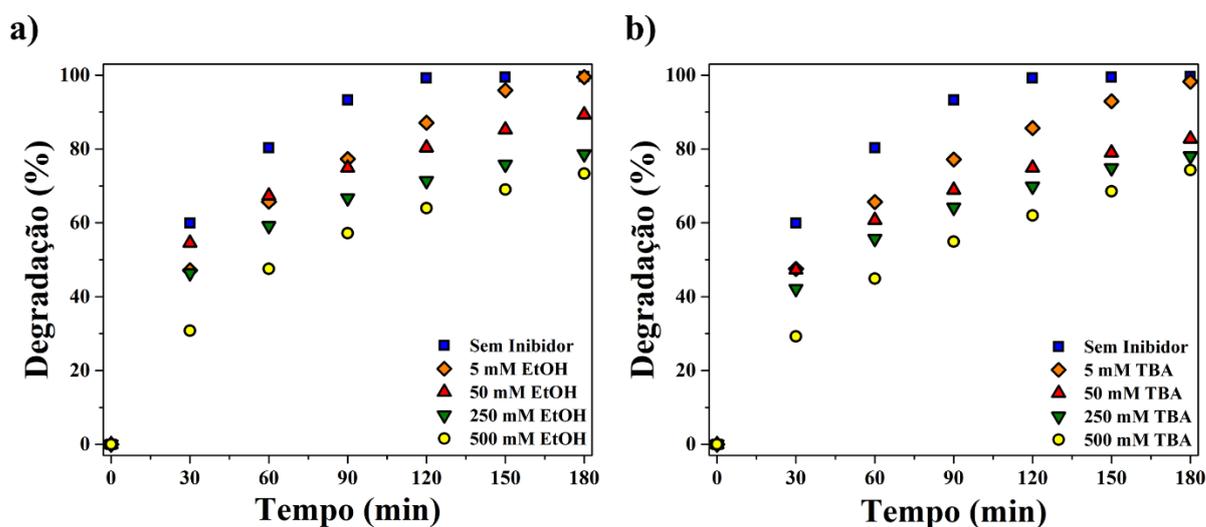
De modo geral, os percentuais de mineralização relacionados ao persulfato para RhB, EY e Fl, foram, respectivamente, 82,32%, 85,21% e 87,54%. Tais valores são positivos, pois reforçam que além da remoção da cor, foi possível converter grande parte da estrutura

complexa do corante em espécies mais simples como CO_2 , contudo, é necessário um estudo posterior relativo aos produtos de degradação remanescente, para avaliar a toxicidade dos mesmos.

2.3.6 Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B

Com o intuito de verificar a influência dos radicais nos processos de fotodegradação, foram empregados álcool etílico, como inibidor da atividade dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\bullet\text{OH}$, e o álcool terc-butílico como inibidor da atividade do radical $\bullet\text{OH}$. Tendo em vista que o tempo de meia-vida reduzido dos radicais e a elevada reatividade, conforme relatado anteriormente, dificulta uma quantificação precisa dos radicais, optou-se por variar a concentração dos inibidores ao excesso até ser obtido um equilíbrio, conforme está representado na Figura 21.

Figura 21 – Otimização dos inibidores a) EtOH e b) TBA. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$.



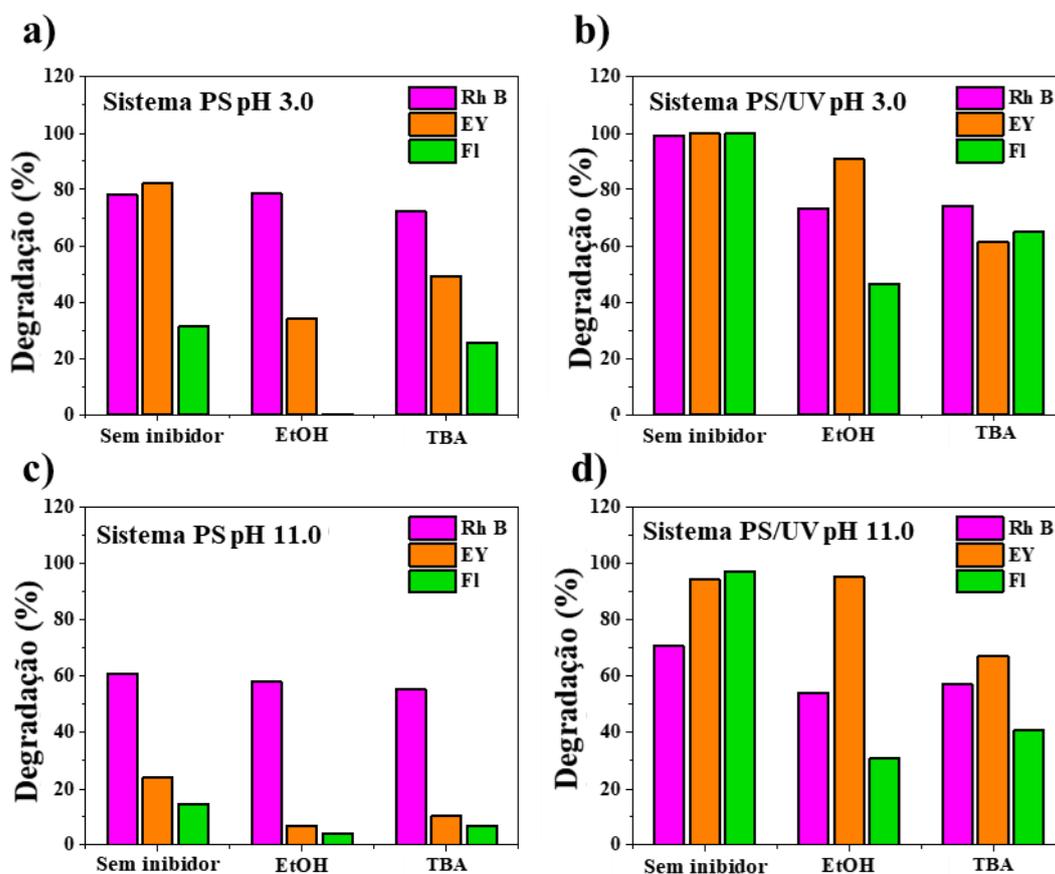
Fonte: Próprio Autor (2020).

Visto que na condição onde empregam-se $500,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de EtOH, no intervalo de 180 minutos, o percentual de degradação da Rodamina B não apresenta grande variação quando comparado a $250,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de EtOH, é inferido que o inibidor atingiu o equilíbrio com os radicais presente no meio e passou a ser reagente excedente. Conforme observou-se o mesmo

comportamento ao empregar o inibidor TBA, optou-se por fixar a concentração de 500,0 mmol L⁻¹ em ambos inibidores.

Após especificadas as condições ótimas dos inibidores com os testes preliminares, foi verificado uma redução na taxa de degradação da Rodamina B, conforme ilustra a Figura 22.

Figura 22 – Efeitos de inibição dos supressores radicais na degradação dos corantes utilizando diferentes sistemas: a) sistema PS a pH 3,0, b) sistema UV/PS a pH 3,0, c) sistema PS a pH 11,0 e d) sistema UV/PS a pH 11,0. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L⁻¹, [K₂S₂O₈] = 5,0 mmol L⁻¹, [EtOH] = [TBA] = 500 mmol L⁻¹ tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C pH 3,0 ± 0,2 e 11,0 ± 0,2.



Fonte: Próprio Autor (2020).

A degradação do RhB no sistema PS sem inibidores foi reduzida de cerca de 80,0 para 60,0% com um aumento do pH de 3,0 (Figura 22c) para 11,0 (Figura 22b), respectivamente, e a presença de inibidores não afetou a degradação do corante em ambos os pH para as condições estudadas (Figura 22a e 22c). Este resultado reforça que a reação sem a presença de radiação UV ocorre principalmente através de uma via não-radicalar, em que o PS pode oxidar diretamente a RhB. Por outro lado, foi observado um aumento da degradação através da utilização de PS quando irradiado por UV (sistema UV/PS, Fig. 25b e 25d), sugerindo a participação radical. A queda no percentual de degradação após a utilização de inibidores reforça esta suposição. Também, a desprotonação do grupo carboxil do RhB (Figura 1 do primeiro Capítulo) em $\text{pH} > 6$ dificultaria a aproximação das PS, provocando uma diminuição da taxa de degradação em meios alcalinos (Fig. 25).

Os testes para EY na ausência de luz utilizando inibidores radicais indicam que tanto os mecanismos não radicalares como os radicalares atuam na degradação, visto que em presença de EtOH (inibidor de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet) reduz o percentual de degradação em cerca de 50% em pH 3,0 (sistema PS, Figura 22a e 22c). É importante salientar que a presença de grupos fenolatos na estrutura do EY em pH 3,0 (cerca de 80% da EY está presente nessa forma conforme a Figura 2) poderia ser o responsável pelo fornecimento de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ para o meio, e não apenas de PS ativado pela luz, uma vez que é relatado que esta estrutura fenólica são capazes de ativar PS através da transferência de um elétron ($\text{PhO}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{PhO}_{\text{ox}}$). Quando o meio foi irradiado (sistema UV/PS, Figura 22b e 22d) observou-se uma melhoria na degradação. No entanto, a utilização de inibidores reduziu ligeiramente a degradação em ambos pHs, sugerindo outras vias de degradação possíveis para além dos mecanismos não radicalar e dos radicalar por $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet , o que reforça a observação sobre a participação do oxigênio singleto na degradação. Além disso, a cinética mais lenta da degradação a pH 11,0 (Figura 22) pode estar relacionada com efeitos repulsivos entre a estrutura da EY com carga mais negativa (EY^{2-} , Figura 2) e o PS, o que esconderia a oxidação direta não-radicalar.

No caso do corante FI, para o sistema PS em pH 3,0, a degradação parece ocorrer principalmente através do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Figura 22a) que pode ser formada através da ativação do PS pela fração fenólica na estrutura do FI (semelhante ao discutido no EY). No entanto, em pH 3,0 esta espécie está em baixa percentagem de aproximadamente 10% (Figura 3) ativando fracamente o PS em comparação com o observado EY. Em pH 11,0, a contribuição de ambos os radicais pode ser observada, apesar da baixa percentagem de degradação do FI, Figura 22c.

Neste pH, o FI existe principalmente como FI^{2-} (Figura 3) e a atração entre o PS e o corante diminui, reduzindo a degradação em comparação com o pH 3,0. Na presença de luz (Figura 22b e 22d), observou-se uma melhoria na degradação do FI, sugerindo uma maior produção de radicais, o que corrobora com o fato da utilização de inibidores dificultar o desaparecimento do corante. Além disso, a via radicalar contribui em mais de 50% da degradação total.

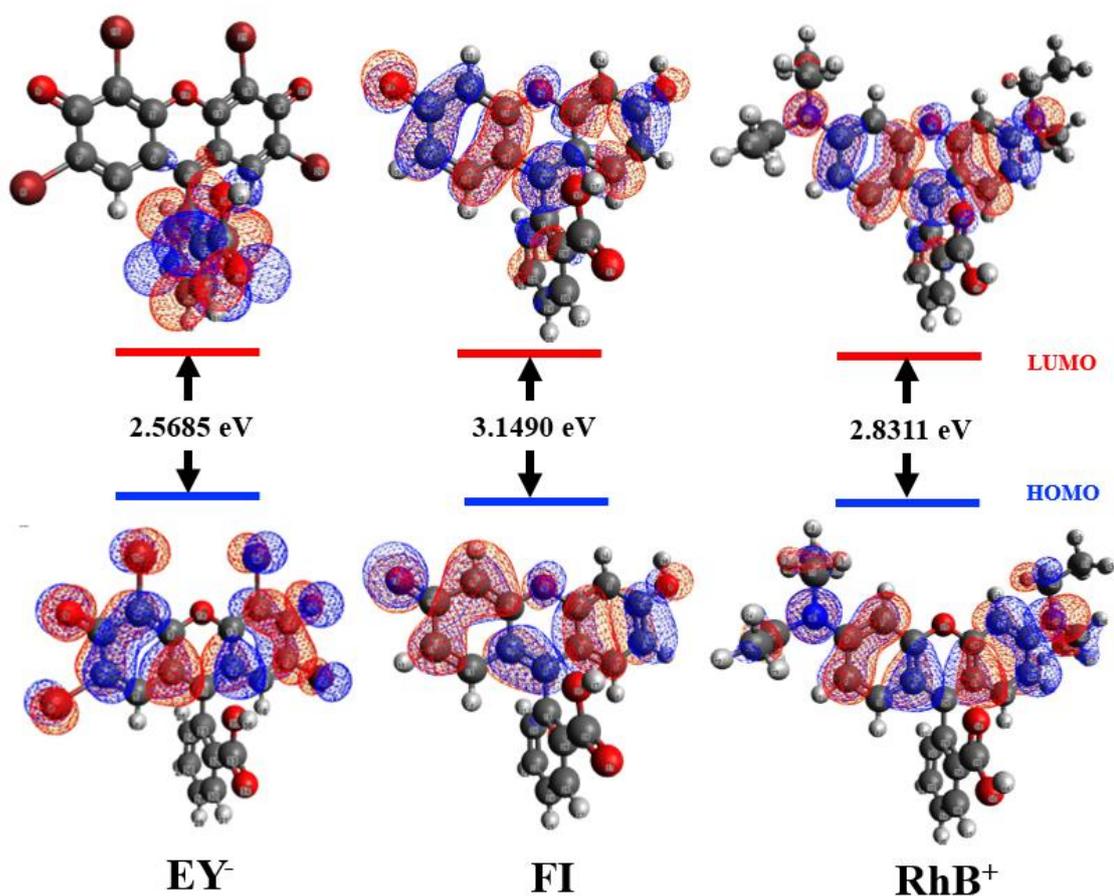
Em resumo, para o sistema PS realizado sem a presença de radiação UV em ambos os pH estudados (3,0 e 11,0) foi observada uma contribuição substancial de ambos os radicais na degradação do EY e do FI, em que o $SO_4^{\bullet-}$ parece fornecer um pouco mais de degradação do que o HO^{\bullet} para o FI enquanto que o oposto foi observado para o EY. Por outro lado, para o sistema UV/PS, foi indicado que o radical HO^{\bullet} tem uma maior contribuição para a degradação do EY e do FI em ambos os pHs. Além disso, entre os corantes estudados, a degradação de FI parece ser dirigida por via radicalar do que não radicalar, uma vez que a presença dos inibidores dificultava fortemente a reação. Em contrapartida, a decomposição dos RhB mostrou ser regida principalmente por uma via não-radicalar nas condições estudadas.

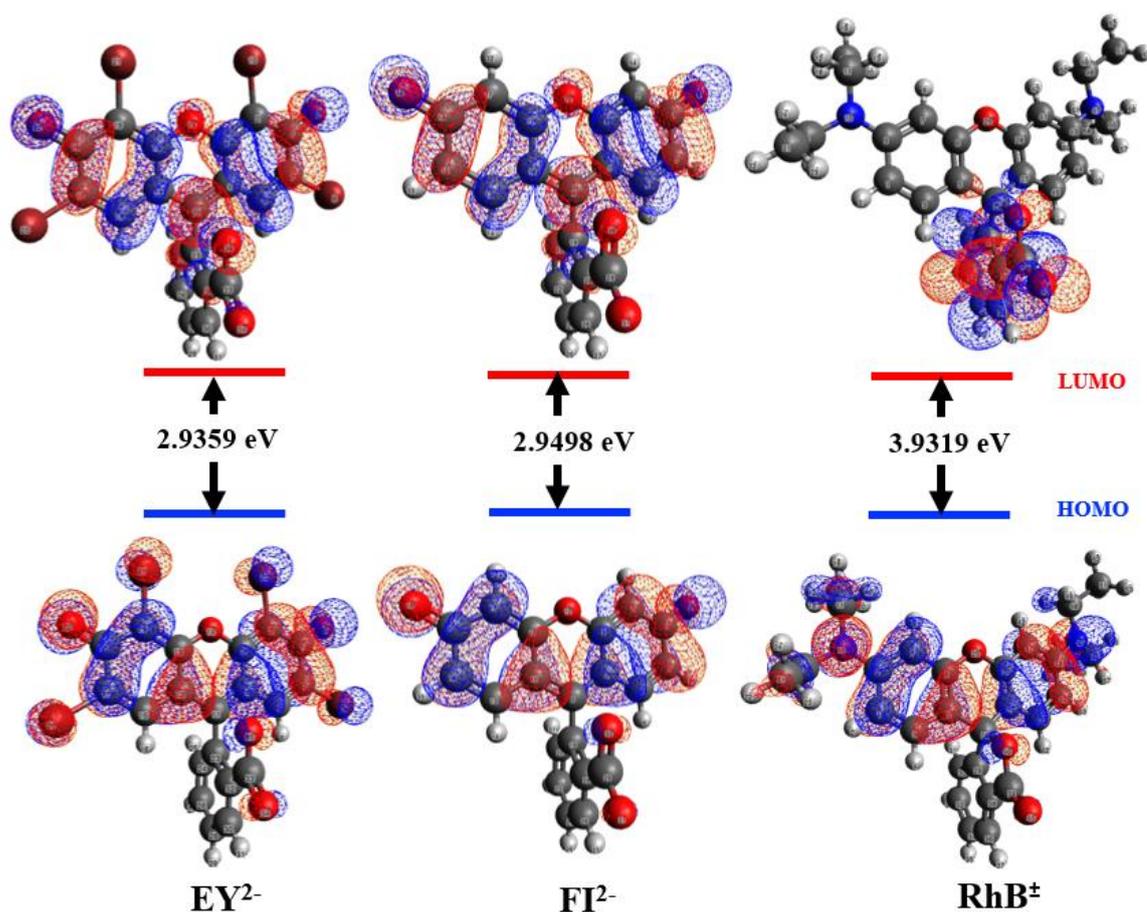
2.3.7 Estudos computacionais

De acordo com a teoria orbital de fronteira, as reações eletrofílicas ocorrem preferencialmente para locais com valores mais altos do orbital molecular mais ocupado (HOMO), enquanto as reações nucleofílicas ocorrerem mais provavelmente em átomos com valores mais altos do orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO). As energias HOMO-LUMO, as lacunas ($\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) e a densidade dos elétrons para cada conformidade foram apresentadas na Figura 23. Foram levados em consideração os diagramas de distribuição de espécies identificados no primeiro Capítulo como Figura 1, 2 e 3. Em pH 3,0 e pH 11,0, para todas as formas majoritárias dos corantes, os HOMO foram localizados nas porções xantenoídes, bem como nos grupos bromo, N-dietil e carboxílico o que mostra a contribuição de EY^- , RhB^+ e FI, respectivamente. Os LUMO para FI, FI^{2-} , RhB^+ e EY^{2-} estão também localizados nestas estruturas. No entanto, para EY^- e RhB^+ o LUMO foi distribuído no fragmento de benzoato. Portanto, a via de reação mais provável para os radicais eletrofílicos é o ataque a um dos átomos dos corantes do anel xantênico, tal fato permite concluir que durante a degradação ocorre o rompimento da estrutura cromófora aromática, o qual não seria viável por grande parte dos tratamentos físicos. Também se pode observar que a diferença das bandas

energéticas é menor em pH 3,0 a que pH 11,0, o que implica que os corantes xantenos em meio ácido são mais susceptíveis de reagir com os radicais. Os valores de ΔE_{gap} também mostraram uma tendência semelhante à observada para os dados cinéticos a pH 3,0, onde as espécies com os valores mais baixos de ΔE_{gap} mostram uma degradação mais rápida, com a seguinte ordem de reatividade: $\text{RhB}^+ < \text{FI} < \text{EY}^-$.

Figura 23 – Valores de ΔE_{gap} HOMO-LUMO de todas as formas proteolíticas do RhB, EY e FI obtidas em B3LYP/6-31+G (d, p).

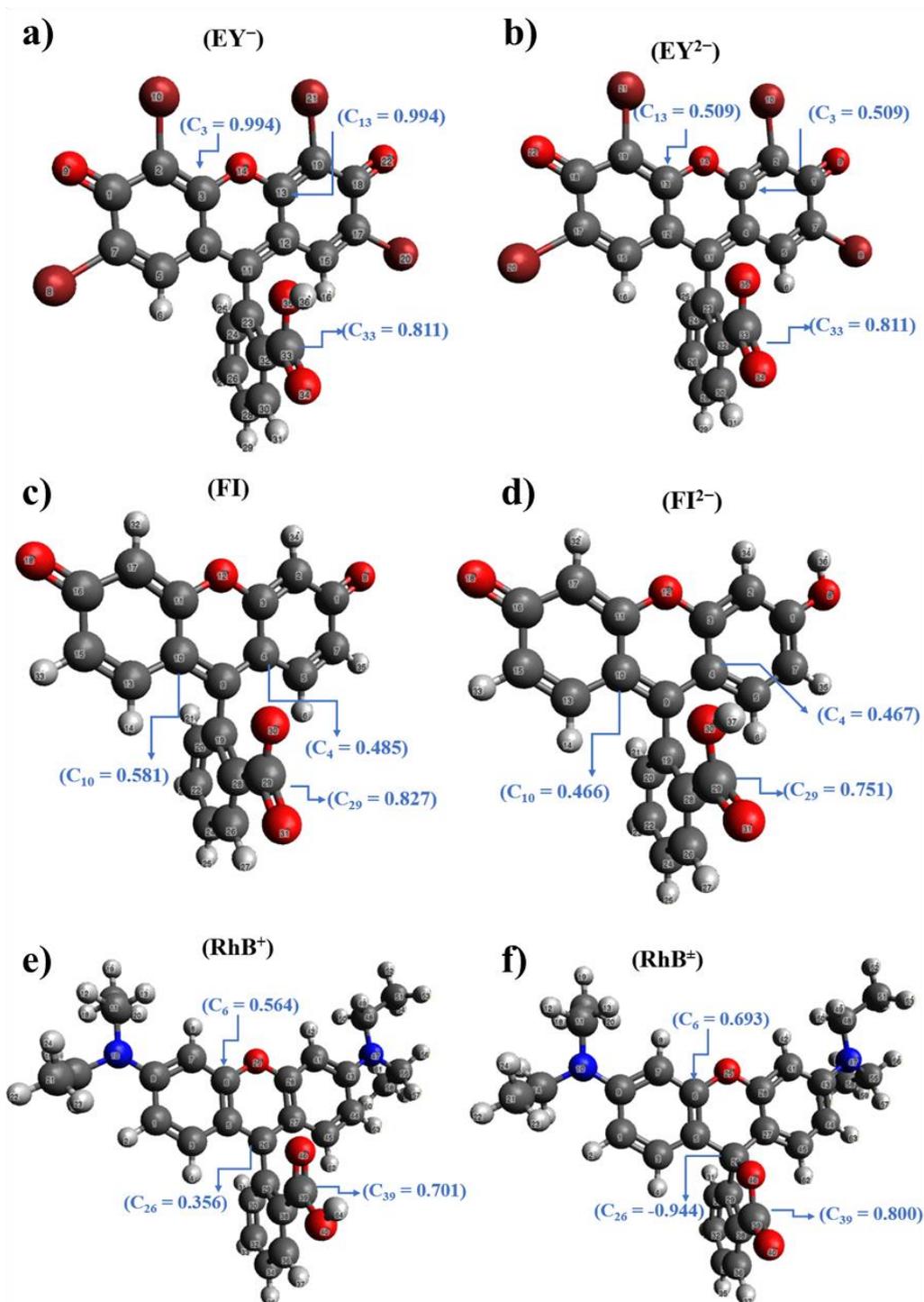




Fonte: Próprio Autor (2020).

As funções condensadas de Fukui foram utilizadas para determinar a reatividade de cada átomo na molécula de corante, quadro 5. Os valores observados para a função f_k^0 permitem avaliar os possíveis centros favorecidos por um ataque radical, Figura 24 destaca os átomos que apresentam valores mais elevados de f_k^0 a pH 3,0 e 11,0. Figura 24a mostra uma diminuição dos valores da função f_k^0 em C3, C13 e C33 para o EY⁻ e EY²⁻. O mesmo comportamento foi encontrado para FI e FI²⁻ nos carbonos C29, C10 e C4, conforme a Figura 24b. Esta diminuição dos valores de f_k^0 indica uma diminuição da reatividade num ataque radical, que pode estar relacionada com a diminuição da degradação dos corantes com o aumento do pH. Por outro lado, para RhB⁺ e RhB[±], os carbonos C39 e C6 tiveram um aumento nos valores de f_k^0 , mas para o C26 há uma diminuição na f_k^0 . Esta alteração de comportamento pode estar associada ao H64 que está presente em RhB⁺ e ausente em RhB[±], e tem um valor f_k^0 de 0,395 (Apêndice D). Uma representação dos principais valores de f_k^0 para todos os corantes estudados esta apresentada na Figura 24.

Figura 24 – Representações pictóricas das geometrias otimizadas com três valores de f_k^0 mais elevados para cada molécula estudada a) EY^- , b) EY^{2-} , c) FI , d) FI^{2-} , e) RhB^+ e f) RhB^{\pm} .



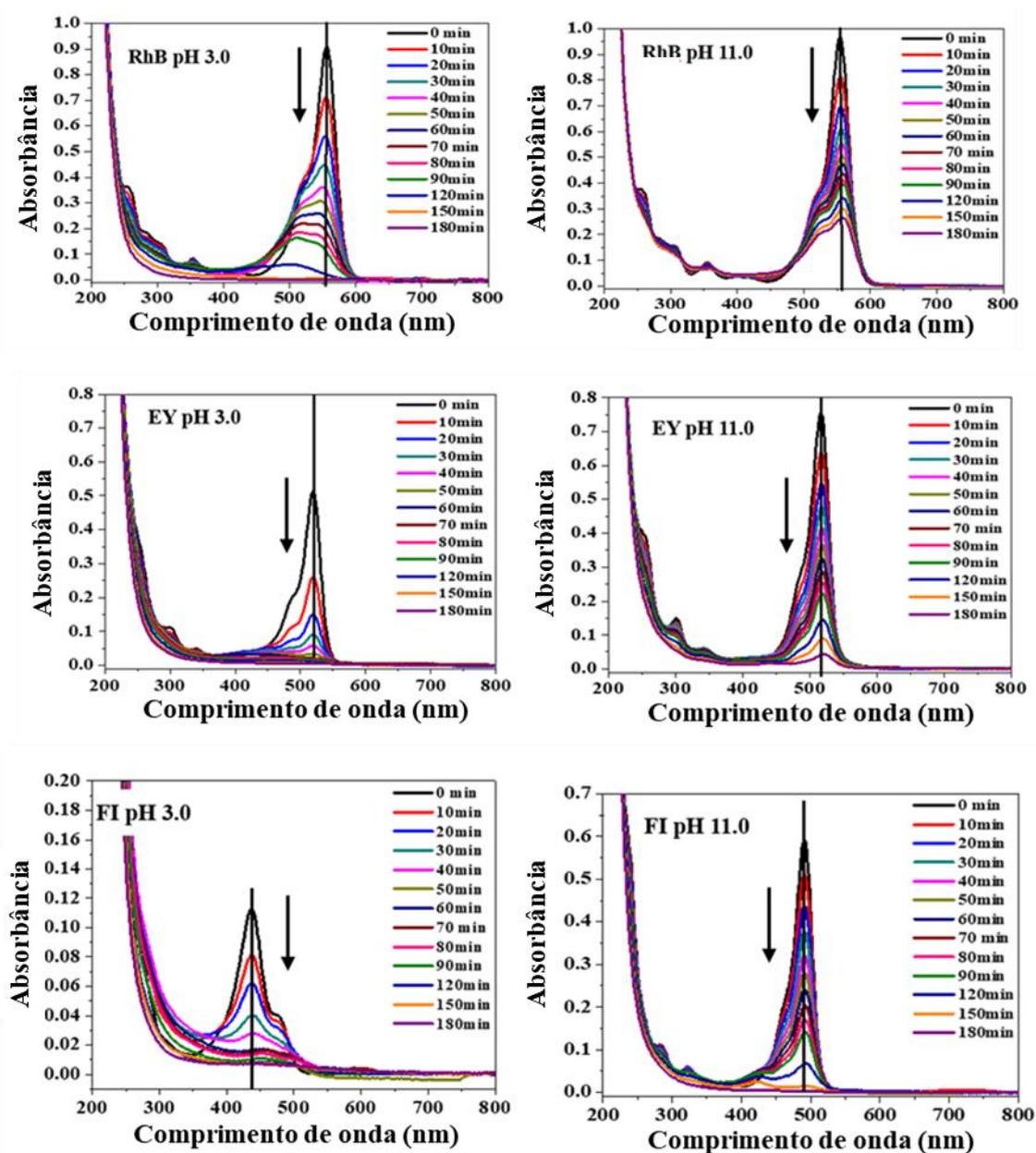
Fonte: Próprio Autor (2020).

Como será discutido abaixo, os valores das funções de Fukui condensadas e a variação espectral podem ajudar a compreender a degradação dos corantes no sistema UV/PS.

2.3.8 Análise da variação espectral

A análise detalhada da variação espectral oferece informação útil sobre o comportamento de fotodegradação a nível molecular da RhB, EY e FI. As alterações dos espectros UV-Vis do sistema UV/PS a pH 3,0 e 11,0 foram examinadas, e foram mostradas na Figura 25.

Figura 25 – Variação nos espectros de absorção UV-Vis da RhB, EY e FI no sistema UV/PS. Condições experimentais: [corante] = $10 \mu\text{molL}^{-1}$, [PS] = 5mmolL^{-1} , pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

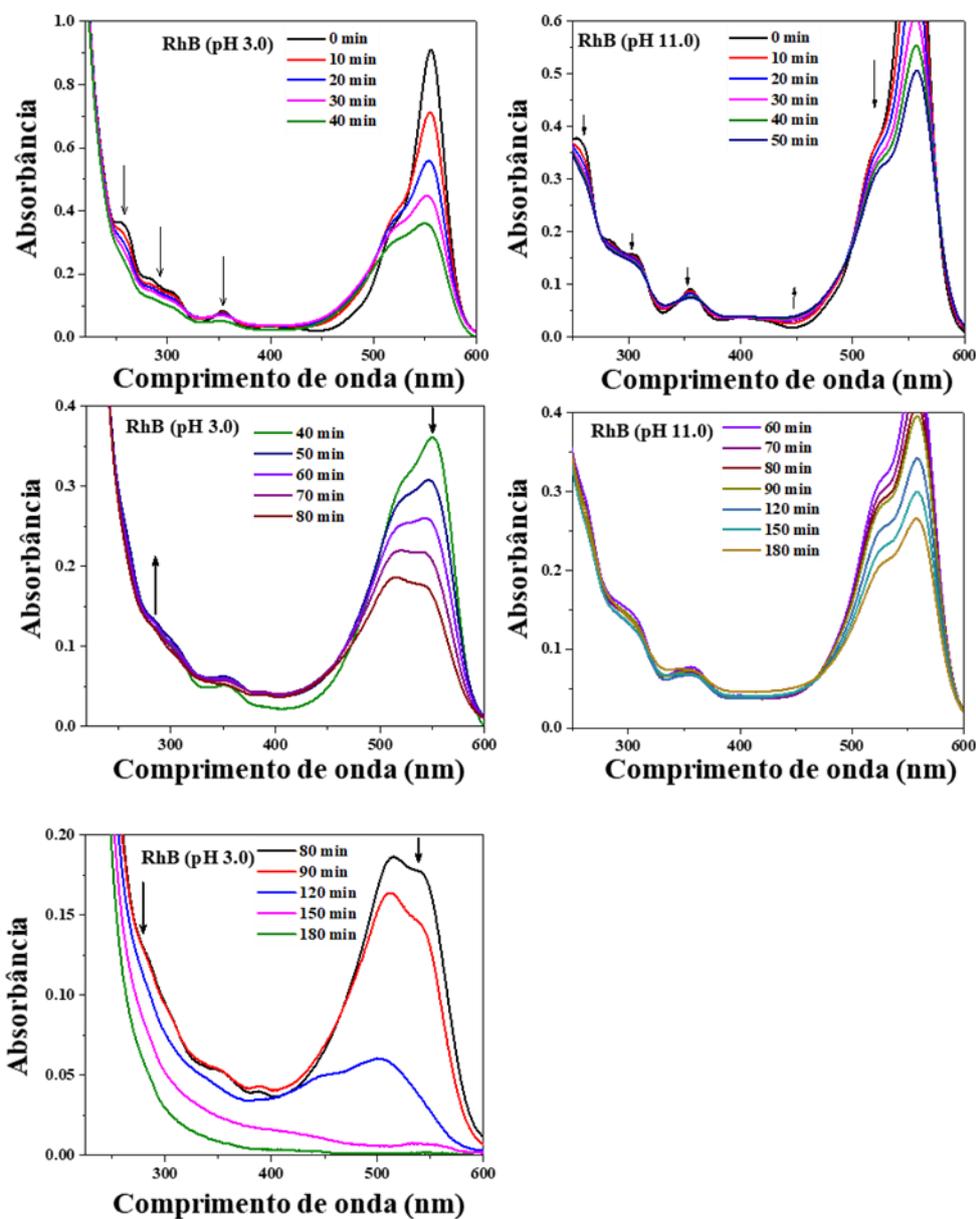


Fonte: Próprio Autor (2020).

A variação dos espectros de absorção de UV da RhB, a pH 3,0, detalhada na Figura 26, mostra que a intensidade da banda característica principal a 553 nm diminui continuamente com o tempo de reação e também as bandas entre 350 a 255 nm seguem a mesma tendência. Nos primeiros 60 min, a redução da banda de absorção principal é deslocada para comprimento de onda menores e é acompanhada pelo branqueamento da cor rosa e pela redução da banda de absorção. Este fato está relacionado principalmente com a N-deetilação da molécula RhB (AKBAR et al., 2018; HE et al., 2009; SILVA et al., 2012). Simultaneamente ao desaparecimento desta faixa, que ocorre aos 120 min, observa-se um pico de crescimento a 512 nm, que é provavelmente atribuído à clivagem do ácido benzoico. A função Fukui f_k^0 mostra que o C26 é um local reativo ao ataque radical no sistema UV/PS. Sabe-se que a Pironina Y, que tem estrutura como o intermediário formado durante o processo de clivagem, forma um agregado em solução aquosa com máximo a 519 nm (TOMAŠEVIĆ, A.; MIJIN, D.; RADIŠIĆ, M.; PRLAINOVIĆ, N.; CVIJETIĆ, I.; KOVAČEVIĆ, 2020). Vale a pena mencionar que durante a fotólise, após 60 min, os picos de absorção na região UV aumentaram, também associados à clivagem cromófora, onde são produzidos intermediários como isoindolina-1,3-diona, ácido ftálico, ácido benzoico, dibutil ftalato e assim por diante.

Além disso, como esperado para a função do Fukui que prevê que o C6 do anel xanteno tem o segundo valor mais positivo no RhB^+ , sendo assim susceptível de ataque radical. A diminuição gradual da absorção na região UV é evidente após 120 min, devido ao processo de abertura do anel, resultando na formação de compostos pequenos e alifáticos, tais como propano-1,2,3-triol, ácido malônico, ácido oxálico, ácido succínico e etano-1,2-diol. Não é possível distinguir o pico observado em 180 min na região UV-Vis, indicando a mineralização do corante em moléculas/íons mais pequenos, tais como CO_2 , NO_3 , etc. A pH 11,0 a variação espectral da espécie RhB^+ mostra que o processo de degradação envolvendo principalmente a N-deetilação sem clivagem do ácido benzoico (no caso, o valor f_k^0 para C26 sendo -0,944) em 180 min, a degradação do corante não foi concluído e ainda permanece em torno de 35%.

Figura 26 – Alterações dos espectros de absorção visíveis à luz UV para RhB no sistema UV/PS. Condições experimentais: [RhB] = 10 μmolL^{-1} , [PS] = 5 mmolL^{-1} , pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a 25 ± 1 °C.



Fonte: Próprio Autor (2020).

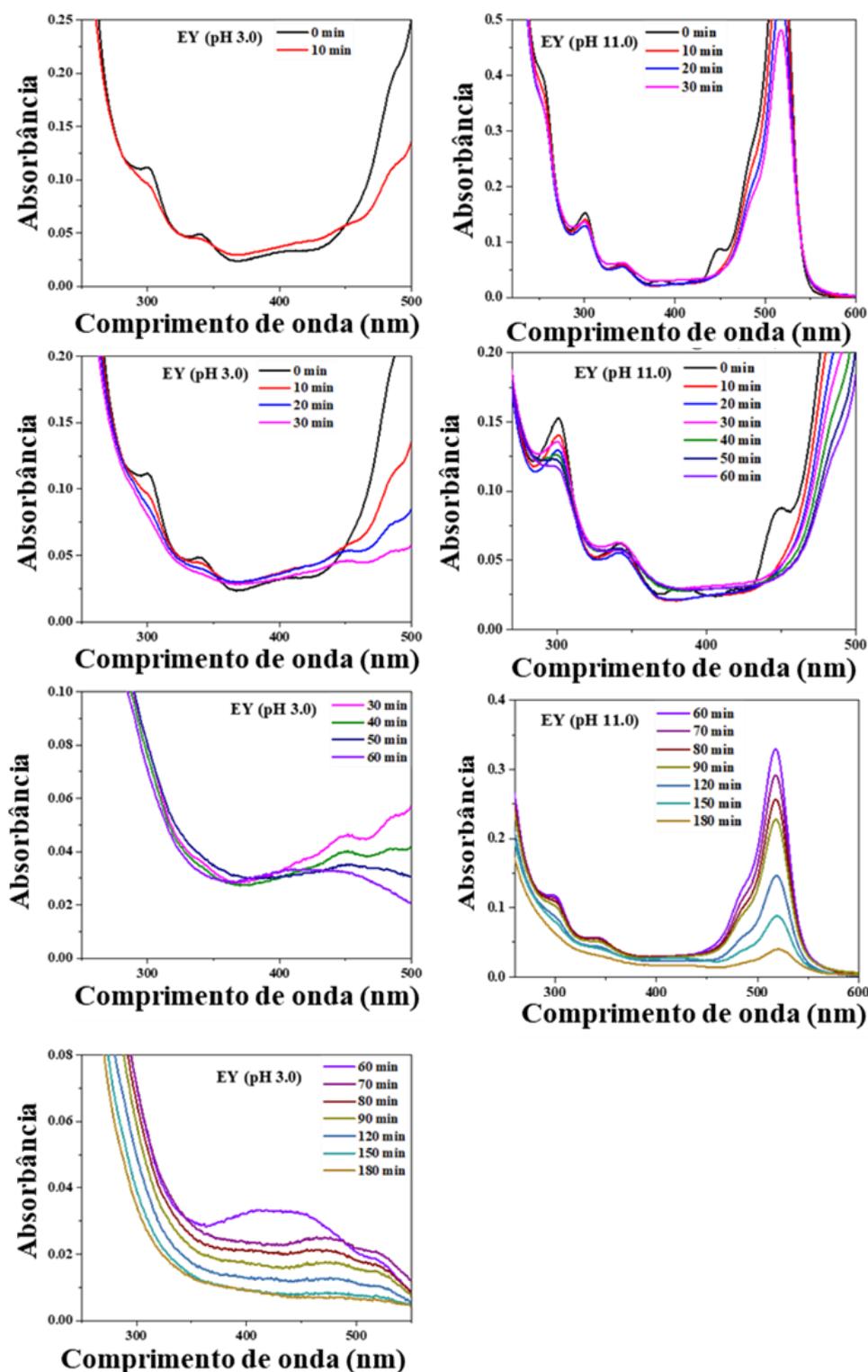
Ao contrário do resultado anterior para EY, em pH 3,0, com luz a fotodegradação deste corante, em sistema UV/PS, está quase completa aos 180 min (Figura 27). Após 10 min de irradiação, a absorbância da faixa centrada em 519 nm diminui para a metade e as faixas de maior energia mudam. As bandas centradas em 300 e 341 nm diminuem de intensidade enquanto uma nova banda aparece a cerca de 447 nm, provavelmente devido à formação do

corante FI (MA, 2011; OSTER et al., 1960). Este é um forte indício de que a degradação da EY. Em 60 min, estas bandas de maior energia desaparecem, e uma banda larga surge por volta dos 423 nm, provavelmente devido ao ataque radical aos sítios C3 ($f_k^0 = 0,994$) e C13 ($f_k^0 = 0,990$) do anel xanteno, resultando na clivagem da estrutura cromóforo presente no corante, tal como relatado na literatura (VIGNESH et al., 2012). Em seguida, este pico é prontamente consumido. Além do mais, notou-se que durante os 70 min, a intensidade da absorção na região UV aumenta, sugerindo a quebra do cromóforo e a formação da parte fenólica. Após 80 min, a intensidade de absorção nesta região diminui até quase não ser possível detectar um pico em 180 min. Portanto, pode-se concluir que a mineralização do EY é eficiente a este pH. No meio básico (pH 11,0), foi observado uma diminuição mais suave da absorbância a 516 nm para a espécie EY^{2-} (Figura 2). A fotodegradação da EY em pH 11,0 com luz e sistema PS foi de cerca de 95% a 180 nm de irradiação.

A variação dos espectros de absorção de UV para FI, em pH 3,0 e 11,0 foram apresentados na Figura 25 e as alterações mais detalhadas na Figura 28. Conforme relatado por (IVANOVA et al., 2020), a FI em pH 3,0 está na forma neutra (Figura 3), que pode existir em três estruturas tautoméricas que contribuem para o espectro de absorção. Assim, as principais absorções a 437 estão relacionadas com as formas zwitteriônica e lactona e o ombro a 473 nm com a forma quinoide. Durante a fotodegradação da FI no sistema UV/PS, a intensidade da banda característica principal em 437 e 473 nm diminui, enquanto que as bandas na região de maior energia aumentam. Estas observações podem ser explicadas pelo ataque radical a C4 ($f_k^0 = 0,458$) e C10 ($f_k^0 = 0,581$) nas moléculas FI, que as oxidam em intermediários de baixa massa molar (PIRILLO et al., 2010). Após 50 min, a intensidade da absorbância na região UV começa a diminuir como as bandas na região visível. Esta etapa está correlacionada com a quebra do anel aromático, levando a uma descoloração completa da solução a 180 min.

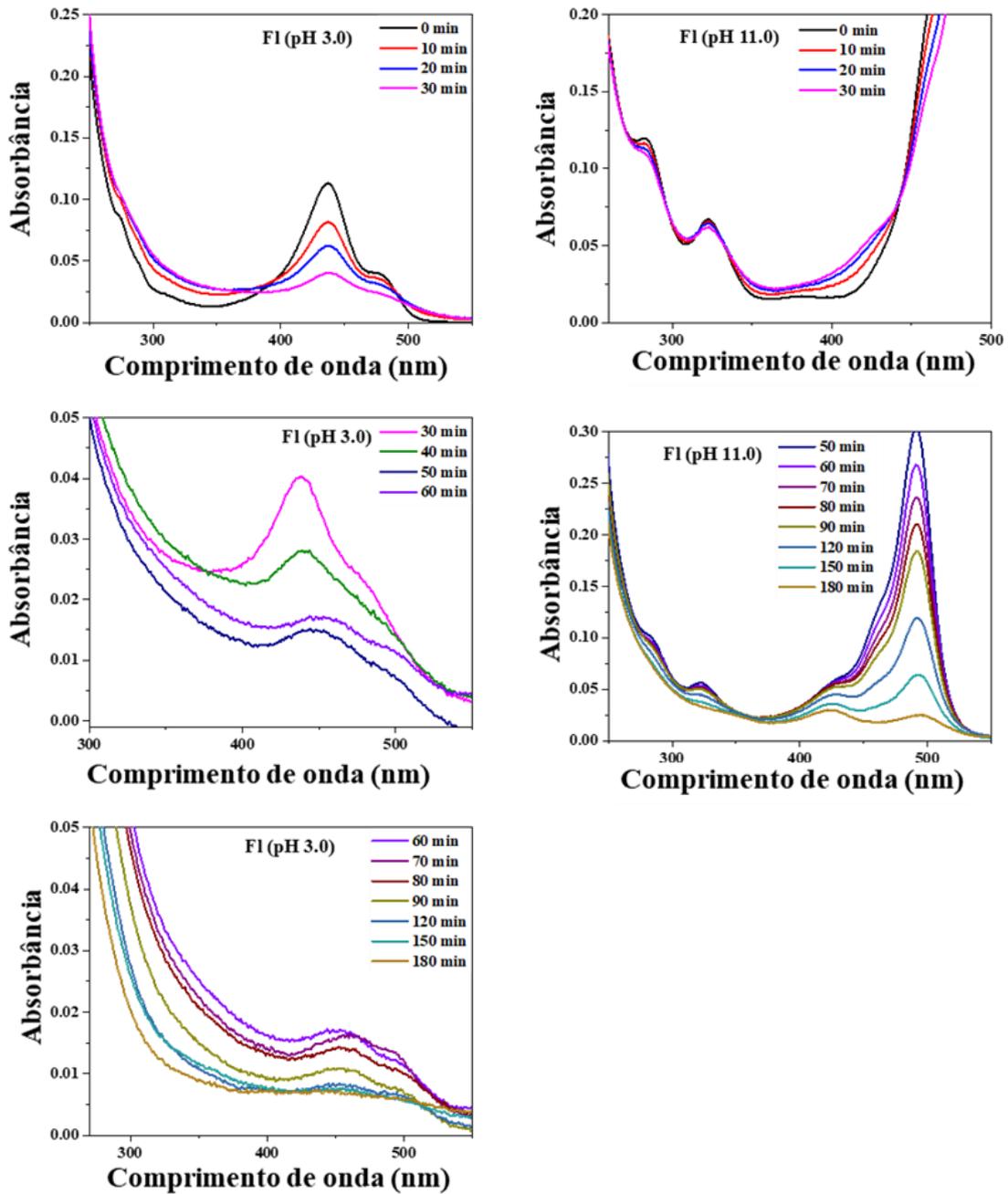
Em pH 11 (Figura 28), a FI apresenta-se na forma dianiônica, FI^{2-} (Figura 3), com as bandas principais a 490 nm e um ombro próximo de 465 nm. Neste pH, as bandas de energia mais elevadas são mais definidas e podem ser observadas a 283 e 322 nm. A intensidade de absorção diminui com a irradiação e uma nova banda de absorção é observada em 424 nm. Esta variação espectral durante a fotodegradação (Figura 28) apresenta um comportamento semelhante com o observado a pH 3,0, contudo a descoloração não está completa no final do tempo de reação (180 min).

Figura 27 – Alterações dos espectros de absorção UV-Vis para EY no sistema UV/PS. Condições experimentais: $[EY] = 10 \mu\text{molL}^{-1}$, $[PS] = 5 \text{mmolL}^{-1}$, pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Figura 28 – Alterações dos espectros de absorção UV-Vis para FI no sistema UV/PS. Condições experimentais: $[FI] = 10 \mu\text{molL}^{-1}$, $[PS] = 5 \text{ mmolL}^{-1}$, pH 3,0 e 11,0, e irradiação com uma lâmpada fluorescente de luz negra de 25 W a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

2.4 Conclusão

Ao analisar os sistemas controles, foi observado que a retirada da radiação UV na degradação da RhB, EY e FI (sistema PS) foi responsável pela queda no percentual de degradação para os valores em 78,0%, 82,3% e 31,2%, respectivamente, em pH 3,0, e para 60,9%, 24,1% e 14,5%, em pH 11,0. Tais percentuais estão relacionados as reações diretas do persulfato nas moléculas dos corantes, visto que o respectivo ânion é um agente oxidante forte. Por outro lado, com a retirada do $K_2S_2O_8$ (sistema UV) não foi possível observar percentuais significativos de degradação dos corantes em ambos pHs, a exceção da EY em pH 3,0. Tal comportamento foi justificado calculando os valores Φ_{Δ} , os quais identificaram que a EY apresenta um maior rendimento quântico para formação de 1O_2 , contribuindo na fotólise. Mesmo tendo em vista os elevados potenciais de oxidação intrínseco do persulfato, a presença de radiação contribui para a formação de radicais altamente reativos $SO_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} .

Com os resultados obtidos dos testes relacionados a efeito de pH na fotodegradação da rodamina, verificou-se que ao empregar $K_2S_2O_8$ como fonte de radicais oxidantes, uma maior taxa de degradação (cujo valor é superior a 99% em 180 minutos) ocorre ao empregar pH 3,0. Tal fato advém que em pHs mais ácidos, o radical $SO_4^{\bullet-}$ é mais estável e participa mais ativamente na oxidação do corante quando comparado a pH mais elevados.

Por meio dos ensaios de fotodegradação de Rodamina B, de Eosina Amarelada e de Fluoresceína Sódica empregando $K_2S_2O_8$ como fonte de radicais oxidante, observou-se taxas de degradação em 70,6%, 94,5% e 97,4% para os respectivos corantes, no decorrer de 3 horas e em pH 11,0.

No estudo cinético da degradação da RhB, EY e FI por persulfato, observou-se que o sistema Corante/UV/PS em pH 3,0 e 11,0 seguem um modelo de pseudo-primeira ordem, ilustrado na Figura 19, com bom ajustamento tendo em vista $R^2 > 0,99$. Foi observado uma inversão entre as constantes cinéticas k_1 e k_2 com o aumento do pH. Para EY e FI, enquanto em pH 3,0 a primeira fase de degradação (k_1) é mais rápida, em pH 11,0, é invertido, sendo a fase limitante. Para RhB os valores de k_1 são semelhantes em ambos os pH, no entanto, a segunda etapa (k_2) é favorecida em meio ácido. Ao comparar o sistema UV/PS com o sistema PS, Apêndice C, percebe-se que, na ausência de radiação UV, os valores de k_{obs} reduzem no fator de 10,7 vezes para EY, 5,9 para FI, e 1,4 para RhB. Deste modo, a eficiência na degradação da FI e da EY sofre maior impacto com a combinação da luz UV com $K_2S_2O_8$. Segue-se que, a

degradação da Fl é mais dependente de um possível mecanismo radicalar, visto que a presença de radiação UV no sistema é essencial para formação de espécies radicalares no $K_2S_2O_8$.

Por meio da análise de COT, verificou-se que os percentuais de mineralização relacionados ao persulfato, variaram na faixa 82,32% a 87,54% entre os xantenos, sendo estes resultados positivos, pois indica a conversão de grande parte da estrutura complexa do corante em espécies mais simples como CO_2 ,

No estudo da participação dos radicais na degradação por persulfato, foi possível constatar, ao comparar os sistemas controle PS e UV/PS, que há uma preferência por uma via radicalar na oxidação da EY e da Fl, principalmente para o primeiro corante citado, enquanto a RhB tem preferência pela via não radicalar.

Por meio dos estudos computacionais, verificou-se pelos valores dos orbitais HOMO-LUMO que a diferença das bandas energéticas é menor em pH 3,0 a que pH 11,0. Além disso, a reatividade dos átomos nas moléculas corantes foi identificada pelas funções condensadas de Fukui e foram especificados os centros favorecidos por ataque radical, conforme ilustrado na Figura 24. Por meio da análise da variação espectral, foi possível inferir que no processo de fotodegradação da RhB, EY e Fl, houve clivagens da estrutura cromófora nos tempos de 60, 70 e 50 min, respectivamente.

3 CAPÍTULO 3: FOTODEGRADAÇÃO POR TiO₂

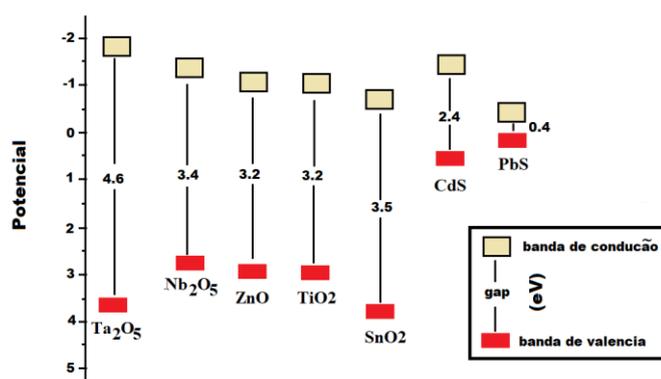
3.1 Introdução

Com relação a atuação do catalisador TiO₂, é necessária uma explanação sobre fotocatalise heterogênea. Segundo Silva (2007), o termo fotocatalise é definido como a aceleração de uma fotoreação na presença de catalisador e, usualmente, contém um sistema composto de um reator, catalisador, fonte de irradiação e de uma solução a ser tratada. A fotocatalise, assim como os demais POAs fotoquímicos, consistem em tecnologias mais simples e eficiente para destruição de grande parcela dos poluentes presentes em água, quando em comparação aos POAs meramente químicos (MARONEZE et al., 2014).

Os corantes constituem um dos principais resíduos cuja aplicação da fotocatalise heterogênea vem sendo desenvolvida nas últimas décadas, como exemplo, a fotodegradação de xantenos como a Rodamina B (ADEGOKE et al., 2020; RANGEL; DE MELO; MACHADO, 2018) e a Eosina amarelada (NDLOVU et al., 2014; SHARMA et al., 2017).

Alguns dos catalisadores mais utilizados em fotocatalise são sulfeto de cádmio (CdS), óxido de estanho (SnO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de tungstênio (WO₃), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) (PEREZ SILVA; FREIRE; PAULO, 2007). O TiO₂ é um dos fotocatalisadores mais amplamente utilizados devido a uma série de vantagens como alta atividade, baixo custo, fácil disponibilidade, baixa toxicidade e resistência à corrosão (CHEN et al., 2016; POL et al., 2016). Contudo, para a operação da fotocatalise com óxido de titânio, é necessário o uso de irradiação na faixa do ultravioleta ($\lambda < 380$ nm), visto que há um largo *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução do semicondutor e a rápida recombinação dos pares elétron-vacância fotogerados (ZHANG et al., 2018). Na Figura 29, encontram-se alguns exemplos de semicondutores e seus respectivos *band gaps*.

Figura 29 – Representação do Band Gap para diferentes compostos.



Fonte: Adaptada de Bolzon (2007).

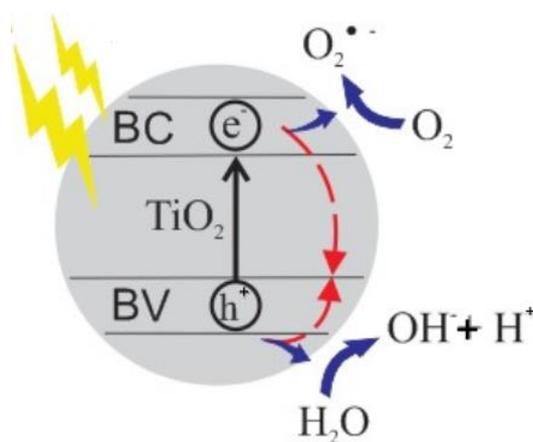
Segundo Fioreze; Santos; Schmachtenberg (2014), o processo ocorrido na fotocatalise baseada no sistema (UV/TiO₂) se dão mediante as seguintes etapas:

1. A espécie semicondutora (TiO₂) é irradiada com luz UV levando à promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC);
2. A presença de pares elétron-vacância cria sítios redutores (e⁻_{BC}) e oxidantes (h⁺_{BV}) capazes de catalisar reações químicas (equação 26);
3. O potencial gerado permite a formação de radicais •OH a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equação 27), os quais podem posteriormente oxidar o contaminante orgânico.



O processo envolvido nas 3 etapas citadas está ilustrado na Figura 30.

Figura 30 – Processos da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Maroneze et al. (2014), adaptado

3.2 Metodologia

3.2.1 Reagentes e soluções

As soluções estoques de 200,0 μmol L⁻¹ dos corantes Rodamina B, (denominado RhB/95%, Sigma-Aldrich), Eosina amarelada, (denominado EY/Inlab) e Fluoresceína sódica, (denominado Fl/Carlo Erba Reagents) foram previamente preparadas e armazenadas em

recipientes de vidro, à temperatura ambiente. O catalisador empregado foi TiO₂ (Evonik). Para testes envolvendo inibição de radicais, foram utilizados álcool etílico (denominado EtOH/95%, Synth). Todas as soluções foram preparadas em água purificada em sistema Milli-Q (Millipore), com resistividade 18,2 MΩ cm a 25 °C.

3.2.2 Preparo das amostras

Todos os ensaios catalíticos foram realizados utilizando 50,0 mL da solução de trabalho dos corantes (10,0 μmol L⁻¹), obtidas a partir das respectivas soluções estoques de 200,0 μmol L⁻¹. Cada amostra de corante foi transferida para reatores de vidro encamisados de 50,0 mL, em que se ajustou o pH para 11,00 ± 0,20 com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido nítrico (HNO₃), aferindo com o pHmetro FiveEasy F20 (Mettler Toledo). Dependendo das condições estabelecidas para cada teste, foram adicionados 62,6 μmol de TiO₂. Os sistemas foram mantidos a 25 °C com auxílio de um banho termostatizado.

3.2.3 Efeito do pH

Com o intuito de determinar o pH adequado em testes de fotodegradação empregando TiO₂, fixou-se a concentração da rodamina em 10,0 μmol L⁻¹ em quatro sistemas contendo valores de pH diferentes: 3,0; 5,0; 8,0 e 11,0. Os valores experimentais dos pHs do corante estão registrados no Apêndice A. Posteriormente, realizou-se testes fotocatalíticos conforme será descrito na seção 4.4 e a consequente leitura no espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian[®], em comprimento de onda de 553 nm.

3.2.4 Testes de fotodegradação

Durante os ensaios, as soluções foram mantidas à temperatura controlada de 25,0°C ± 0,10 com o auxílio de um banho MQBTC 99-20[®], sob agitação magnética de 700 rpm e submetidas à irradiação contínua de lâmpadas de luz negra (25 W, 220V, 60Hz, 63 mA). Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas a cada 30 minutos, durante 3 horas (centrifugadas e filtradas em filtros Millex[®] de 13 mm, com membrana PTFE 0,45 μm) e analisadas em

espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian[®] e, posteriormente, devolvidas ao sistema reacional.

3.2.5 Espectrofotometria UV-Vis

Com o intuito de realizar testes preliminares, foram preparadas soluções de corantes com concentrações fixas em $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH ajustado para $11,00 \pm 0,10$. As alíquotas dos corantes foram acondicionadas em cubetas de quartzo 1 cm e realizou-se uma varredura entre 200 e 600 nm no espectrofotômetro UV-Vis Cary modelo 1E Varian[®]. Determinou-se os valores de comprimento de onda em que absorvância foi máxima para cada corante, obtendo-se os valores de $\lambda_{\text{máx}} = 553 \text{ nm}$, 516 nm e 490 nm para a Rodamina B, Eosina amarelada e Fluoresceína sódica, respectivamente. O espectro UV-Vis dos corantes em pH 11,0 e concentração dos corantes em $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ estão apresentadas na Figura 5, e os procedimentos e dados relativos as curvas de calibrações na(Tabela 3, mencionados na seção 2.6 do capítulo anterior. Os percentuais de degradação foram calculados utilizando-se a Equação 13 já mencionado anteriormente.

3.2.6 Carbono Orgânico Total

Com o intuito de avaliar o grau de mineralização dos corantes pelo analisador de carbono orgânico total TOC-L, Shimadzu[©], utilizou-se o sistema de fotodegradação conforme descrito na seção 2.4. As amostras testadas correspondem a cada um dos 3 corantes em presença de TiO_2 em pH 11,0. O equipamento em questão encontra-se localizado no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados, (LABPOA).

A condição inicial foi estabelecida coletando 0,25 mL das soluções de trabalho, seção 2.2, e diluindo até 25,0 mL. A condição final foi estabelecida coletando 2,5 mL do corante e diluindo até 25,0 mL, após 3 horas de fotodegradação. O percentual de carbono mineralizado foi calculado utilizando-se a Equação 14, já mencionada anteriormente.

3.2.7 Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B

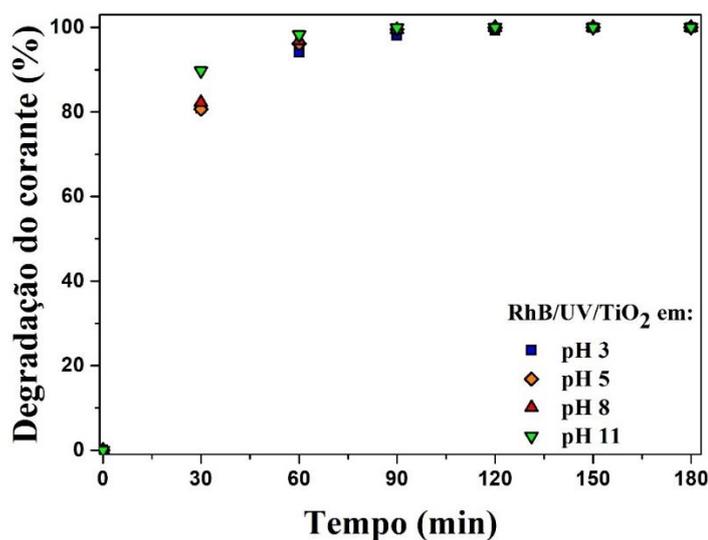
Com o intuito de verificar se a degradação dos xantenos por fotocatalisador TiO_2 , ocorre preferencialmente por um mecanismo radicalar baseado em $\bullet\text{OH}$ foram preparadas 50 mL de Rodamina B na concentração trabalho ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) com adição $62,6 \mu\text{mol}$ de TiO_2 e 1,46 mL de álcool etílico. Este estudo foi realizado em valores de pH 3,0 e 11,0.

3.3 Resultados

3.3.1 Efeito do pH

O percentual de degradação no processo fotocatalítico, ao empregar os sistemas Rodamina/UV/ TiO_2 em diferentes pHs, está representado na Figura 31.

Figura 31 – Percentual de degradação da Rodamina B em pH 3,0; 5,0; 8,0 e 11,0 empregando TiO_2 . Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, [TiO_2] = $62,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Com relação ao sistema com TiO_2 , observou-se um rendimento semelhante na fotodegradação da rodamina ao empregar diferentes pHs, havendo uma taxa de degradação superior a 99% em 120 minutos. Segundo Akpan; Hameed, (2009), a interpretação do efeito do pH na fotodegradação com TiO_2 não é óbvia por depender de uma série de fatores como a carga superficial do catalisador, contudo, foi verificado que em soluções alcalinas, HO^\bullet são mais

fáceis de serem gerados pela oxidação de íons OH^- disponíveis na superfície do catalisador, conforme a Equação 28.



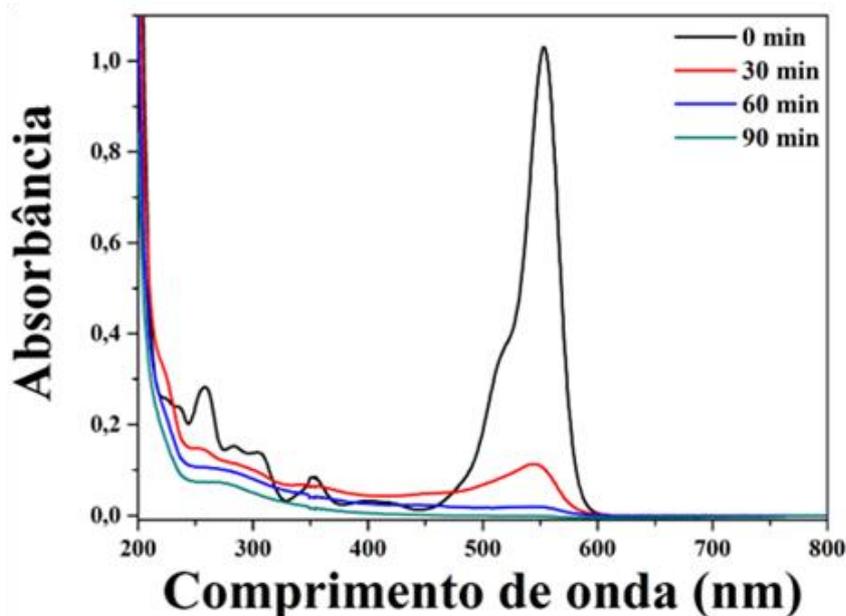
Considerando que no pH 11,0, tanto o persulfato como o óxido de titânio levam a formação do radical OH^\bullet , o presente trabalho estudou os efeitos da fotodegradação em cada uma dos xantenos, ajustando o pH da solução inicial para $11,0 \pm 0,2$.

3.3.2 Testes Catalíticos

3.3.2.1 Estudo da degradação de Rodamina B

O espectro relacionado à atividade fotocatalítica do TiO_2 foi estudado baseado no decaimento da absorbância de Rodamina B, de acordo com a Figura 32.

Figura 32 – Variação da concentração de Rodamina B com o tempo de reação e presença de TiO_2 como catalisador. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, [TiO_2] = $62,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH 11.

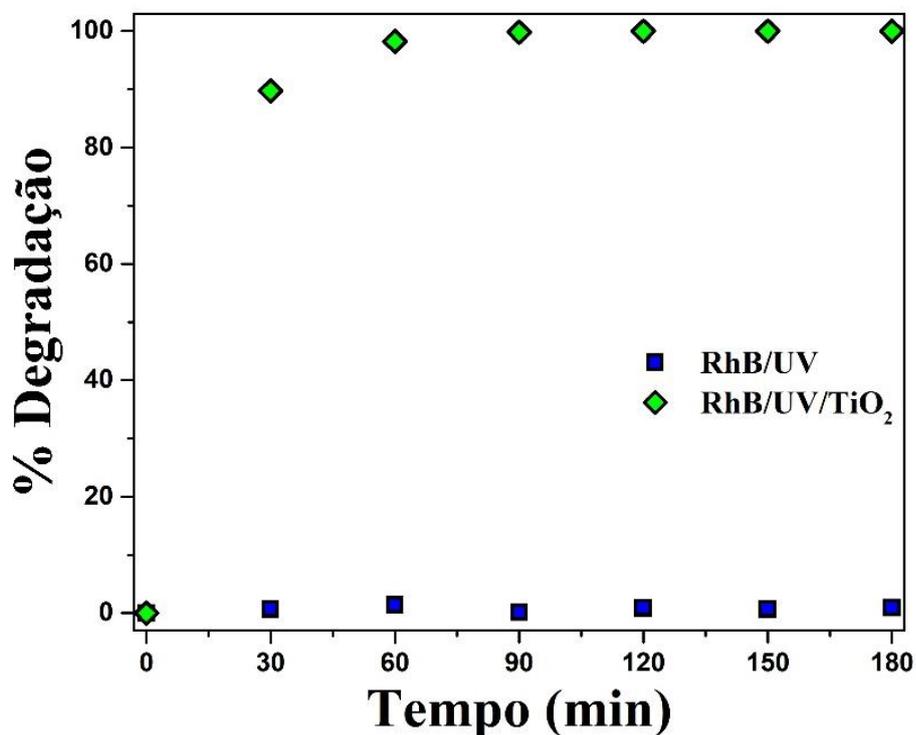


Fonte: Próprio Autor (2020).

Nos espectros UV-Vis da Rodamina B, observa-se o decaimento na banda de absorção na região de 258 e 351 nm, relativo aos anéis aromáticos do corante, e na banda de

absorção máxima em 553 nm correspondente ao grupo cromofórico, sem haver formação de novas bandas, podendo ser interpretado quimicamente como a ação dos radicais hidroxil na reação de *N*-desalquilação e clivagem da ligação do grupamento carboxifenil (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015). Constatou-se que, com o uso de dióxido de titânio, a taxa foi maior do que 99% em 90 minutos, a qual manteve-se constante no decorrer do tempo, conforme ilustrado na Figura 33.

Figura 33 – Taxa de degradação de Rodamina B com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2]$ = 62,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ = 5,0 mmol L^{-1} , tempo de reação de 180 min, temperatura a 25 ± 1 °C a $\text{pH } 11,0 \pm 0,2$.

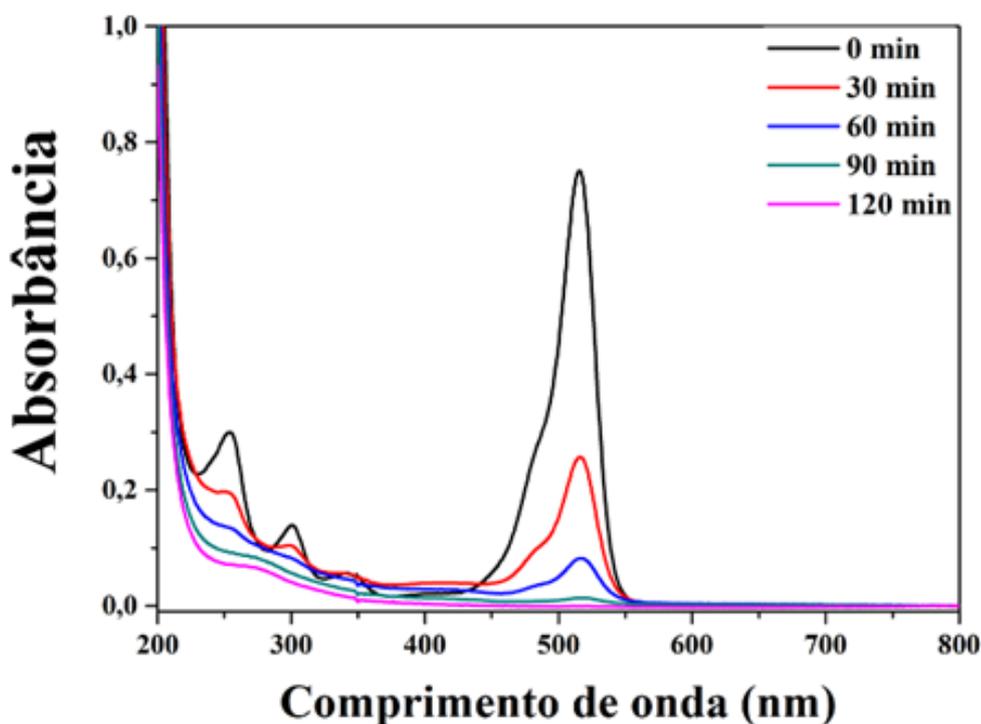


Fonte: Próprio Autor (2020).

3.3.2.2 Estudo da degradação de Eosina Amarelada

O espectro relacionado à atividade fotocatalítica do TiO_2 foi estudado baseado no decaimento da absorbância da Eosina amarelada, de acordo com a Figura 34.

Figura 34 – Variação da concentração de Eosina amarelada com o tempo de reação e com presença de TiO₂ como catalisador. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L⁻¹, [TiO₂] = 62,6 μmol L⁻¹, tempo de reação de 180 min, temperatura a 25±1 °C pH 11,0 ± 0,2.

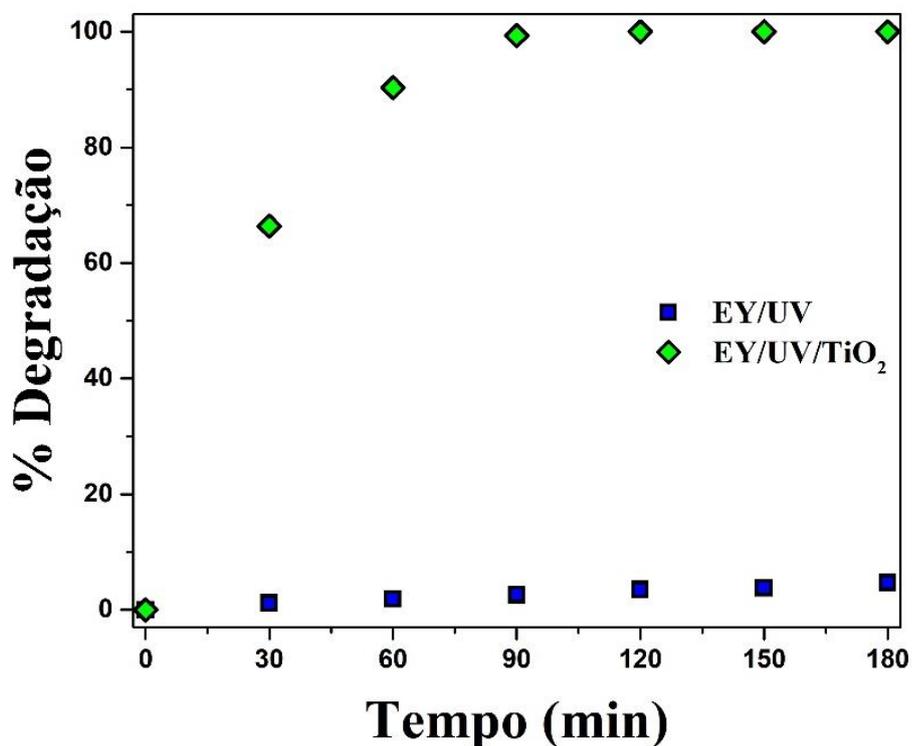


Fonte: Próprio Autor (2020).

Nos espectros UV-Vis da Eosina amarelada, observa-se o decaimento na banda de absorção na região de 253, 300 e 342 nm, característicos de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos do corante, e o decaimento na banda de absorção máxima em 516 nm correspondente ao grupo cromóforo. O ombro em 490 nm tem sido descrito na literatura como a presença de formas diméricas da Eosina (ALVAREZ-MARTIN et al., 2017). Alvarez-Martin et al. (2017) também relatou que a formação de radicais oxigenados pode reagir com sistemas conjugados da Eosina, levando a quebra dos cromóforos e a perda de coloração.

Constatou-se que, com o uso de dióxido de titânio, o percentual de degradação foi superior a 99% a partir de 90 minutos, conforme ilustrado na Figura 35.

Figura 35 – Taxa de degradação da Eosina amarelada com o tempo de reação. Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 62,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$.



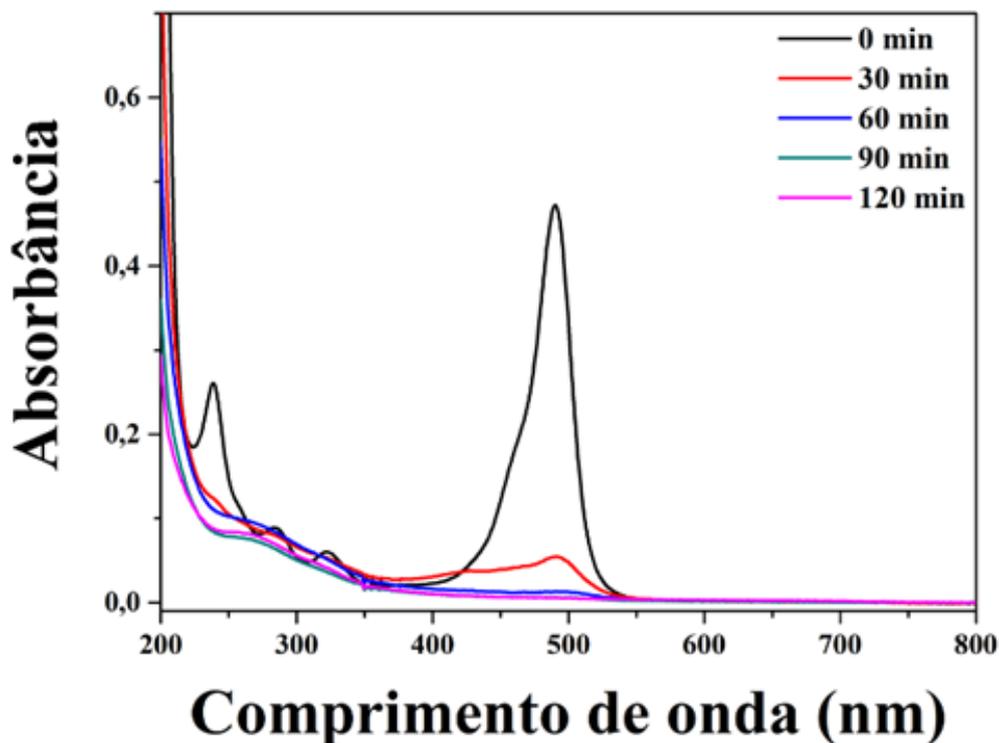
Fonte: Próprio Autor (2020).

3.3.2.3 Estudo da degradação de Fluoresceína Sódica

O espectro relacionado à atividade fotocatalítica do TiO_2 foi estudado baseado no decaimento da absorbância da Fluoresceína sódica, de acordo com a Figura 36.

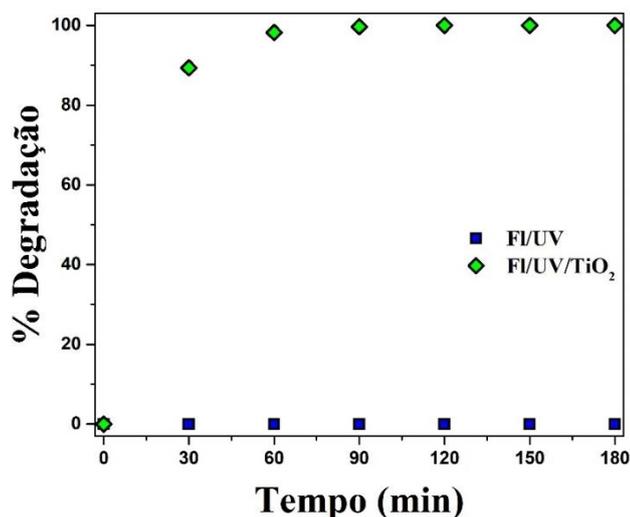
Nos espectros UV-Vis da Fluoresceína sódica, observa-se o decaimento na banda de absorção na região de 238, 284 e 322 nm, relacionados a transições em anéis aromáticos do corante, e o decaimento na banda de absorção máxima em 490 nm correspondente ao grupo cromóforo. Constatou-se que no sistema da Fluoresceína sódica contendo dióxido de titânio, o percentual foi $>99\%$ a partir dos 90 minutos, conforme mostrado na Figura 37.

Figura 36 – Variação da concentração de Fluoresceína sódica com o tempo de reação e com presença de TiO_2 como catalisador. Condições experimentais: $[\text{corante}] = 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 62,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Figura 37 – Taxa de degradação da Fluoresceína com o tempo de reação. Condições experimentais: $[\text{corante}] = 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $11,0 \pm 0,2$.

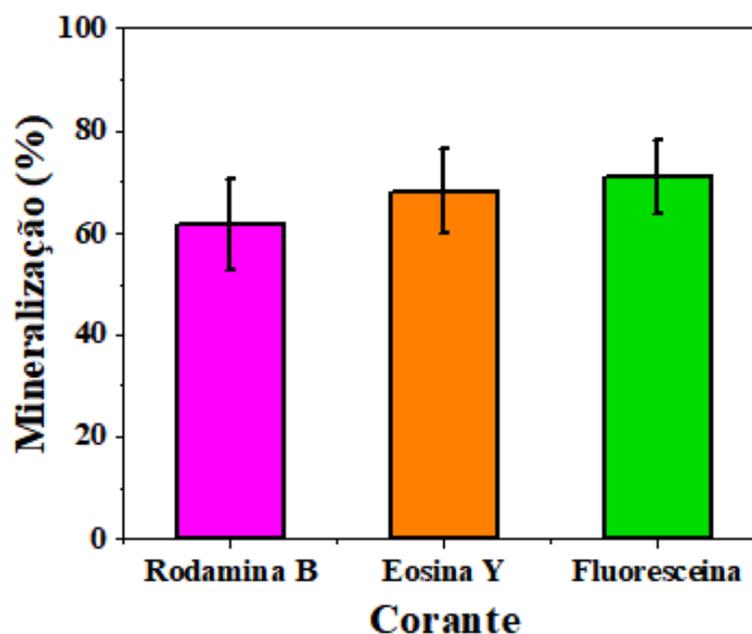


Fonte: Próprio Autor (2020).

3.3.3 Carbono Orgânico Total

Conforme descrito na seção 2.6, foi avaliado o percentual do carbono mineralizado na reação de fotodegradação dos corantes. O pH 11,0 especificado para os sistemas contendo TiO₂ correspondem a condições otimizadas com maior rendimento de degradação. Os percentuais resultado da mineralização dos sistemas encontram-se organizados na Figura 38.

Figura 38 – Valores de COT no início e final da fotodegradação da Rodamina B. Condições experimentais: [corante] = 10,0 μmol L⁻¹, [TiO₂] = 62,6 μmol L⁻¹, tempo de reação de 180 min, temperatura a 25,0 ± 1,0 °C, pH 11,0 ± 0,2.



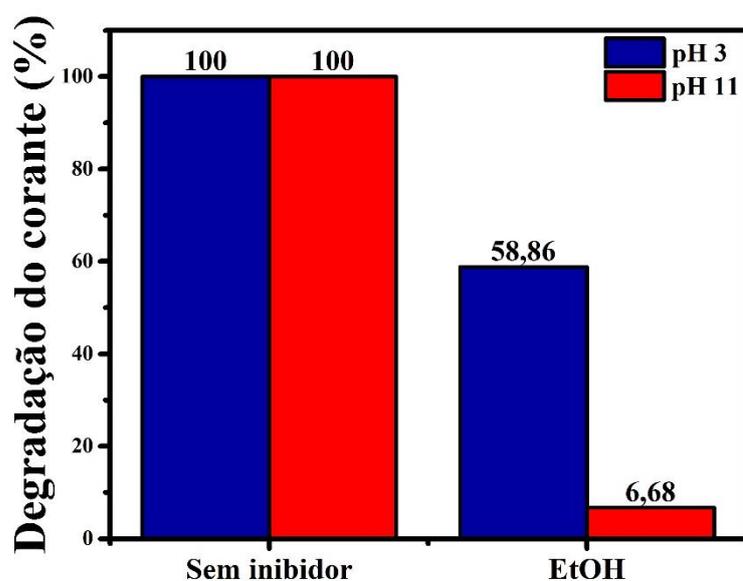
Fonte: Próprio Autor (2020).

Os percentuais de mineralização obtidos na fotocatalise por TiO₂, os quais variaram entre 61,65% a 71,01%, são positivos, pois reforçam que além da remoção da cor, foi possível converter grande parte da estrutura complexa do corante em espécies mais simples como CO₂, contudo, é necessário um estudo posterior relativo aos produtos de degradação remanescente, para avaliar a toxicidade dos mesmos.

3.3.4 Estudo da participação dos radicais na degradação da Rodamina B

Tendo em vista a ausência de radicais sulfatos, foi empregado apenas álcool etílico, como inibidor da atividade do radical $\bullet\text{OH}$ no processo de fotodegradação. Foi verificado uma redução na taxa de degradação da Rodamina B, conforme ilustra a Figura 39.

Figura 39 – Efeito dos inibidores de radicais hidroxil nos sistemas contendo TiO_2 . Condições experimentais: [corante] = $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, [TiO_2] = $62,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de reação de 180 min, temperatura a $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ pH $3,0 \pm 0,2$ e $11,0 \pm 0,2$.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Com relação a inibição do sistema contendo Rodamina B e TiO_2 , Figura 39 verificou-se uma redução na porcentagem de degradação de 100,0% a 58,86% em pH 3,0 e de 100,0% a 6,68% em pH 11,0 ao empregar o etanol inibidor da fotodegradação. Pode-se confirmar que o radical $\bullet\text{OH}$ atua de forma majoritária na reação de oxidação com o corante, principalmente em meios básicos, onde deve haver maior conversão de íons hidroxila em radicais hidroxil. Tal resultado é coerente com a literatura, visto que esta é a forma da atuação da supressão do etanol com o radical hidroxil. (BUXTON et al., 1988; OH; DONG; LIM, 2016) O que leva a formação de produtos especificado na Equação 29.



3.4 Conclusão

Com os resultados obtidos dos testes relacionados a efeito de pH na fotodegradação da rodamina, ao empregar TiO_2 como catalisador, verificou-se uma taxa de degradação próxima nos pHs 3,0; 5,0 e 8,0 havendo uma ligeira vantagem ao empregar pH 11,0, tal vantagem pode ser explicada pelo fato de que em condições alcalinas, os radicais HO^\bullet são mais fáceis de serem gerados pela oxidação de íons OH^- disponíveis na superfície do TiO_2 , que, por sua vez, oxida o corante. Em todos os sistemas, a taxa de degradação foi superior a 99% a partir de 90 minutos.

Por meio dos ensaios de fotodegradação de Rodamina B, de Eosina Amarelada e de Fluoresceína Sódica empregando o catalisador TiO_2 , as taxas de degradação em todos corantes foram superiores a 99%, a partir de 90 minutos. Pode-se concluir que, para o processo de fotodegradação, a presença de irradiação UV leva formação de par e^-/h^+ no catalisador TiO_2 , o que possibilita a produção de radicais oxidantes $^\bullet\text{OH}$.

Por meio da análise de COT, verificou-se que, para o sistema contendo TiO_2 , os percentuais de mineralização da RhB, EY e Fl foram de 61,65%, 68,17% e 71,01%, respectivamente. Os percentuais positivos relacionados a mineralização reforçam que além da remoção da cor, foi possível converter grande parte da estrutura complexa do corante em espécies mais simples como CO_2 .

No tocante ao estudo da participação dos radicais na degradação por TiO_2 , ao analisar o sistema contendo Rodamina B em pH 11,0, ocorreu uma queda de 93,3% na porcentagem da fotodegradação ao empregar etanol como inibidor. Logo, tal percentual ressalta a atuação do hidroxil como radical majoritário na degradação da rodamina.

4 CAPÍTULO 4: CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma vez já discutido as conclusões de forma individual, o presente capítulo terá o foco em comparar os resultados obtidos para cada fonte de radicais oxidantes ($K_2S_2O_8$ e TiO_2).

Com relação ao efeito do pH, observou-se que ao empregar $K_2S_2O_8$ como fonte de radicais oxidantes, ocorre uma maior variação nos percentuais de degradação entre os diferentes pHs quando se compara aos percentuais do TiO_2 . Com relação aos pHs ótimos, o $K_2S_2O_8$ atua rapidamente em pH 3,0. Tal fato advém que em pHs mais ácidos, o radical $SO_4^{\bullet-}$ é mais estável e participa mais ativamente na oxidação do corante quando comparado a pH mais elevados. Por outro lado, o pH ótimo do TiO_2 , é o pH 11,0, tal vantagem pode ser explicada pelo fato de que em condições alcalinas, os radicais HO^{\bullet} são mais fáceis de serem gerados pela oxidação de íons OH^- disponíveis na superfície do TiO_2 , que, por sua vez, oxida o corante.

Por meio dos ensaios de fotodegradação, verificou-se que, em pH 11,0, as taxas de degradação dos corantes foram mais rápidas utilizando o TiO_2 , quando comparado ao $K_2S_2O_8$. Pode-se concluir que, para o processo de fotodegradação, há uma maior produção de radicais oxidantes $^{\bullet}OH$ pela formação de par e^-/h^+ .

Por meio da análise de COT, verificou-se que apesar das amostras contendo persulfato demandarem maior tempo para atingir percentuais de degradação superiores a 99% em comparação ao sistema contendo TiO_2 , os percentuais de mineralização foram superiores no mesmo intervalo de 3 horas. Tal fato pode ser justificado devido ao fato dos radicais $SO_4^{\bullet-}$ reagirem de modo mais seletivo aos grupos doadores de elétrons presente nos xantenos. Todavia, em ambos os sistemas, os percentuais positivos relacionados a mineralização reforçam que além da remoção da cor, foi possível converter grande parte da estrutura complexa do corante em espécies mais simples como CO_2 .

No estudo da participação dos radicais na degradação por persulfato, foi possível constatar, ao comparar os sistemas controle PS e UV/PS, que há uma preferência por uma via radicalar na oxidação da EY e da Fl, principalmente para o primeiro corante citado, enquanto a RhB tem preferência pela via não radicalar. Por outro lado, ao analisar o sistema contendo Rodamina B e TiO_2 em pH 11,0, ocorreu uma queda de 93,3% na porcentagem da fotodegradação ao empregar etanol como inibidor. Visto que o sistema anterior é isento de persulfato, o percentual ressalta a atuação do hidroxil como radical majoritário na degradação da Rodamina B.

Tendo em vista os resultados positivos na degradação dos xantenos, tanto pelo descoloramento, como na conversão da molécula em carbono mineralizado, o estudo da fotodegradação é recompensado por apresentar como uma possível forma de remediação de efluentes contaminados.

REFERÊNCIAS

- ADEGOKE, K. A. et al. Synthesis, characterization and application of CdS/ZnO nanorod heterostructure for the photodegradation of Rhodamine B dye. **Materials Science for Energy Technologies**, [s.l.], v. 2, n. 2, p. 329–336, 2019.
- AI, Z. et al. Fe@Fe₂O₃ Core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine by a novel sono-fenton process. **Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 111, n. 11, p. 4087–4093, 2007.
- AKBAR, A. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂ / rGO): Characterization and feasibility , mechanism and pathway studies. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 462, n. July, p. 549–564, 2018.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 170, n. 2–3, p. 520–529, 2009.
- ALVAREZ-MARTIN, A. et al. Dyes and Pigments Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y in oxic and anoxic conditions. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 145, p. 376–384, 2017.
- ALVAREZ-MARTIN, A. et al. Dyes and Pigments Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y in oxic and anoxic conditions. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 145, p. 376–384, 2020.
- ÁNGEL, M. et al. Redalyc.Degradación fotocatalítica de fluoresceína sódica con óxido de titanio. **CIENCIA ergo-sum**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 80-84, 2003.
- ARSHAD, M. et al. Thermogravimetric and differential thermal analyses of fluorescein dye in inert and static air atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 131, n. 2, p. 1385–1390, 2018.
- ASHRAF, U.; CHAT, O. A.; DAR, A. A. Chemosphere An inhibitory effect of self-assembled soft systems on Fenton driven degradation of xanthene dye Rhodamine B. **Chemosphere**, [s.l.], v. 99, p. 199–206, 2014.
- AYERS, P. W. et al. Variational Principles for Describing Chemical Reactions: The Fukui Function and Chemical Hardness Revisited. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 122, n. 9, p. 2010-2018, 2000.
- AYODHYA, D.; VEERABHADRAM, G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. **Materials Today Energy**, [s.l.], v. 9, p. 83–113, 2018.
- BAILÓN-GARCÍA, E. et al. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 201, p. 29–40, 2017.

BATISTELA, Vagner Roberto et al. pKa determinations of xanthene derivates in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV–Vis spectrophotometric data.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, [s.l.], v. 79, n. 5, p. 889-897, 2011.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange. **The Journal of chemical physics**. [s.l.], v. 5648, n. October 1992, 2006.

BILIŃSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 109, p. 420–428, 2017.

BOLZON, L. B. **Nb2O5 como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, p. 72, 2007.

BUXTON, G. V. et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ —in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, [s.l.], v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.

CHEN, X. et al. Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by UV/S2O8 2- treatment system. **International Journal of Photoenergy**, [s.l.], v. 2012, 2012.

CHEN, Z. et al. Enhanced photocatalytic performance over Bi4Ti3O12 nanosheets with controllable size and exposed {0 0 1 } facets for Rhodamine B degradation. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s.l.], v. 180, p. 698–706, 2016.

DIAO, Z. H. et al. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H2O2 and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 184, p. 374–383, 2017.

DING, X. et al. Chemosphere Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV / H2O2 and UV / persulfate systems: Kinetics , mechanisms , and comparison. **Chemosphere**, [s.l.], v. 253, p. 126655, 2020.

DOGLIOTTI, L.; HAYON, E. Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. **The Journal of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 71, n. 8, p. 2511–2516, 1967.

FERREIRA, B. R. V et al. Fragmentation Reactions of Rhodamine B and 6G as Revealed by High Accuracy Orbitrap Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 28, n. 1, p. 136–142, 2017.

FIGLIORINI, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

- HE, Z. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 162, n. 2-3, p. 1477–1486, 2009.
- HG, T.; THYMINE, I. I. A Fluorescence Turn-on Sensor for Iodide Based on a Thymine–HgII–Thymine complex. **Chemistry–A European Journal**, [s.l.], v. 17, n. 52, p. 14844–14850, 2011. p. 14844–14850, 2011.
- IVANOVA, A. et al. The antioxidant screening of potential materials for drugs based on 6-nitro-1, 2, 4-triazoloazines containing natural polyphenol fragments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], p. 1-9, 2020.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Journal of Environmental Chemical Engineering Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, [s.l.], v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.
- KHAN, N. A.; BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H. Heteropoly acid-loaded ionic liquid@metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 334, p. 2215–2221, 2018.
- KHATAEE, A. et al. Ultrasonics Sonochemistry Sonocatalytic degradation of a textile dye over Gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process. **Ultrasonics - Sonochemistry**, [s.l.], v. 23, p. 219–230, 2015.
- KUMAR, M. S. et al. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 23, n. January, p. 250–256, 2018.
- LEE, C.; HILL, C.; CAROLINA, N. into a functional of the electron density. **Physical review B**, [s.l.], v. 37, n. 2, p. 785, 1988.f. v. 37, n. 2, 1988.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
- LENG, Y. et al. Degradation of Rhodamine B by persulfate activated with Fe₃O₄: Effect of polyhydroquinone serving as an electron shuttle. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 240, p. 338–343, 2014.
- LIU, Y. et al. Heterogeneous activation of persulfate for Rhodamine B degradation with 3D flower sphere-like BiOI/Fe₃O₄ microspheres under visible light irradiation. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 192, p. 88–98, 2018.
- MALLAH, H. A. et al. Study of the Discoloration Rate of Rhodamine B as a Function of the Operating Parameters at Pt and BDD Electrodes. **Portugaliae Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 31, n. 3, p. 185-193, 2013.
- MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

- MARTÍNEZ-LÓPEZ, S. et al. Pulsed light for a cleaner dyeing industry: Azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 217, p. 757–766, 2019.
- MCHEIK, A. H.; EL JAMAL, M. M. Kinetic study of the discoloration of rhodamine B with persulfate, Iron activation. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, [s.l.], v. 48, n. 4, p. 357–365, 2013.
- MOUMENI, O.; HAMDAOUI, O. Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 19, n. 3, p. 404–409, 2012.
- NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. ScienceDirect Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 65, p. 201–222, 2017.
- NDLOVU, T. et al. Exfoliated graphite/titanium dioxide nanocomposites for photodegradation of eosin yellow. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 300, p. 159–164, 2014.
- OH, W. DA; DONG, Z.; LIM, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 194, p. 169–201, 2016.
- OH, S. et al. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron. **Journal of hazardous materials**, [s.l.], v. 168, p. 346–351, 2009.
- OSTER, G. et al. extremely long-lived intermediates in photochemical reactions of dyes in non-viscous media 1,2. **The Journal of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 401, n. 7, p. 2514–2517, 1960.
- PARR, R. G. et al. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], n. 8, p. 4049–4050, 1984.
- PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.
- PEREZ SILVA, L.; FREIRE, R. S.; PAULO, S. **modificação e imobilização de TiO_2 visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- PIRILLO, S. et al. Eriochrome Blue Black R and Fluorescein degradation by hydrogen peroxide oxidation with horseradish peroxidase and hematin as biocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic**, [s.l.], v. 66, n. 1–2, p. 63–71, 2010.
- POL, R. et al. Ni-, Pt- and (Ni / Pt) -doped TiO_2 nanophotocatalysts : A smart approach for sustainable degradation of Rhodamine B dye. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s.l.], v. 181, p. 270–278, 2016.

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

RAJA, V. R. et al. Ultrasonics - Sonochemistry Facile sonochemical synthesis of Zn₂SnO₄ - V₂O₅ nanocomposite as an effective photocatalyst for degradation of Eosin Yellow. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 44, p. 310–318, 2018.

RANGEL, E. M.; DE MELO, C. C. N.; MACHADO, F. M. Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s.l.], v. 58, n. 3, p. 134–140, 2018.

SHARMA, N. et al. Study on photocatalyst Zinc Oxide annealed at different temperatures for photodegradation of Eosin Y dye. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 695, p. 270–279, 2017.

SHEN, T. et al. Phosensitized reduction of benzil by heteroatom-containing anthracene dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 47, n. 2, p. 203–212, 1989.

SILVA, N. U. et al. degradation of rhodamine B using Mo heterogeneous catalysts under aerobic conditions. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s.l.], v. 113–114, p. 180–191, 2012.

SOUZA, B. M. DE. **avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

TANIELIAN, C.; HEINFUCH, G.; PASCAL, B. effect of aggregation on the hematoporphyrin-sensitized production of singlet molecular oxygen. **Photochemistry and photobiology**, [s.l.], v. 61, n. 2, p. 131–135, 1995.

TOMAŠEVIĆ, A.; MIJIN, D.; RADIŠIĆ, M.; PRLAINOVIĆ, N.; CVIJETIĆ, I.; KOVAČEVIĆ, D. V. M. Supplementary Material Photolysis of insecticide methomyl in various solvents: an experimental and theoretical study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 391, p. 112366, 2020.

UGBE, F. A.; ANEBI, P. O.; IKUDAYISI, V. A. Biosorption of an Anionic Dye, Eosin Yellow onto Pineapple Peels : Isotherm and Thermodynamic Study. **International Annals of Science**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 14–19, 2018.

VERGARA SANCHEZ, J. et al. Degradation of textile dye AB 52 in an aqueous solution by applying a plasma at atmospheric pressure. **IEEE Transactions on Plasma Science**, [s.l.], v. 45, n. 3, p. 479–484, 2017.

VIGNESH, K. et al. Applied Surface Science Visible light assisted photodecolorization of eosin-Y in aqueous solution using hesperidin modified TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 258, n. 10, p. 4592–4600, 2012.

WESENBERG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S. N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. **Biotechnology advances**, [s.l.], v. 22, n. 1-2, p. 161-187, 2003.

YANG, W.; MORDER, W. J. The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 108, n. 19, p. 5708-5711, 1986.

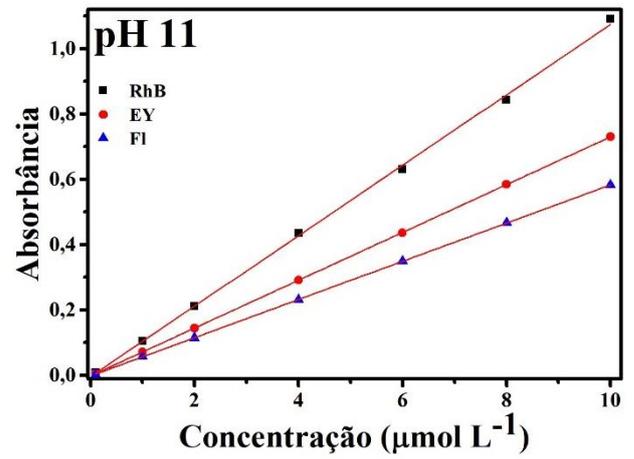
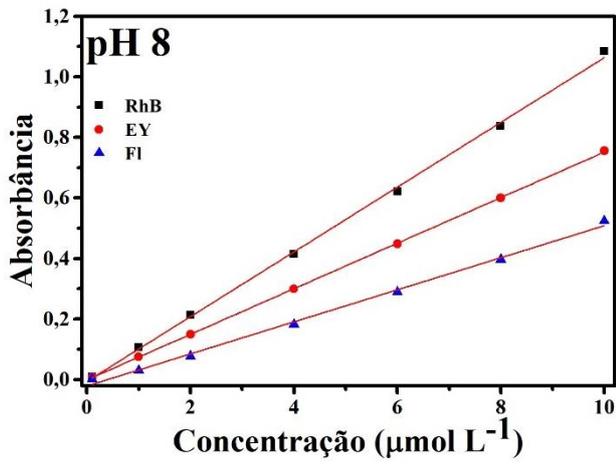
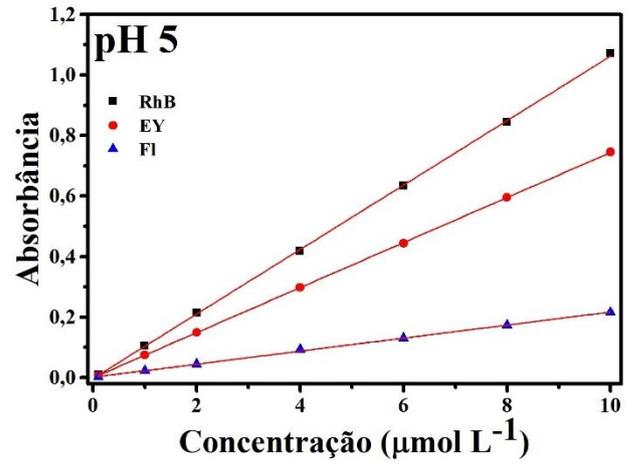
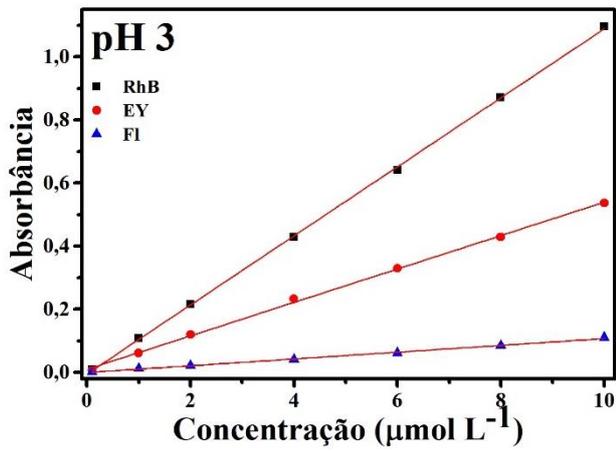
ZAMORA-GARCIA, I. R. et al. Chemosphere Efficient degradation of selected polluting dyes using the tetrahydroxoargentate ion, $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$, in alkaline media. **Chemosphere**, [s.l.], v. 191, p. 400–407, 2018.

ZHANG, J. et al. Separation and Purification Technology High efficiency removal of rhodamine B dye in water using g-C₃N₄ and TiO₂ co-hybridized 3D graphene aerogel composites. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 194, p. 96–103, 2018.

**APÊNDICE A - CONTROLE DO PH DA RODAMINA B, EOSINA Y E
FLUORESCÉINA NO INÍCIO E FINAL DA REAÇÃO.**

Corante	pH		Δ pH
	t = 0 min	t = 180 min	
Rodamina B	2,95 ± 0,11	2,77 ± 0,03	- 0,18
	4,99 ± 0,06	3,87 ± 0,06	- 1,12
	7,99 ± 0,01	7,19 ± 0,04	- 0,80
	11,04 ± 0,01	9,94 ± 0,04	- 1,10
Eosina Y	3,06 ± 0,01	2,97 ± 0,08	- 0,09
	4,99 ± 0,01	3,70 ± 0,06	- 1,29
	8,04 ± 0,01	6,92 ± 0,18	- 1,12
	11,06 ± 0,01	9,41 ± 0,14	- 1,65
Fluoresceína	3,05 ± 0,06	2,72 ± 0,01	- 0,33
	5,05 ± 0,01	3,36 ± 0,02	- 1,69
	8,03 ± 0,01	7,33 ± 0,25	- 0,70
	11,10 ± 0,01	9,77 ± 0,27	- 1,33

APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO



**APÊNDICE C – CONSTANTE DA TAXA DE DEGRADAÇÃO PARA RhB, EY E FI
COMO FUNÇÃO DO PH NO SISTEMA UV/PS.**

Corante	pH	k_{obs}^* (min^{-1})	R²
RhB	3,0 ^a	0,01402	0,9712
	3,0 ^b	-0,00016	0,9125
	11,0 ^a	0,00838	0,9862
	11,0 ^b	0,00019	0,8575
EY	3,0 ^a	0,01133	0,9663
	3,0 ^b	0,00359	0,9484
	11,0 ^a	0,00200	0,9347
	11,0 ^b	0,00032	0,9394
FI	3,0 ^a	0,00377	0,9697
	3,0 ^b	0,00142	0,9618
	11,0 ^a	0,00103	0,9232
	11,0 ^b	0,00009	0,8830

^asistema PS, ^b sistema UV

**APÊNDICE D – VALORES DAS FUNÇÕES CONDENSADAS FUKUI DE ACORDO
COM AS EQUAÇÕES (19 - 21) PARA TODOS XANTENOS ESTUDADOS.**

EY ⁻			EY ²⁻			FI					
Atom	f^+	f^-	f^0	Atom	f^+	f^-	f^0	Atom	f^+	f^-	f^0
C1	0,001	-0,047	-1,113	C1	0,026	-0,031	-1,147	C1	-0,009	-0,026	-0,126
C2	0,068	0,122	-0,499	C2	0,054	0,122	0,140	C2	0,022	0,038	-0,363
C3	-0,040	-0,064	0,994	C3	-0,031	-0,061	0,509	C3	0,044	0,040	0,279
C4	-0,032	-0,001	0,217	C4	-0,010	-0,014	0,140	C4	-0,008	0,076	0,458
C5	-0,038	-0,056	-0,154	C5	-0,031	-0,071	0,341	C5	0,049	0,013	-0,253
H6	0,027	0,028	0,133	H6	0,025	0,025	0,140	H6	0,025	0,034	0,138
C7	0,148	0,158	0,588	C7	0,138	0,175	0,359	C7	0,027	0,054	0,051
Br8	0,099	0,098	0,039	Br8	0,104	0,094	-0,006	O8	0,041	0,059	-0,503
O9	0,086	0,112	-0,473	O9	0,078	0,110	-0,515	C9	0,037	-0,017	0,304
Br10	0,077	0,087	0,084	Br10	0,079	0,086	0,054	C10	0,036	0,009	0,581
C11	0,036	0,007	0,460	C11	-0,037	-0,055	-0,231	C11	0,034	0,046	0,364
C12	-0,031	0,000	0,216	C12	-0,010	-0,014	0,140	O12	0,039	0,051	-0,382
C13	-0,040	-0,064	0,990	C13	-0,031	-0,061	0,509	C13	-0,025	-0,001	-0,115
O14	0,023	0,006	-0,291	O14	0,025	0,007	-0,278	H14	0,033	0,037	0,133
C15	-0,038	-0,057	-0,147	C15	-0,031	-0,071	0,341	C15	0,074	0,058	-0,009
H16	0,027	0,028	0,133	H16	0,025	0,025	0,140	C16	0,080	-0,002	-0,199
C17	0,148	0,158	0,584	C17	0,138	0,175	0,360	C17	0,001	0,064	-0,226
C18	0,001	-0,047	-1,112	C18	0,026	-0,031	-1,149	O18	0,105	0,161	-0,522
C19	0,069	0,122	-0,495	C19	0,054	0,122	0,143	C19	0,023	0,029	-0,635
Br20	0,099	0,098	0,039	Br20	0,104	0,094	-0,007	C20	0,022	0,009	0,041
Br21	0,077	0,087	0,084	Br21	0,079	0,086	0,054	H21	0,013	0,005	0,138
O22	0,086	0,112	-0,474	O22	0,078	0,110	-0,515	C22	-0,019	-0,018	-0,299
C23	0,056	0,043	-0,533	C23	0,126	0,060	-0,326	H23	0,030	0,023	0,142
C24	-0,001	-0,007	-0,323	C24	-0,017	-0,020	-0,311	C24	0,013	0,006	0,157
H25	0,008	0,003	0,137	H25	0,008	0,003	0,111	H25	0,032	0,026	0,139
C26	-0,044	-0,015	-0,060	C26	-0,083	-0,013	-0,154	C26	0,029	0,016	-0,248
H27	0,023	0,018	0,128	H27	0,022	0,019	0,097	H27	0,025	0,020	0,173
C28	0,019	0,003	-0,011	C28	0,092	0,013	-0,087	C28	0,055	0,021	-0,480
H29	0,025	0,021	0,124	H29	0,025	0,022	0,091	C29	-0,045	-0,041	0,827
C30	0,037	0,017	0,024	C30	0,019	0,016	0,007	O30	-0,017	-0,026	-0,449
H31	0,020	0,016	0,162	H31	0,018	0,014	0,152	O31	0,049	0,036	-0,458
C32	-0,004	0,020	-0,761	C32	-0,025	0,052	-0,639	H32	0,036	0,049	0,143
C33	-0,019	-0,026	0,811	C33	-0,079	-0,046	0,616	H33	0,044	0,042	0,142
O34	0,033	0,029	-0,478	O34	0,028	0,038	-0,616	H34	0,031	0,032	0,129
O35	-0,023	-0,021	-0,446	O35	0,012	0,018	-0,463	H35	0,035	0,042	0,145
H36	0,017	0,012	0,419					H36	0,017	0,020	0,363
								H37	0,020	0,015	0,419

FI ²⁻			RhB ⁺			RhB ⁺					
Atom	f^+	f^-	f^0	Atom	f^+	f^-	f^0	Atom	f^+	f^-	f^0
C1	0,142	0,092	-0,308	C1	0,046	0,049	-0,138	C1	-0,022	0,059	-0,138
C2	-0,028	0,030	-0,261	H2	0,035	0,030	0,132	H2	0,013	0,031	0,108
C3	0,107	0,009	0,358	C3	0,034	0,016	-0,141	C3	-0,024	0,018	-0,018
C4	0,352	0,000	0,467	H4	0,032	0,029	0,145	H4	-0,011	0,029	0,120
C5	-0,183	0,015	-0,153	C5	-0,018	-0,001	0,343	C5	0,426	-0,045	-0,176
H6	0,014	0,034	0,111	C6	0,033	0,009	0,564	C6	-0,026	0,004	0,693
C7	-0,029	0,048	0,038	C7	0,031	0,036	-0,047	C7	0,156	0,043	0,061
O8	0,057	0,131	-0,660	H8	0,027	0,025	0,134	H8	0,014	0,026	0,113
C9	0,473	-0,071	0,299	C9	-0,031	-0,026	-0,686	C9	-0,104	-0,015	-0,318
C10	0,351	0,000	0,466	N10	0,010	0,038	-0,004	N10	0,091	0,039	-0,024
C11	0,107	0,010	0,358	C11	0,012	0,003	-0,169	C11	-0,317	0,007	-0,179
O12	0,026	0,022	-0,413	H12	0,024	0,030	0,159	H12	0,007	0,031	0,137
C13	-0,183	0,016	-0,152	H13	0,007	0,015	0,143	H13	0,005	0,016	0,137
H14	0,014	0,034	0,111	C14	0,012	0,004	-0,155	C14	-0,348	0,008	-0,174
C15	-0,029	0,048	0,038	H15	0,024	0,029	0,159	H15	0,006	0,030	0,137
C16	0,141	0,092	-0,308	H16	0,008	0,018	0,144	H16	0,002	0,018	0,135
C17	-0,028	0,030	-0,261	C17	0,006	0,007	-0,392	C17	0,183	0,008	-0,399
O18	0,058	0,132	-0,660	H18	0,015	0,019	0,158	H18	0,007	0,019	0,144
C19	-0,718	0,059	-0,611	H19	0,024	0,029	0,164	H19	0,012	0,029	0,143
C20	1,966	-0,018	0,033	H20	-0,003	0,004	0,159	H20	0,000	0,003	0,159
H21	0,008	0,002	0,109	C21	0,010	0,010	-0,390	C21	0,237	0,010	-0,398
C22	-1,968	-0,022	-0,407	H22	0,025	0,030	0,165	H22	0,011	0,030	0,143
H23	-0,036	0,021	0,091	H23	-0,002	0,006	0,160	H23	-0,001	0,006	0,162
C24	1,347	0,020	0,149	H24	0,014	0,017	0,157	H24	0,008	0,017	0,145
H25	-0,017	0,024	0,084	O25	0,045	0,019	-0,369	O25	0,017	0,019	-0,405
C26	-0,075	-0,009	-0,545	C26	0,023	0,001	0,356	C26	-0,216	0,057	-0,944
H27	0,019	0,016	0,152	C27	-0,021	0,005	0,332	C27	0,082	-0,017	-0,228
C28	-0,987	0,087	-0,141	C28	0,040	0,028	0,350	C28	-0,025	0,037	0,579
C29	-0,031	-0,053	0,751	C29	0,082	0,041	-0,457	C29	0,064	0,045	-0,116
O30	0,009	0,009	-0,488	C30	-0,015	-0,011	-0,090	C30	0,028	-0,027	-0,056
O31	0,019	0,036	-0,634	H31	0,009	0,003	0,139	H31	0,040	0,002	0,131
H32	0,024	0,037	0,101	C32	-0,016	-0,014	-0,120	C32	0,110	-0,009	-0,254
H33	0,026	0,041	0,093	H33	0,024	0,018	0,154	H33	0,046	0,018	0,133
H34	0,024	0,036	0,101	C34	0,014	0,008	-0,026	C34	-0,023	0,009	0,063
H35	0,026	0,041	0,093	H35	0,026	0,020	0,153	H35	0,044	0,021	0,131
				C36	0,015	0,011	0,007	C36	0,154	0,010	-0,078
				H37	0,022	0,016	0,174	H37	0,039	0,017	0,157
				C38	0,052	0,038	-0,636	C38	0,055	0,023	-0,275
				C39	-0,042	-0,026	0,701	C39	-0,002	-0,038	0,800
				O40	0,014	0,014	-0,445	O40	0,097	0,036	-0,499
				C41	0,044	0,065	-0,266	C41	0,110	0,102	0,025
				H42	0,026	0,023	0,136	H42	0,015	0,022	0,115
				C43	-0,064	-0,105	-0,338	C43	-0,017	-0,086	-0,159
				C44	0,058	0,064	0,120	C44	-0,001	0,029	0,023
				C45	0,038	0,027	-0,247	C45	-0,053	0,022	-0,145
				O46	0,001	-0,005	-0,368	O46	0,044	0,004	-0,082
				N47	0,016	0,052	-0,022	N47	0,002	0,033	-0,020
				C48	-0,035	-0,048	0,088	C48	0,001	-0,024	0,070
				H49	0,011	0,022	0,153	H49	0,000	0,015	0,139
				H50	0,019	0,030	0,165	H50	0,007	0,029	0,141
				C51	0,036	0,043	-0,768	C51	0,007	0,016	-0,722
				H52	0,017	0,021	0,169	H52	0,009	0,020	0,151
				H53	0,011	0,014	0,171	H53	0,005	0,013	0,166

Continua

H54	0,012	0,014	0,167	H54	0,006	0,014	0,151
C55	0,014	0,001	-0,188	C55	-0,008	0,014	-0,199
H56	0,024	0,029	0,158	H56	0,013	0,027	0,141
H57	0,008	0,019	0,139	H57	-0,001	0,017	0,128
C58	0,011	0,015	-0,402	C58	0,012	0,010	-0,443
H59	0,024	0,030	0,165	H59	0,013	0,028	0,143
H60	-0,004	0,004	0,158	H60	-0,010	0,001	0,161
H61	0,014	0,018	0,156	H61	0,008	0,015	0,143
H62	0,031	0,029	0,144	H62	-0,013	0,027	0,121
H63	0,034	0,030	0,128				
H64	0,012	0,008	0,395				
