

Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO_2 e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial

G. G. C. Lima¹, C. A. P. Lima^{1*}, F. F. Vieira¹, E. M. Silva²

¹Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Av. Baraúnas 351, Bairro Universitário - CEP 58.429-500, Campina Grande, PB.

²Graduando em Licenciatura em Química, pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

(Recebido em 24/05/2014; aceito em 24/06/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este artigo investiga a eficiência de nanopartículas fotocatalíticas de dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) em suspensão, na descoloração de uma solução corante (amarelo Cassafix CA-3R®). Os experimentos foram conduzidos em um reator fotocatalítico tipo tanque com agitação e irradiado por lâmpadas germicidas de 15 W, que emitem radiação ultravioleta, no comprimento de onda de 254 nm. O pH das soluções de corante foi variado para as faixas de pH ácida, neutra e alcalina, onde observou-se que ocorreu maior redução de cor em pH ácido (pH = 4,0), para ambos os fotocatalisadores estudados. A influência da concentração dos catalisadores foi investigada variando-as na faixa de 0,1 à 0,4%, onde verificou-se que a partir de 0,2% de TiO_2 ou ZnO , a redução de cor atingiu aproximadamente 90%. A influência da intensidade de radiação sob a eficiência da descoloração foi examinada, e foi visto que a eficiência do processo aumentou com o aumento de intensidade de luz. Os resultados obtidos mostraram que o processo fotocatalítico, com TiO_2 e ZnO é um método efetivo na remoção de cor do amarelo Cassafix CA-3R®.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; corantes; radiação UV.

Abstract:

This paper investigates the efficiency of titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles suspended solutions, in decolorization of the yellow Cassafix CA-3R dye. The experiments were conducted in photocatalytic reactor tank type, irradiated with germicidal lamps of 15 W, emitting UV radiation, in 254 nm wave-length. The pH value of the solutions dye varied in range acid, alkaline and neutral, it observed that occurred greatest color removal in pH 4, for both photocatalysts. The influence of loading catalysts has been investigated by change of the 0.1 at 0.4%, it has been veriflicated that from 0.2% of TiO_2 or ZnO , the color removal arrived approximately 90%. The influence of radiation intensity on the decolorization efficiency has been examined at constant dye concentration and has been seen that process efficiency increases with increasing light intensity. The results show that photocatalytic process, with com TiO_2 and ZnO is an effective method in color removal of the yellow Cassafix CA-3R.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; dyes; UV radiation.

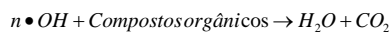
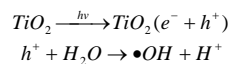
1. Introdução

O tratamento dos efluentes industriais antes do seu lançamento em corpos hídricos é um importante fator na proteção ambiental. Dentro deste contexto, as indústrias têxteis são responsáveis por uma grande carga poluidora, tendo em vista que seus efluentes contêm grande quantidade de corantes que não foram absorvidos no processo de tingimento [1,2]. Estima-se que mais de 10% da produção mundial de corantes e pigmentos, cerca de 1 milhão de toneladas é dispersa no meio ambiente sem um tratamento adequado, causando poluição estética e comprometimento da vida aquática. A principal fonte dessa perda corresponde à

incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis [3-9].

Nos últimos anos, o processo fotocatalítico, tem sido bastante utilizado no tratamento de efluentes domésticos e industriais. A degradação fotocatalítica é conseguida com auxílio de um fotocatalisador (um semiconductor). Alguns semicondutores possuem a capacidade de converter luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da luz absorvida pelo semiconductor resulta na geração de pares elétrons/lacunas ($e^- + h^+$) que irão produzir radicais reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos conforme as equações abaixo:

*Email: caplima@uepb.edu.br. (C. A. P. Lima)



Nos processos fotocatalíticos são utilizados diversos fotocatalisadores como, por exemplo, TiO₂, ZnO, CdS, ZnS, WO₃, BiO₃ e Fe₂O₃. Destes, o dióxido de titânio é o mais empregado, devido às seguintes características: não tem toxicidade, é resistente à corrosão, tem preço acessível, é abundante, é insolúvel em água, tem fotoestabilidade, possui estabilidade química em ampla faixa de pH e pode ser usado à temperatura ambiente [10,11]. O TiO₂ pode existir nas formas alotrópicas anatase e rutilo e brookite, sendo a mistura das formas anatase e rutilo, na proporção de 70:30, a mais utilizada devido a maior fotoatividade da forma alotrópica anatase [12]. Por outro lado, com o intuito de aumentar a absorção de luz pelos fotocatalisadores, para faixa do espectro visível, modificações têm sido feitas com dopagem dos mesmos com diversos íons metálicos [13].

Desde então, são inúmeros os artigos publicados sobre oxidação fotocatalítica de soluções aquosas contendo produtos químicos orgânicos específicos, principalmente corantes [14-18]. Zhang et al. [19] estudaram degradação de hidrocarbonetos aromáticos no solo com luz solar e TiO₂, obtendo elevados valores de degradação dos compostos aromáticos. Para tratamento de corantes, a fotocatalise já foi estudada por vários pesquisadores, onde foi verificada a eficiência do processo com relação a redução da coloração da solução, o que é um indicativo da transformação química dos corantes [14,16,20-24]

Os processos de oxidação fotocatalítica são influenciados por vários fatores, tais como concentração de catalisador, intensidade e tipo de luz, tempo de irradiação, concentração do substrato a ser degradado, pH e presença de agentes oxidantes [6,25].

O pH exerce uma importante função nos processos fotocatalíticos, podendo afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo cargas das partículas, tamanho dos agregados e as posições das bandas de valência e de condução; e afetar também as propriedades dos substratos [26]. A quantidade de $\bullet\text{OH}$ produzidos pela radiação UV é afetada pelo pH, como resultado, a taxa de descoloração é altamente dependente do pH da solução [15].

O fenômeno da adsorção também é um fator determinante na fotocatalise heterogênea, pois é necessário que as substâncias a serem tratadas estejam adsorvidas à superfície do fotocatalisador, por isso a degradação do corante é também influenciada pela quantidade do fotocatalisador e agregação das partículas do mesmo em quantidades elevadas. De modo geral a degradação do corante aumenta com o aumento da concentração do fotocatalisador. O aumento da quantidade de fotocatalisador aumenta o número de sítios ativos na superfície do mesmo, causando assim, um aumento do número de radicais $\bullet\text{OH}$ que podem participar em tempo real da descoloração da solução corante. Porém acima de um certo limite da concentração do fotocatalisador, a solução torna-se turva bloqueando a radiação UV necessária para que

a reação possa acontecer e por conseguinte, a eficiência do processo de degradação diminui [27].

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo da eficiência da fotocatalise heterogênea, na remoção de cor de uma solução corante (amarelo Cassafix CA-3R), usando como fotocatalisadores o dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO). Para cada fotocatalisador os seguintes parâmetros operacionais no processo foram investigados: concentração de cada catalisador, influência do tempo da radiação, influência do pH.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Como fotocatalisadores foram utilizados dióxido de titânio (TiO₂) da marca Degussa P-25 que é uma mistura das formas alotrópicas anatase e rutilo, na proporção de 70:30 com tamanho de partículas médias de 30 nm e área superficial de 50 m².g⁻¹ [4], e óxido de zinco (ZnO) em pó da marca Merck (com o diâmetro médio das partículas de 0,8 µm [15]. Ambos os fotocatalisadores foram usados na forma comercial sem nenhum tratamento prévio, os mesmos eram pesados nas proporções preestabelecidas e adicionados à solução do corante, sendo que cada fotocatalisador foi usado separadamente. O corante utilizado, sem nenhuma purificação adicional foi o amarelo Cassafix CA-3R®, que é um corante reativo do grupo azo, cuja fórmula química é C₂₈H₂₀ClN₉Na₄O₁₆S₅, comumente utilizado na indústria têxtil. Este foi gentilmente cedido por uma fábrica de redes, da região de São Bento, Paraíba, Brasil. A solução do corante utilizada foi preparada na concentração de 100 mg.L⁻¹.

2.2. Sistema Experimental

O sistema experimental foi formado de uma câmara fotocatalítica retangular com dimensões 80 cm x 40 cm x 40 cm, fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior da mesma. Na parte superior, existe um suporte, com 3 lâmpadas germicidas de 15 W, Philips, que ficam a uma distância de 15 centímetros da solução do corante. As mesmas emitem radiação UV, com um pico de radiação no comprimento de onda de 254 nm. Na parte inferior um agitador magnético, onde foi colocado o reator tipo tanque para descoloração do corante. O reator consiste de um vaso cilíndrico confeccionado em vidro pirex com um volume de 1000 mL, localizado sob as lâmpadas (Figura 1).

Os experimentos foram realizados em duas etapas: na primeira, com radiação UV e ausência de catalisadores (fotólise), para isto a solução do corante na concentração de 100 mg.L⁻¹, foi irradiado em 3 faixas de pH (4,7 e 10). Na segunda etapa, com radiação UV e presença de catalisadores (fotocatalise), onde foi analisado a influência do pH das soluções, nas faixas de pH ácida, neutra e alcalina, tempo de exposição à radiação, intensidade de radiação e a variação da concentração dos catalisadores na descoloração da solução corante

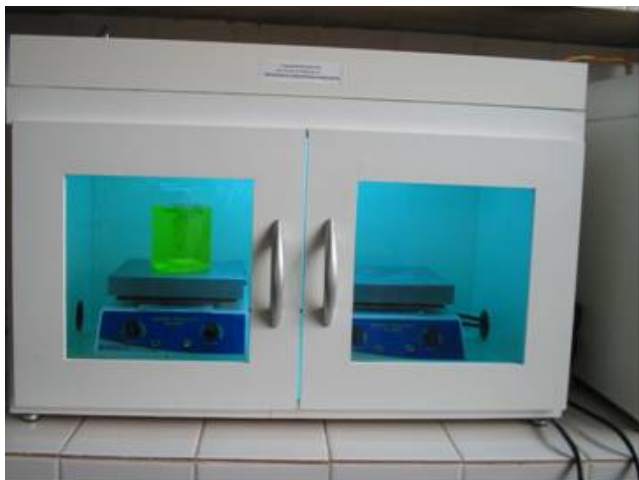


Figura 1. Sistema fotocatalítico utilizado

2.3. Procedimento Experimental

Para investigar o efeito do pH na remoção de cor na solução do corante, experimentos foram realizados em pH igual a 4,0, 7,0 e 10, para ambos fotocatalisadores na concentração de 0,1%. O ajuste de pH foi feito com um ácido ou uma base que eram adicionados a solução do corante. O efeito concentração do TiO_2 e do ZnO sobre a redução de cor do corante, com concentração de 100 mg.L^{-1} e pH 4,0 foi investigada variando tais concentrações em 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % e 0,4 % para ambos fotocatalisadores. A influência da intensidade de radiação sobre a redução da cor do corante, foi examinada na mesma solução aquosa com concentração de 100 mg.L^{-1} , pH 4,0 e concentração dos catalisadores de 0,1%. A intensidade de radiação UV foi variada em 3 intensidades: $1,230 \text{ mW/cm}^2$; $1,878 \text{ mW/cm}^2$ e $2,66 \text{ mW/cm}^2$.

O tempo de duração para cada experimento, em ambas as etapas foi de 4 horas. Em todos os experimentos, a cada 30 minutos amostras foram retiradas e centrifugadas para a separação do fotocatalisador, a uma velocidade de 3200 RPM, em uma centrífuga marca Fanem, Baby I, Mod. 206 durante 15 min. A intensidade de radiação foi medida com um radiômetro da marca Cole Parmer Instrument CO.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectro de absorção do corante.

Inicialmente foi feita a espectroscopia de absorção molecular da solução corante, a mesma foi realizada em um espectrofotômetro UV-Visível da marca Fenton, modelo Plus 700, pelos dados obtidos na varredura foi observado que o comprimento de onda de máxima absorbância foi de 425 nm (Figura 2).

3.2. Efeito da fotólise

Na primeira etapa foi feito o estudo da fotólise, tal estudo consistiu em analisar o efeito da radiação UV sobre a solução corante sem a presença dos fotocatalisadores. A Figura 3 ilustra a fotólise na descoloração da solução do corante Cassafix CA-3R. De acordo com os dados obtidos verificou-se uma eficiência de descoloração desprezível. Akiol et al. [18] em seu trabalho encontraram resultados semelhantes ao deste trabalho, indicando que somente a radiação ultravioleta é insuficiente para a degradação do corante.

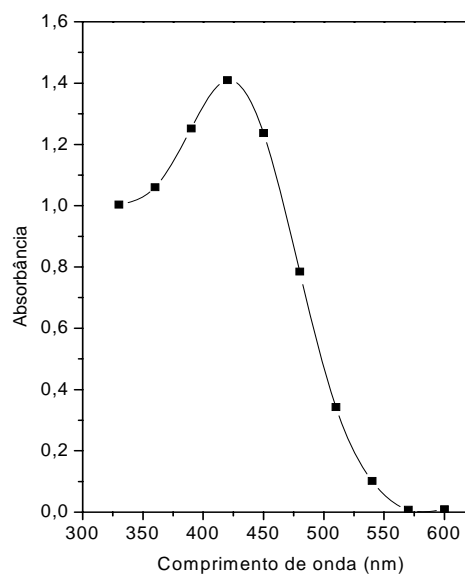


Figura 2. Espectro de absorção do corante Cassafix CA-3R

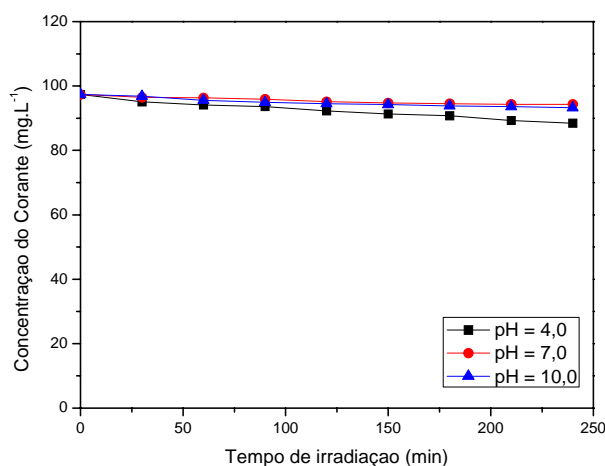


Figura 3. Fotólise na descoloração do corante Cassafix CA-3R

3.2. Efeito do pH

A Figura 4 apresenta o efeito do pH na descoloração da solução corante. Observa-se que a remoção de cor foi mais significativa em pH ácido (pH = 4,0), tanto para o TiO_2 como para o ZnO , com uma pequena vantagem para o dióxido de

titânio. Este fato é devido a carga negativa do corante, enquanto que a superfície do catalisador é carregada positivamente em meio ácido [28].

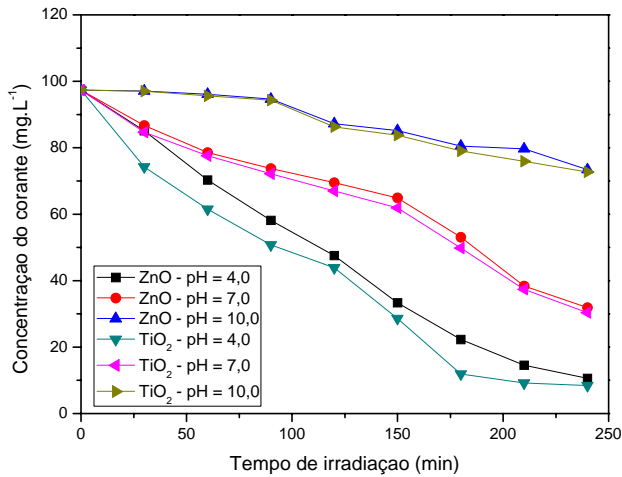


Figura 4. Influência do pH sobre a taxa de degradação

Por outro lado, como o corante estudado é um corante aniônico, pertencente ao grupo azo-corante, os quais são totalmente ionizados pela água, tornando sua molécula carregada negativamente; em condições ácidas, devido a diferença de carga, ocorre uma adsorção rápida e uma maior degradação [29].

3.3. Efeito da concentração dos catalisadores

As Figuras 5 e 6 ilustram o efeito da concentração dos catalisadores TiO_2 e ZnO , respectivamente, na descoloração da solução corante.

Nos experimentos com TiO_2 a 0,1 % foi observado uma redução de cor em 90 % em torno de 180 min, enquanto que para as concentrações a partir de 0,2 %, a mesma redução ocorreu a partir de 120 min.

Para o ZnO , os resultados foram similares, o tempo de remoção de cor observada para a concentração de 0,1% foi de aproximadamente 240 min. Enquanto para as demais concentrações, em 150 min foi alcançada redução de cor em 90 %. Isto aponta que para as concentrações de fotocatalisadores maiores ou igual a 0,2%, tempos de irradiação acima de 150 min exerceu pouca influência sobre a descoloração do corante.

Isto pode ser explicado pelo fato de que o aumento da quantidade do catalisador aumentou a quantidade de sítios ativos sobre a sua superfície, o qual elevou o número de radicais hidroxilas, uma vez que os sítios ativos estão diretamente relacionados com a densidade de partículas do fotocatalisador na área de radiação [30].

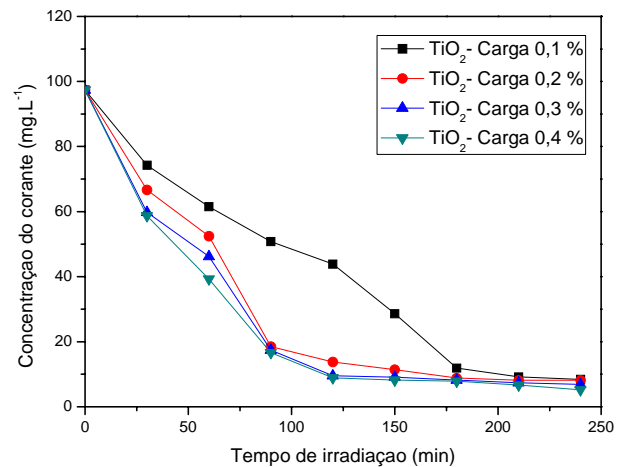


Figura 5. Influência da concentração do TiO_2

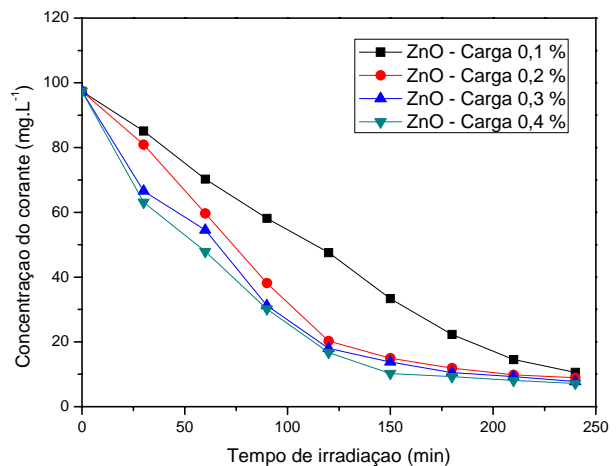


Figura 6. Influência da concentração do ZnO

No entanto, pode ser visto também que para concentrações de catalisadores acima de 0,2%, não se observou mais redução na concentração do corante, sugerindo que efetivamente existe uma concentração ótima de catalisador e que acima desta concentração, a transmissão de radiação UV fica comprometida, devido a possibilidade de agregação das partículas, bem como a redução do campo de radiação, por causa do espalhamento de luz.

Resultados semelhantes foram encontrados por diversos autores, Toor et al [25] relatam que a concentração de catalisador da ordem de 0,4-0,5 g.L^{-1} , conduzem a melhores velocidades de degradação. Soutsas et al [28], no seu trabalho observou que para cargas de catalisador maior que 1,0 g.L^{-1} também não provocou significativamente maior eficiência de descoloração. Zhang et al [31] também observou que concentrações altas de catalisador levar a um a uma fácil agregação das partículas contribuindo para uma redução de transmissão de luz, concordando com Wiszniowski et al [32]

que em seu trabalho encontraram redução de eficiência de degradação com aumento da quantidade de TiO_2 .

3.4. Efeito da intensidade da irradiação

As Figuras 7 e 8 ilustram o efeito da intensidade da irradiação na descoloração da solução corante.

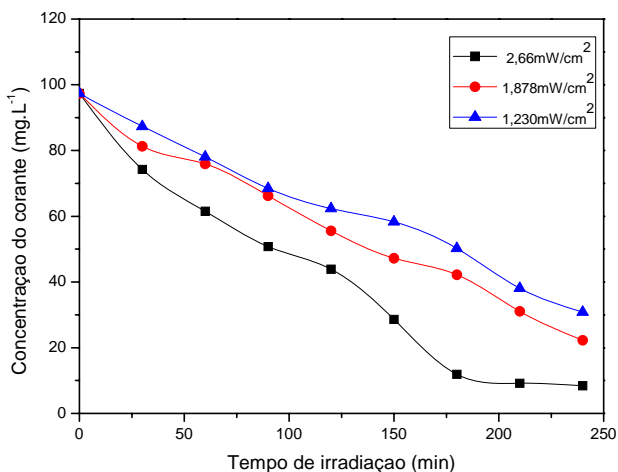


Figura 7. Influência da radiação para TiO_2

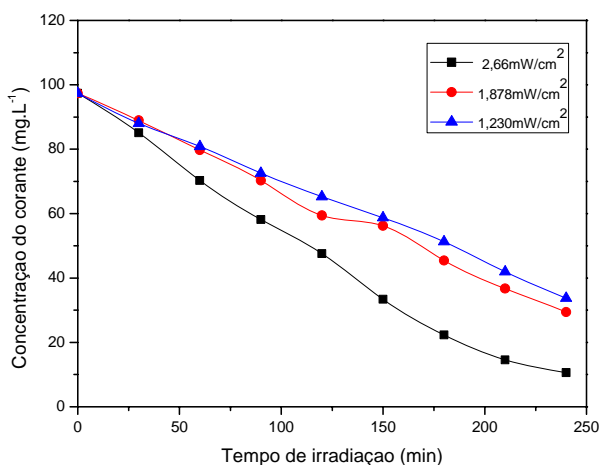


Figura 8. Influência da radiação para ZnO

Observa-se uma forte dependência entre a intensidade de radiação e a redução de cor, para TiO_2 e ZnO . Pela Figura 7 que trata do processo fotocatalítico com o TiO_2 , pode-se observar para a maior intensidade de irradiação ($2,66 \text{ W.cm}^{-2}$), um decaimento acentuado da concentração do corante para os primeiros 120 min, depois desse tempo o decaimento é mais acentuado, chegando 90 % aos 180 min. Comportamento similar é observado na Figura 8 que trata do processo com o ZnO , um decaimento constante para todo o tempo de irradiação para a maior intensidade de irradiação ($2,66 \text{ W.cm}^{-2}$), chegando aos 90 % de descoloração da solução corante

somente no final do processo (240 min). As reações de degradação são claramente dependentes da intensidade luminosa, na maioria dos estudos cinéticos de reações fotocatalíticas, a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade de luz numa relação não linear. Segundo Raulf et al. [27], dependendo da cinética da reação, o aumento da intensidade luminosa pode aumentar rápida ou lentamente a velocidade de uma reação até um limite, onde o substrato não pode mais gerar pares elétron-lacuna.

4. Conclusões

Os resultados apresentados na fotodegradação do corante amarelo Cassafix CA-3R®, com TiO_2 e ZnO , em soluções aquosas levam as seguintes conclusões:

Foi observado para ambos os fotocatalisadores que em pH ácido ($\text{pH} = 4$) ocorreu uma maior redução de cor.

Os experimentos mostraram que ambos os fotocatalisadores foram eficientes, no entanto a degradação com o TiO_2 ocorre em menos tempo, quando comparado com o ZnO .

O teor ótimo de fotocatalisadores foi de 0,2%, pois atingiu uma descoloração de 90% e acima deste valor, a redução de cor permaneceu constante.

A intensidade de radiação exerceu forte influência na descoloração para os dois fotocatalisadores usados, tendo sido observado que quanto maior for a intensidade de radiação, maior será a descoloração da solução.

O TiO_2 e ZnO foram eficientes como fotocatalisadores, no processo fotocatalítico, para redução de cor do corante amarelo Cassafix CA-3R®.

Referências

- [1] Guaritini, C. C. I., Zanoni, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, 23 (1), 71-78, 2000.
- [2] Azbar, N., Ionan.T., Klestiogtu, K.. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere, 55 (1) 35-43, 2004.
- [3] Muruganandham, M., Swaminathan, M. Photocatalytic decolorization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO_2 -UV process. Dyes and Pigments, 68, 133–142, 2006.
- [4] Velegraki, T., Poullos, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P., Mantzavinos, D. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. Apply Catalysis B Environmental, 62, 159–168, 2006.
- [5] Tariq, M. A., Faisal, M., Saquib, M., Muneer, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. Dyes and Pigments, 76, 358–365, 2008.
- [6] Kaur, S., Singh, V. TiO_2 mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. Journal of Hazardous Materials B, 141,

- 230–236, 2007.
- [7] Özkan, A., Ozkan, M. H., Gürkan R. Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis. *Journal Photochemical Photobiological A*, 163 (1) 29-35, 2004.
- [8] Tang, C., Chen V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research*, 38 (11) 2775-278, 2004.
- [9] Rizzo, L., Koch, J., Belgiorno, V., Anderson, M. A. Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm. *Desalination*, 211, 1–9, 2007.
- [10] Baird, C. *Química ambiental*. 2 ed. Porto Alegre, RG: Bookman Editora Ltda., Brasil, 622p, 2002.
- [11] Ferreira, I. V. L., Daniel L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Revista de Engenharia Sanitária Ambiental*, 9 (4), 335-342, 2004.
- [12] Pascoal, S. A., Lima, C. A. P., Sousa, J. T., Lima, G. G. C., Vieira, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, 30 (5) 13-18, 2007.
- [13] Carpio, E., Zúñiga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J., Estrada, W. Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, 293–298, 2005.
- [14] Sioi, M., Bolosis, A., Kostopoulou, E., Poullos, I. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: Photocatalytic oxidation of hematoxylin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 18-25, 2006.
- [15] Nishio, J., Tokumura, M., Znad, H. T., Kawase, Y. Photocatalytic decolorization of azo-dye zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. *Journal of Hazardous Materials B*, 138, 106-115, 2006.
- [16] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77, 65–82, 2003.
- [17] Bandara, J., Tennakone, K., Jayatilaka, P. P. B. Composite Tin and Zinc oxide nanocrystalline particles for enhanced charge separation in sensitized degradation of dyes. *Chemosphere*, 49 (4), 439-445, 2002.
- [18] Akyol A., Yatmaz, H. C. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 19-24, 2004.
- [19] Zhang, S. Chen, Z., Li, Y., Wang, Q., Wan, L. Photocatalytic degradation of methylene blue in a sparged tube reactor with TiO₂ fibers prepared by a properly two-step method. *Catalysis Communications*, 9, 1178-1183, 2008.
- [20] Santana, V. S. Estudo da descoloração de efluentes de indústrias têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores. Maringá. UEM, Dissertação Mestrado, 2004.
- [21] Jafari, N., Kermanshahi, R. K., Soudi, M. R., Mahvi, A. H., Gharavi, S. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined biological-photocatalytic process: *Candida tropicalis* Jks2 -TiO₂/UV. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9,234-240, 2012.
- [22] Zayani, G., Bousselmi, L., Mhenni, F., Ghrabi, A. Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor. *Desalination*, 246 (1–3), 344–352, 2009.
- [23] Harikumar, P. S., Litty, J., Dhanya, A. Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*, 2, 2, 2013
- [24] Munesh, S., Meena, R. C. Photocatalytic degradation of textile dye through an alternative photocatalyst methylene blue immobilized resin dowex 11 in presence of solar light. *Applied Science Research*, 4, 472-479, 2012.
- [25] Toor A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., Singh, V. Photocatalytic degradation of direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 68 (1) 53-60, 2006.
- [26] Teixeira, C. P. A. B., Jardim, W. F. *Processos Oxidativos Avançados*. Campinas. SP. UNICAMP: Caderno Temático. v. 4, 2004.
- [27] Rauf, M. A., Meetani, M. A., Hisaindee, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, 276, 13–27, 2011.
- [28] Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga, A., Ntampeglitis, K., Spiliotis, X., Papapolymerou, G., Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*. 250, 345–350, 2010.
- [29] Damodar, R. A., Swaminathan, T. Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, 144, 59–66, 2008.
- [30] Bansal, P., Sud, D., Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts. *Desalination*, 267, 244–249, 2011.
- [31] Zhang, X., Wu, F., Wu, X., Chen, P., Deng, N. Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 300–307, 2008.
- [32] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO₂: effect of pH, sulfate and chloride anions. *International Journal Photoenergy*, 5, 69-74, 2003.

