FABIANA MARIA MONTEIRO PASCHOAL

Aplicações da técnica de fotoeletrocatálise na oxição de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO_2

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

ORIENTADORA: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Araraquara
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Paschoal, Fabiana Maria Monteiro
P279a Aplicações da técnica de fotoeletrocatálise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO_2 / Fabiana Maria Monteiro Paschoal. – Araraquara : [s.n], 2008
159 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin Zanoni

1. Química analítica. 2. Fotoeletrocatálise. 3. Dióxido de titânio. 4. Eletroanalítica. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

FABIANA MARIA MONTEIRO PASCHOAL

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 19 de setembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Profª Drª Maria del Pilar Taboada Sotomayor
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Profª Drª Christiane de Arruda Rodrigues
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, São Paulo

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Universidade São Francisco – USF, Bragança Paulista

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina

DEDICATÓRIA

Chamá-los de amigos seria injusto.
Muito pouco para quem acompanha cada passo da minha vida.
Muito pouco para quem foi médico e guardião
de beiradas de cama nas minhas noites febris.
Pouco para quem já foi meu advogado de defesa
nas injustiças que, às vezes, a vida me impôs.
Chamá-los de companheiros pacientes nos meus erros
e professores nas dúvidas trazidas da escola
ou colhidas na vida.
Com certeza a maneira de exprimir de verdade tudo o
que já fizeram por mim é bem mais simples.
Basta chamá-los de Pai e Mãe.
A vocês, meus queridos pais,
José e Eloiza, a esta, in memoriam, eu dedico este trabalho

Ao Wanderson, meu esposo, por seu abraço nas horas difíceis, sua vibração nas minhas conquistas, sua compreensão: apoio importante para o cumprimento desta jornada. Com amor e gratidão estendo a você às alegrias desta vitória.

Ás minhas irmãs, Sílvia e Daniela, pela alegria de tê-las em minha vida.

Às minhas avós, Edelvira e Mônica, pelo carinho de sempre.

As minha tias, tios, enfim, a toda a minha família, que sempre esteve comigo nos momentos de choro e de risos.

AGRADECIMENTOS

Pela realização deste trabalho, agradeço

A Deus pelo dom da vida.

A professora Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni, pela orientação, atenção, apoio, amizade, confiança, disposição, sabedoria e ajuda incansável no decorrer deste trabalho.

Ao Instituto de Química de Araraquara pela oportunidade oferecida.

Aos professores Nelson Ramos Stradiotto; Hideko Yamanaka e Maria Del Pilar Taboada Sotomayor pela amizade e discussões nas reuniões de grupo.

Ao professor Marc A. Anderson pela grande oportunidade de trabalhar em seu laboratório e principalmente pelos ensinamentos adquiridos durante a realização do estágio na University of Madison, Wisconsin. E meu agradecimento a professora Isabel Tejedor pelo carinho, amizade, ajuda e pelas conversas e discussões sobre o trabalho.

Ao técnico do laboratório de eletroanalítica, Ricardo, pela amizade e colaboração no decorrer deste trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Eletroanalítica: Ivonete, Carolina, Clara, Paulo Brasil, Thaís, Patrícia, Marcelo, Antônio, Juliano, Luciano, Marcos, Diana, Leandro, Leonardo Paim, Michelle, Paula, Fernando, Marly, Michelle, Urquisa.

Em especial a Daniela, Regina, Márcio, André e Magno amigos e colegas, sempre presentes nas horas boas e nas mais difíceis, obrigada pela amizade e constante auxílio no decorrer desta pesquisa.

Às secretárias da Seção de Pós-Graduação e aos funcionários da Biblioteca, em especial a Angélica, a Cris, a Maria A. Pavanelli e a Valéria, pela constante disposição em ajudar-me.

Ao pessoal de serviços de manutenção, de infra-estrutura, oficina mecânica e vidraria pela colaboração silenciosa e indireta.

Aos funcionários do Instituto de Química de Araraquara.

Enfim, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, me auxiliaram.

À Fapesp, Processo 04/07353-7, pela bolsa de doutorado concedida e ao CNPq, Processo 201379/2007-4, pela bolsa de doutorado sanduíche.

Deus

Dai-me coragem para mudar as coisas

que podem ser mudadas,

serenidade para aceitar as coisas que não podem

ser mudadas, e sabedoria para perceber a diferença.

RESUMO

O presente trabalho ilustra diversas aplicações da técnica de fotoeletrocatálise, tais como: degradação de corantes têxteis, corantes de curtumes, surfatantes, redução de Cr(VI) a Cr(III) e redução de bromato a brometo, usando eletrodos de filmes finos de Ti/TiO_2 e luz ultravioleta. A oxidação fotoeletrocatalítica de soluções simuladas de efluentes de curtumes contendo dicromato de potássio, o corante ácido vermelho e o surfatante Tamol® foi investigada em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} usando anodos de filme fino de TiO_2 sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV-Vis. Foi obtido 100% de remoção do corante ácido vermelho 151 e 98,5% de redução de Cr(VI) a Cr(III) e 94,6% de remoção de carbono orgânico total (COT), após 60 min de fotoeletrocatálise em pH = 2,0. A técnica de fotoeletrocatálise foi ainda aplicada na degradação de dois efluente industriais contendo corantes dispersos em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. Os resultados obtidos mostraram descoloração de 95%, 97%, e 100% de remoção dos corantes dispersos: laranja, rubi e vermelho dispersil, sendo que a porcentagem de mineralização foi de 62,7%; 43,3% e 61,3%, respectivamente. Remoção de 80-89% da coloração dos efluentes foram conseguidas após 360 min de fotoeletrocatálise, concomitante à redução de 49,8% e 46,8% de COT e 50% de redução da demanda química de oxigênio (DQO). O método mostrou-se ainda adequado para a redução de 0,25 mg L^{-1} de bromato a brometo com máxima performance sob potencial de -0,2 V e luz UV, usando o Ti/TiO_2 como fotocátodo. O método promoveu 65% de redução de bromato após 75 min de tratamento.

ABSTRACT

In the present work has been studied the application of photoelectrocatalytic process to degradation of acid dyes, disperse dyes, surfactant, Cr (VI)/Cr (III) reduction and BrO_3^-/Br^- reduction, using Ti/TiO_2 electrodes and UV- Vis irradiation. The photoeletrocatalytic oxidation of simulated leather industry wastewater containing Cr(VI), acid red 151 dye, Tamol® surfactant was investigated in Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} solution using Ti/TiO_2, potencial of + 1.0V and UV irradiation. 100% of color removal, 98.5% of Cr(VI)/Cr (III) reduction and 94.6% of TOC removal were obtained after 60 min of treatment at pH = 2.0. The photoelectrocatalytic process was successfully applied in the wastewater degradation of textile industry too. The results have shown 95%, 97% and 100% of color removal for orange, ruby e red disperse dyes concomitant to reduction of 62,7%; 43,3% e 61,3% TOC values, respectively. Two wastewater was analyzed and the results present 80-89% of color removal, 49,8% and 46,8% of TOC removal and 50% of COD after 360 min of photoeletrocatalytic treatment. The reduction of bromate to bromide was also followed by photoeletrocatalytic treatment testing 0.25 mg L^{-1} of bromate in NaCl using Ti/TiO_2 electrode, UV irradiation and potential of - 0.2V. The method has shown 65% of bromate concentration reduction after 75 min of treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo da geração do transporte de carga em um semicondutor. A. Metais. B. Dopagem: Tipo-n. C. Dopagem: Tipo-p. D. Foto-excitação (E_f o nível de Fermi; E_c a Energia de condução e E_v a Energia de valência)..... 28

Figura 2: Etapas envolvidas na formação das camadas delgadas pelo processo *dip-coating*..... 30

Figura 3: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. bv: banda de valência; bc: banda de condução e E_g: Energia do *bandgap*..... 32

Figura 4: Estrutura química do couro wet blue formado pelo tratamento do couro com Cr(III)..... 37

Figura 5: Estrutura do corante ácido vermelho 151..... 40

Figura 6: Representação esquemática de uma micela formada por surfatante em meio aquoso após atingir a concentração micelar crítica (MANIASSO, 2001)..... 43

Figura 7: Esquema de reator fotoeletroquímico de um compartimento. (1) eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl) inserido em um capilar de Luggin; (2) eletrodo de Ti/TiO_2 (eletrodo de trabalho); (3) tubo de quartzo; (4) borbulhador de ar (5) eletrodo auxiliar de rede de platina; (6) entrada de água; (7) saída de água; (8) lâmpada de vapor de mercúrio de 125W..... 53

Figura 8: Reator fotoeletroquímico de dois compartimento. (1) Fonte de luz; (2) Filtro Infra-vermelho; (3) Computador; (4) Potenciostato; (5) janela de quartzo; (6) Eletrodo de calomelano saturado; (7) Eletrodo de Ti/TiO_2 (eletrodo de trabalho); (8) barra magnética; (9) Membrana de Náfion 117; (10) Eletrodo auxiliar de rede de platina; (11) Topo da solução eletrolítica..... 54

Figura 9: (I) Espectros de absorção na região UV-Vis de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes concentrações do surfatante Tamol® sendo (a) sem Tamol®; (b) 0,00075% (m/v) Tamol®; (c) 0,009% (m/v) Tamol®; (d) 0,03% (m/v) Tamol® e (e) 0,15% (m/v) Tamol® e (II) Espectro de absorção da solução 0,003% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}..... 60

Figura 10: Gráfico da absorbância de 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} *vs.* variação da concentração do Tamol®, entre 0 - 0,15% (m/v) e em seus respectivos comprimentos de onda máximo de absorção..... 61

Figura 11: Gráfico da absorbância *vs.* tempo de reação em horas da solução de 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} na concentração do Tamol® de (A) 0% (m/v) em λ = 510 nm; (B) 0,00075% (m/v) em λ = 510 nm; (C) 0,0030% (m/v) em

λ = 510 nm; (D) 0,0090% (m/v) em λ = 510 nm; (E) 0,030% (m/v) em λ = 515 nm e (F) 0,15% (m/v) em λ = 527 nm..... 62

Figura 12: Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodo de Ti/TiO_2 *vs.* Ag/AgCl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 7,0; sem irradiação (Curva A) e sob irradiação UV (Curva B). Velocidade de varredura=10 mV s^{-1}..... 63

Figura 13: Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodo de Ti/TiO_2 sem irradiação (Curva A), e com irradiação em $NaNO_3$ 0,5 mol L^{-1} (Curva B), em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (Curva C) e em NaCl 0,1 mol L^{-1} (Curva D), Velocidade de varredura = 10 mV s^{-1}, pH=7,0..... 64

Figura 14: Curvas de corrente potencial obtidas para o eletrodo de Ti/TiO_2 *vs.* Ag/AgCl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sem irradiação (A) e sob irradiação UV para diferentes concentrações de Tamol® (B) 0 %; (C) 0,00075%; (D) 0,003%; (E) 0,0075%; (F) 0,015%; (G) 0,0225% e (H) 0,03% (m/v). Velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}..... 66

Figura 15: Fotocorrente (I) vs concentração do Tamol l®, para as mesmas condições experimentais da Figura 14, no potencial de 0,8 V *vs.* Ag/AgCl..... 66

Figura 16: $1/Ip_{hs}$ *vs.* 1/[Tamol®], dados derivados da Figura 15..... 67

Figura 17: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 6,0, sob potencial de + 1,0 V, irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 15 min; (–) 30 min; (–) 60 min e (–) 90 min, A = λ = 285 nm e B = λ = 232 nm..... 69

Figura 18: Gráfico da porcentagem de remoção dos centros aromáticos presentes no surfatante Tamol® tratado após 90 min de fotoeletrocatálise. (1) λ = 288 nm e (2) λ = 232 nm..... 70

Figura 19: Gráfico do ln (A_t / A_o) versus tempo de fotoeletrocatálise do surfatante Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 6,0, sob potencial de + 1,0 V no λ = 285 nm..... 70

Figura 20: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em (A) pH = 2,0; (B) pH = 6,0 e (C) pH = 12,0 sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 5 min; (–) 10 min; (–) 15 min, (–) 20 min, (–) 30 min, (–) 60 min e (–) 90 min..... 72

Figura 21: Gráfico da Evolução da degradação fotoeletrocatalítica no (I) λ = 285 nm e (II) λ = 232 nm do surfatante Tamol® em solução de Na_2SO_4 pH (A) 2,0; (B) 6,0 e (C) 12,0..... 73

Figura 22: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para o a solução de 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em (1) pH = 2,0; (2) pH = 6,0 e (3) pH = 12,0 e submetido a fotoeletrocatalise durante 90 min..... 74

Figura 23: Fotografias da descoloração da solução 0,003% (m/v) do corante ácido vermelho 151 em soluções contendo 0,009% (m/v) do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 no pH 2,0, em diferentes tempos de fotoeletrocatálise no E = + 1,0 V *vs.* Ag/AgCl..... 75

Figura 24: Espectros de absorção na região UV-Vis de (1) 0,003% (m/v) de corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol®; (2) 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e (3) 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0..... 76

Figura 25: (A) Efeito da oxidação fotocatalítica nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 contendo 0,009% (m/v) de Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, em potencial de + 1,0 V e irradiação UV e (B) espectro de absorção ampliado na região do visível. Tempo de fotoeletrocatálise (–) 0 min; (–) 5 min, (–) 10 min, (–) 15 min, (–) 20 min, (–) 25 min, (–) 30 min, (–) 45 min, (–) 60 min, (–) 75min e (–) 90 min..... 77

Figura 26: Comparação entre a porcentagem de remoção das bandas em (A) corante no λ = 500 nm (B) surfatante no λ = 285 nm no intervalo entre 0 - 90 min de fotoeletrocatálise..... 78

Figura 27: Gráfico de ln (A_t/A_0) versus tempo de fotoeletrocatálise do corante ácido 151 e do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, sob potencial de + 1,0 V em (A) 500 nm e (B) 285 nm..... 79

Figura 28: Gráfico da Evolução da degradação fotoeletrocatalítica no (I) λ = 500 nm, (II) λ = 285 nm e (III) λ = 232 nm do corante ácido vermelho 151 e do surfatante Tamol® em solução de Na_2SO_4 pH (A) 2,0; (B) 6,0 e (C) 12,0..... 81

Figura 29: Gráfico do ln (A / A_o) versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de corante ácido vermelho 151 contendo o surfatante Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0V em (1) pH = 2,0; (2) pH = 6,0 e (3) pH = 12,0 no comprimento de onda de 500 nm..... 82

Figura 30: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para as soluções submetidas a oxidação fotoeletrocatalíticas de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em (1) pH = 2,0; (2) pH = 6,0 e (3) pH = 12,0..... 84

Figura 31: Cromatogramas CLAE-DAD do corante ácido 151 em fase móvel 50% Acetonitrila/ 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}. T = 40 ºC, f = 1,00 mL min^{-1}. (λ = 500 nm)..... 85

Figura 32: Cromatograma CLAE – DAD da solução de corante ácido 151, na presença do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, fotoeletrocatalisado por 120 min, no E = + 1,0 V. Fase móvel: 50% Acetonitrila / 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}. (λ = 500 nm)..... 86

Figura 33: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante ácido 151, na presença do surfatante, no t_r = 9,8 min pela técnica CLAE –DAD vs tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 50% Acetonitrila / 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}, Temperatura da coluna = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 500 nm)..... 87

Figura 34: Curva analítica obtida para Cr(VI) na presença de difenilcarbazida cujo complexo apresenta máxima absorbância no λ = 540 nm..... 88

Figura 35: Curvas de fotocorrente potencial *vs.* Ag/AgCl obtidas para o eletrodo de Ti/TiO_2 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sem irradiação (curva A) e sob irradiação UV para diferentes concentrações de Dicromato de Potássio (B) 0 mol L^{-1}; (C) $5,0x10^{-6}$ mol L^{-1}; (D) $1,0x10^{-5}$ molL^{-1}; (E) $5,0x10^{-5}$ mol L^{-1}; (F) $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1} e (G) $3,0x10^{-4}$ mol L^{-1}. Velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}..... 88

Figura 36: Fotocorrente (I) *vs.* concentração do crômio (VI), obtidas para o eletrodo de Ti/TiO_2 *vs.* Ag/AgCl para a solução de dicromato de potássio em diferentes concentrações em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. Dicromato de Potássio (B) 0 mol L^{-1}; (C) $5,0x10^{-6}$ mol L^{-1}; (D) $1,0x10^{-5}$ molL^{-1}; (E) $5,0x10^{-5}$ mol L^{-1}; (F) $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1} e (G) $3,0x10^{-4}$ mol L^{-1}. Velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}..... 89

Figura 37: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0 sob potencial de +1,0 V e irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 5 min; (–) 10 min; (–) 15 min, (–) 20 min, (–) 30 min, (–) 45 min e (–) 60 min..... 90

Figura 38: Gráfico da evolução da degradação fotoeletrocatalítica no (A) λ = 285 nm e (B) λ = 500 nm da solução de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,0..... 91

Figura 39: Gráfico do ln (A_t/A_o) *vs.* tempo de fotoeletrocatálise da solução de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0; nos comprimentos de onda de (A) λ = 285 nm e (B) λ = 500 nm, sob potencial de + 1,0 V..... 92

Figura 40: Gráfico de $1/Abs_o$ versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0; no comprimento de onda de 500nm, sob potencial de + 1,0V..... 93

Figura 41: Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da solução de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença

de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0, fotoeletrocatalisada por 60 min, sob potencial de +1,0 V, tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm..... 93

Figura 42: Gráfico da absorbância *vs.* tempo de reação em horas no λ = 500 nm da solução contendo 0,003% (m/v) do corante ácido 151 e 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,01 mol L^{-1} em diferentes concentrações de dicromato de potássio em (A) pH 2,0, (B) pH = 6,0; e (C) pH = 12,0..... 96

Figura 43: Diagrama de distribuição de espécies para o íon Cr a 25 °C de acordo com o diagrama de Pourbaix (WELCH, et al., 2005)..... 98

Figura 44: Gráfico da evolução da degradação (A) Fotolítica (B) Fotocatalítica e (C) Fotoeletrocatalítica no (I) λ = 285 nm e (II) λ = 500 nm da solução de Dicromato de potássio contendo o corante ácido vermelho 151 e o surfatante Tamol® em Na_2SO_4 em função do tempo de degradação..... 101

Figura 45: Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da solução de 4,8 $x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,003% (m/v) do corante ácido 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0, (A) fotolisada, (B) fotocatalisada e (C) fotoeletrocatalisada por 60 min sob potencial de +1,0 V, e tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm..... 103

Figura 46: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para o as soluções de 4,8$x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (A) fotolisada, (B) fotocatalisadas e (C) fotoeletrocatalisadas por 60 min..... 103

Figura 47: Fotografias da descoloração das soluções dos corantes (A) vermelho Drimaten e (B) vermelho Sellaset em soluções contendo o surfatante Tamol® e dicromato de potássio em Na_2SO_4 no pH 2,0, em diferentes tempos de fotoeletrocatálise..... 105

Figura 48: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de (A) 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren e (B) 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset ambos na presença de 0,009% (m/v) de Tamol® e de 4,8$x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0, sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise (–) 1min, (–) 2 min, (–) 3 min, (–) 4 min, (–) 5 min, (–) 10 min, (–) 15 min, (–) 20min, (–) 30min, (–) 45min e (–) 60min..... 106

Figura 49: (A) Porcentagem de remoção da coloração (λ = 516 nm) da solução de 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren contendo 4,8$x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisada por 60 min sob potencial de + 1,0 V e (B) Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da mesma solução fotoeletrocatalisadas tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm..... 107

Figura 50: (A) Porcentagem de remoção da coloração (λ = 496 nm) da solução de 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset contendo $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisada por 60 min sob potencial de + 1,0 V e (B) Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da mesma solução fotoeletrocatalisada, tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm..... 107

Figura 51: Gráfico de ln (A_t/A_0) versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de (A) corante vermelho Drimaren (λ = 516 nm) e (B) corante vermelho Sellaset (λ = 496 nm), ambas as soluções contendo dicromato de potássio e o surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0V..... 108

Figura 52: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para as soluções de (A) 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren e (B) 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset, ambas contendo, $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisadas por 60 min... 109

Figura 53: Fotografias da descoloração das soluções dos corantes (A) laranja dispersil, (B) rubi dispersil e (C) vermelho dispersil em pH 9,26 em diferentes tempos de fotoeletrocatálise..... 112

Figura 54: Espectros de absorção na região UV-Vis de (I) 0,0077% (m/v) do corante laranja dispersil, (II) 0,0072% (m/v) do corante rubi dispersil e (III) 0,0092% (m/v) do corante vermelho dispersil, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 9,26..... 113

Figura 55: Espectros de absorção, na região de 200 a 800nm, de 0,0077% (m/v) de corante laranja dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e durante 480 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 60 min; (–) 120 min; (–) 240 min; (–) 300 min; (–) 420 min e (–) 480 min..... 114

Figura 56: Espectros de absorção, na região de 200 a 800nm, de 0,0072% (m/v) de corante rubi dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e durante 480 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 60 min; (–) 120 min; (–) 240 min; (–) 300 min; (–) 420 min e (–) 480 min..... 115

Figura 57: Espectros de absorção, na região de 200 a 800nm, de 0,0092% (m/v) de corante vermelho dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e durante 240 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 30 min; (–) 60 min; (–) 90 min; (–) 120 min e (–) 240 min..... 115

Figura 58: Porcentagem de remoção da coloração dos corantes (A) Laranja Dispersil no λ = 461 nm, (B) Rubi Dispersil no λ = 618 nm e (C) Vermelho Dispersil no λ = 592 nm tratados após 480 min de fotoeletrocatálise para os corantes laranja e rubi dispersil e 240 min de fotoeletrocatálise para o corante vermelho dispersil..... 116

Figura 59: Porcentagem de remoção dos centros aromáticos do surfatante e do corante em 230 nm para os corantes (A) Laranja Dispersil, (B) Rubi Dispersil e (C) Vermelho Dispersil tratados após 480 min de fotoeletrocatálise para os corantes laranja e rubi dispersil e 240 min de fotoeletrocatálise para o corante vermelho dispersil..... 117

Figura 60: Gráficos de ln (A_t/A_0) versus tempo de fotoeletrocatálise dos corantes (A) laranja dispersil (B) rubi dispersil e (C) vermelho dispersil, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0 V..... 118

Figura 61: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para os corantes (A) laranja dispersil, (B) rubi dispersil e (C) vermelho dispersil em 0,1 mol L^{-1} submetidos a fotoeletrocatalises durante 480 min..... 119

Figura 62: Cromatogramas CLAE-DAD para 0,0077%; 0,0036% e de 0,0046% (m/v) dos seguintes corantes laranja, rubi e vermelho dispersil. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}. (λ de 200 a 800 nm)..... 120

Figura 63: Curvas analíticas obtidas através de valores médios das áreas do pico dos corantes (A) laranja no λ = 461 nm; (B) rubi no λ = 618 nm e (C) vermelho dispersil no λ = 592 nm, pela técnica CLAE-DAD. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida de 15 min, fase estacionária C-18..... 121

Figura 64: Cromatograma CLAE-DAD de 0,0077% (m/v) de corante laranja dispersil fotoeletrocatalisado por 480 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 466 nm... 122

Figura 65: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante laranja dispersil pela técnica CLAE –DAD *vs.* tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/ Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 466 nm)..... 123

Figura 66: Cromatograma CLAE-DAD de 0,0072% (m/v) de corante rubi dispersil fotoeletrocatalisado por 480 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 618 nm... 124

Figura 67: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante rubi dispersil pela técnica CLAE –DAD *vs.* tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/ Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 618 nm)..... 124

Figura 68: Cromatograma CLAE-DAD de 0,0072% (m/v) de corante vermelho dispersil fotoeletrocatalisado por 240 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 592 nm..... 125

Figura 69: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante vermelho dispersil pela técnica CLAE –DAD *vs.* tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila / Água,

Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 592 nm)..... 126

Figura 70: Fotografias da descoloração das soluções dos efluentes (A) Marrom e (B) Branco em diferentes tempos de fotoeletrocatálise..... 127

Figura 71: Espectros de absorção na região UV-Vis do efluente (I) Marrom e (II) Branco, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}..... 128

Figura 72: Espectros de absorção na região UV-Vis dos efluentes (A) Marrom e (B) Branco ambos em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e após 360 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) início; (–) 10 min; (–) 30 min; (–) 60 min; (–) 90 min; (–) 120 min; (–) 180 min; (–) 300 min e (–) 360 min..... 129

Figura 73: Cromatograma CLAE – DAD da solução de efluente Marrom fotoeletrocatalisado por 360 min. Fase móvel: 80% Acetonitrila / 20% Água. T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 230 nm. Tempo de fotoeletrocatálise: A = antes do tratamento e B = após 360 min..... 130

Figura 74: Cromatograma CLAE – DAD da solução de efluente Branco fotoeletrocatalisado por 360 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}. Tempo de fotoeletrocatálise: A = antes do tratamento e B = após 360 min..... 131

Figura 75: Efeito do processo eletroquímico (sem luz, curvas A e B) e fotoeletrocatalítico (com luz, curvas C e D), em ambos sob potencial de -0,20 V *vs.* ECS, para solução de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl. A = [BrO_3^-], sem luz; B = [Br^-], sem luz; C = [BrO_3^-], com luz e D = [Br^-], com luz; em ambos os compartimentos: I = Análise do compartimento do eletrodo de trabalho e II = Análise do compartimento do contra-eletrodo..... 135

Figura 76: Efeito do processo eletroquímico (sem luz, curvas A e B) e fotoeletrocatalítico (com luz, curvas C e D), em ambos os casos aplicando-se um potencial de + 0,85 V *vs.* ECS, para a conversão fotoeletrocatalítica de de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl. A = sem luz, BrO_3^-; B = sem luz, Br^-; C = com luz, BrO_3^- e D = com luz, Br^-, em ambos os compartimentos: I = Análise do compartimento do eletrodo de trabalho e II = Análise do compartimento do contra-eletrodo..... 136

Figura 77: Experimentos fotoeletrocatalíticos mostrando a remoção de bromato I = do compartimento do eletrodo de trabalho e II = do compartimento do contra eletrodo, durante 75 min de análise como uma função do potencial aplicado *vs.* ECS. Concentração inicial de bromato foi de 25 mg L^{-1} em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, pH = 7,0. Sendo A = - 0,60 V; B = - 0,40V; C = - 0,20 V; D = - 0,10 V; E = + 0,20 V; F = + 0,60 V e G = + 0,85 V..... 138

Figura 78: Perfil da remoção de bromato do compartimento do eletrodo de trabalho durante 75 min de experimentos de redução fotoeletrocatalítica, como uma função do potencial aplicado *vs*. ECS. Concentração inicial de bromato foi de 0,25 mg L^{-1} em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, pH = 7,0..... 139

Figura 79: Gráficos de ln (C_t/C_0) versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, sob potencial de - 0,2V *vs.* ECS..... 140

Figura 80: Curva da fotocorrente gerada como uma função do potencial aplicado, para a solução de BrO3- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl no pH = 7,0 e em diferentes concentrações de BrO_3^-. A = na ausência de luz UV-Vis (somente 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl) e B = na presença de luz (somente 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl), C = 0,10 mol L^{-1} BrO_3^-, D = 0,25 mol L^{-1} BrO_3^-, E = 0,40 mol L^{-1} BrO_3^- e F = 0,50 mol L^{-1} BrO_3^-. Experimentos de voltametria linear (LSV), potencial de -0,55 a + 1,2 V vs. ECS, velocidade de varredura de 10 mV/s..... 140

Figura 81: $I_{(E = -0,2V)}$ vs variação da concentração de bromato, dados derivados da Figura 80, tomados no E = - 0,2 V *vs.* ECS..... 141

Figura 82: Porcentagem de redução de BrO_3^- a Br^-, no compartimento do eletrodo de trabalho (cátodo) das amostras da solução de 0,25 mg L^{-1} de bromato em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, pH = 7,0. (A) fotolisada, (B) fotocatalisada e (C) fotoeletrocatalisada por 75 min sob potencial de - 0,20 V *vs.* ECS..... 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições cromatográficas otimizadas selecionadas para a análise dos corantes e de efluentes..... 56

Tabela 2: Constantes de velocidade (k) para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de Ti/TiO_2 de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em diferentes valores de pH = 2,0; 6,0 e 12,0 nos comprimentos de onda de 500 nm. R = Coeficiente de correlação linear..... 83

Tabela 3: Constantes de Velocidade (k) para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de Ti/TiO_2 da solução de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes valores de pH 2,0; 6,0 e 12,0 e nos comprimentos de onda de 285 nm e 500 nm. R = Coeficiente de correlação linear..... 97

Tabela 4: Constantes de velocidade (k) para a oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica em eletrodo de Ti/TiO_2 de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em diferentes valores de pH 2,0; 6,0 e 12,0 nos comprimentos de onda de 285 nm e 500 nm. R = Coeficiente de correlação linear..... 102

Tabela 5: Principais bandas de absorção dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil..... 114

Tabela 6: Principais bandas de absorção dos efluentes marrom e branco 127

Tabela 7: Parâmetros físico-químicos da degradação das soluções dos efluentes marrom e branco, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e após 360 min de fotoeletrocatálise sobre anodos de Ti/TiO_2 e sob potencial de +1,0 V..... 132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ = comprimento de onda

Abs = Absorbância

A = Amper

A_o = absorbância inicial

A_f = absorbância em um determinado tempo de análise

Ads = adsorvido

Ag/AgCl = Eletrodo de prata/cloreto de prata

B = coeficiente angular

Bc = banda de condução

Bv = banda de valência

Bandgap = Banda proibida

CMC = Concentração micelar crítica

CAG = Carvão granular ativo

CAP = carvão granular em pó

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

CLAE-DAD = cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo

COT = carbono orgânico total

DAD = detector de arranjo de diodo

e^- = elétron

E = Potencial

E_{bg} = Energia do *bandgap*

Ec = Energia de condução

Ev = Energia de valência

E_f = Nível de Fermi

ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado

ETE = Estação de Tratamento de Esgoto

ev = elétron-volt

FM = fase móvel

h = horas

h^+ = Lacuna

Iph = Fotocorrente

K = constante de velocidade

mV = milivolt

mA = miliamperes

m/v = massa/volume

min = minutos

nm = nanômetros

OMS = Organização Mundial da Saúde

R = coeficiente de correlação linear

●OH = Radical hidroxila

SD = desvio padrão

t = tempo de análise

t_r = tempo de retenção

[Tamol] = concentração do surfatante Tamol®

V = volts

vs. = versus

UV = ultravioleta

UV-Vis = ultravioleta - visível

SUMÁRIO

1. Introdução..... 27

1.1. Oxidação fotoeletrocatalítica..... 27

1.1.1. Aspectos Fundamentais de um semicondutor..... 27

1.2. Semicondutores aplicados aos processos de fotocatálise e fotoeletrocatálise..... 31

1.3. Tratamento de Efluentes 34

1.3.1. Rejeitos da Indústria de curtumes..... 36

1.3.1.1. Remoção de corantes ácidos..... 39

1.3.1.2. Remoção de surfatantes..... 41

1.3.1.3. Remoção de Cr(VI)..... 44

1.3.2. Tratamento para a remoção de corantes dispersos da indústria têxtil..... 45

1.3.3. Tratamento para a remoção de bromato da água potável para abastecimento..... 47

2. Objetivos..... 50

3. Procedimento Experimental..... 51

3.1. Medidas Eletroquímicas 51

3.1.1. Instrumentação..... 51

3.1.2. Procedimento e Solução..... 51

3.2. Fotoeletrocatálise..... 52

3.2.1. Preparo dos fotoeletrodos de filmes finos de TiO_2 suportados sobre titânio pelo método sol-gel..... 52

3.2.2. Célula Eletroquímica..... 52

3.2.2.1. Célula de um compartimento..... 52

3.2.2.2. Célula de dois compartimentos..... 53

3.2.3. Instrumentação..... 55

3.2.4. Procedimento e Solução..... 57

4. Resultados e Discussão......... 59

4.1. Aplicações da técnica de fotoeletrocatálise na degradação de corantes ácidos..... 59

4.1.1. Efeito do surfatante em soluções contendo o corante ácido vermelho 151..... 59

4.1.2. Oxidação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151..... 62

4.1.2.1. Atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos de Ti/TiO_2..... 62

4.1.2.2. Influência do surfatante na fotoatividade do eletrodo de Ti/TiO_2..... 65

4.1.2.3. Oxidação Fotoeletrocatalítica do Surfatante Tamol® sobre eletrodo de Ti/TiO_2..... 68

4.1.2.4. Influência do pH na Degradação Fotoeletrocatalítica do Surfatante Tamol® sobre eletrodos nanoporosos de Ti/TiO_2 71

4.1.2.5. Remoção do Carbono Orgânico Total..... 73

4.1.2.6. Oxidação Fotoeletrocatalítica sobre eletrodo de Ti/TiO_2 do corante ácido vermelho 151 em solução de sulfato de sódio contendo o surfatante Tamol®..... 75

4.1.2.7. Influência do pH na degradação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151..... 80

4.1.2.8. Análise da remoção do carbono orgânico total..... 83

4.1.2.9. Análise da oxidação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151 por cromatografia líquida de Alta eficiência acoplada com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD)..... 84
4.1.2.10. Aplicação do processo fotoeletrocatalítico na redução de cromio (VI)..... 87
4.1.2.11. Formação de complexos entre Cr(VI) e o corante ácido vermelho 151..... 95
4.1.2.12. Influência do pH..... 97
4.1.2.13. Análise comparativa entre os métodos de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise..... 100
4.1.2.14. Degradação fotoeletrocatalítica dos corantes ácidos: vermelho Drimaren e vermelho Sellaset..... 104
4.1.3. Considerações gerais..... 109
4.2. Aplicações da técnica de fotoeletrocatálise na degradação de corantes dispersos: laranja, rubi e vermelho dispersil..... 110
4.2.1. Remoção de carbono orgânico total para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil..... 119
4.2.2. Análise cromatográfica das soluções fotoeletrocatalisadas dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil..... 120
4.2.3. Fotoeletrocatálise aplicada no tratamento de amostras de efluentes da indústria têxtil contendo corantes dispersos..... 126
4.2.3.1. Identificação dos compostos dos efluentes marrom e branco em amostras Fotoeletrocatalisadas pela Técnica de Cromatografia Líquida de alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos..... 130
4.2.4. Considerações Gerais..... 133
4.3. Redução fotoeletrocatalítica de BrO_3^- sobre Ti/TiO_2..... 134
4.3.1. Efeito do potencial aplicado na remoção de BrO_3^- por Redução Fotoeletrocatalítica..... 137

4.3.2. Eficiência das técnicas de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise na redução de bromato..... 142
4.3.3. Considerações Gerais..... 143

5. Conclusões..... 144

Referências 145

1. INTRODUÇÃO

1.1. Oxidação fotoeletrocatalítica

O emprego de semicondutores, em processo de oxidação fotoeletrocatalítica, baseia-se na irradiação do fotocatalisador, no caso TiO_2, cuja energia do fóton deve ser maior do que a energia do *bandgap* ou banda proibida (E_{bg} = 3,25 eV) para provocar uma transição eletrônica. Para melhor compreensão do fenômeno descreveremos, a seguir, alguns conceitos relacionados à eletroquímica dos semicondutores, tais como: o potencial dos semicondutores (diretamente relacionados ao nível de Fermi), o mecanismo de transporte de cargas no semicondutor, os tipos de semicondutores usados em fotoeletrocatálise, os materiais suportados e o preparo dos semicondutores.

1.1.1. Aspectos Fundamentais de um semicondutor

O nível de Fermi (E_f) é definido como sendo a energia na qual a probabilidade de o nível ser ocupado por um elétron é 50%, ou em outras palavras, como sendo o potencial eletroquímico de um elétron em um metal ou semicondutor. É um parâmetro extremamente importante para os metais e os semicondutores eletroquímicos, uma vez que ele é controlado pelo potencial externo aplicado. Para que se dê a condução elétrica nos semicondutores, o transporte de carga deve ser obtido por um dos seguintes mecanismos: geração térmica, dopagem ou foto-excitação (FINKLEA, 1988). Desse modo, os metais e os semicondutores são distintos pela posição do nível de Fermi, que está relacionada com a concentração dos transportadores de carga (FINKLEA, 1988, BLESA, 2001).

Nos metais e semicondutores, o nível de Fermi marca a divisão entre os níveis de energia ocupados e vazios, como pode ser observado na Figura 1. Para os semicondutores, o nível de Fermi reside na região da banda proibida e depende do estado de dopagem. Para um semicondutor intrínseco e foto-excitado (Figura 1D), o nível de Fermi é exatamente a metade entre o nível E_c (Energia de condução) e E_v (Energia de valência).

No semicondutor do tipo-n, o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução, enquanto que para o semicondutor do tipo-p, está próximo da banda de valência, Figura 1B e 1C, respectivamente (FINKLEA, 1988, BLESA, 2001).

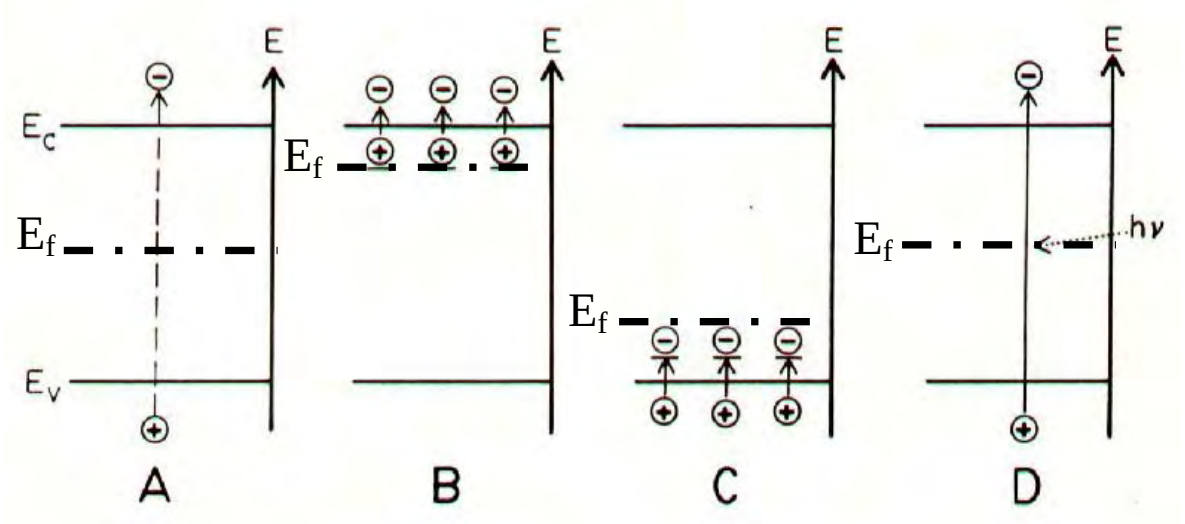


Figura 1: Mecanismo da geração do transporte de carga em um semicondutor. A. Metais. B. Dopagem: Tipo-n. C. Dopagem: Tipo-p. D. Foto-excitação (E_f o nível de Fermi; E_c a Energia de condução e E_v a Energia de valência).

O fenômeno da semicondução pode ser, em alguns casos, provocado ou acentuado pela técnica de dopagem, isto é, adicionando-se traços de uma substância em outra. A dopagem proporciona o aumento da condutividade pela interferência da largura do *bandgap* (energia da banda proibida) do semicondutor, como mostrado na Figura 1B e 1C.

A presença de uma banda de energia essencialmente preenchida, separada de uma banda quase vazia, conduz a uma fotossensibilidade dos semicondutores. Um fóton de luz com energia maior do que a energia do *bandgap* pode excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução (Figura 1D), criando uma lacuna na banda de valência. Entretanto, esta lacuna pode recombinar-se com o elétron da banda de condução, diminuindo o tempo de vida dos elétron/lacuna fotogerados, o qual pode ser evitado pela aplicação de um campo elétrico ao semicondutor.

A energia do *bandgap* controla a absorção de luz característica do semicondutor. Em termos de comprimento de onda, a luz com comprimento de onda menor do que o comprimento de onda do *bandgap* (λ_{bg}) é absorvida para gerar o transporte de carga. A relação entre λ_{bg} e E_{bg} é dada pela equação 1:

$$\lambda_{bg} = 1240/E_{bg} \qquad (1)$$

em que λ_{bg} tem unidades de nanômetros, e E_{bg} unidades de elétron-volt (FINKLEA, 1988).

Os semicondutores de interesse utilizados em fotoeletrocatálise são sólidos (geralmente óxidos de calcogêneos) com energia do *bandgap* menor do que 3 eV. Muitos semicondutores como TiO_2, CdS, ZnO, WO_3, ZnS, Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução, mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica

(BISCHOFF e ANDERSON, 1995; CANDAL, et al., 1998; HEPEL e LUO, 2001; TRISTÃO, et al., 2006). Entretanto a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como, por exemplo, o semicondutor CdS que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão, quando irradiado, liberando cádmio e enxofre e inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (BLESA, 2001).

Dentre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente utilizado em estudos para a aplicação na purificação de águas, devido a suas boas características, tais como: estabilidade fotoquímica, relativa insolubilidade, absorção de radiação UV em comprimentos de onda de até 350 nm; potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações; resistência à corrosão em ampla faixa de pH e baixo custo (HIDAKA, et al., 1992, NOGUEIRA e JARDIM, 1998; RODRÍGUEZ, et al., 2008; ZANONI, et al., 2003; HU e YUAN, 2005).

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas: *anatase*, *rutilo* e *brookite*, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos, sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Assim, a forma anatase é mais propícia para processos de fotoeletrocatálise.

Uma grande variedade de materiais pode ser utilizada como substratos para suportar o TiO_2, tais como: aço inoxidável, vidro condutor, alumínio, titânio, entre outros. Esses substratos devem apresentar os seguintes requisitos (BLESA, 2001):

- O suporte deve ser indiferente ao meio de reação;
- Deve-se conseguir uma boa aderência do TiO_2 ao suporte;
- O semicondutor deve manter sua atividade depois de processar grandes volumes de efluente.

A imobilização de TiO_2 sobre um substrato condutor pode fornecer um fotoânodo que, quando incorporado em uma célula fotoeletroquímica, será útil na oxidação de poluentes orgânicos. A imobilização do TiO_2 na forma de filmes finos proporciona algumas vantagens sobre as desvantagens encontradas nas partículas em suspensão: (i) é difícil a separação das partículas de TiO_2 da suspensão; (ii) as partículas de TiO_2 em suspensão tende a agregar-se facilmente em alta concentração; (iii) as suspensões são inadequadas para serem aplicadas em sistemas em fluxo contínuo (HU e YUAN, 2005).

Muitos métodos químicos têm sido considerados para o preparo de filmes de TiO_2 amorfos e uniformes, sendo o método sol-gel o mais usado para controlar as características de

estrutura nanoscópica (KAMINSKI et al., 2005), por isso tem sido usado como um procedimento alternativo para obter semicondutores de filmes finos depositados em substratos, os quais podem ser irradiados com luz ultravioleta.

Para uma boa atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 necessita-se de uma eficiente geração fotoinduzida do par elétron-lacuna e uma eficiente separação de cargas, o que requer, por sua vez, a preparação de um filme de TiO_2 bem cristalizado, preferencialmente na forma cristalina anatase (HU e YUAN, 2005).

Um modo de produzir os filmes de TiO_2 é o preparo de uma suspensão líquida de partículas de TiO_2 a serem depositadas, usando-se uma técnica tradicional de depósito de fase líquida. Vários trabalhos dedicaram-se ao preparo de TiO_2 em soluções aquosas ácidas (HU e YUAN, 2005; KUMAR et al., 1992; KUMAR et al., 1994; BISCHOFF e ANDERSON, 1995; BACSA e GRATZEL, 1996; LANGLET et al., 2003a; LANGLET et al., 2003b).

Para aplicar a suspensão de sol-gel ao substrato, existem vários métodos que permitem fazê-lo de forma controlada. Esses métodos são chamados de *dip-coating*; *slip-coating* e *spin-coating*.

O processo chamado *dip-coating* consiste num processo simples para depositar um filme fino de solução sol-gel em um substrato em forma de placa, ou cilíndrico, ou de formato irregulare. O processo envolve a imersão do substrato na suspensão do semicondutor e retirando-o a uma velocidade constante, formando uma camada de líquido associada à superfície do substrato, Figura 2 (BLESA, 2001; YIMSIRIA e MACKLEY, 2006).

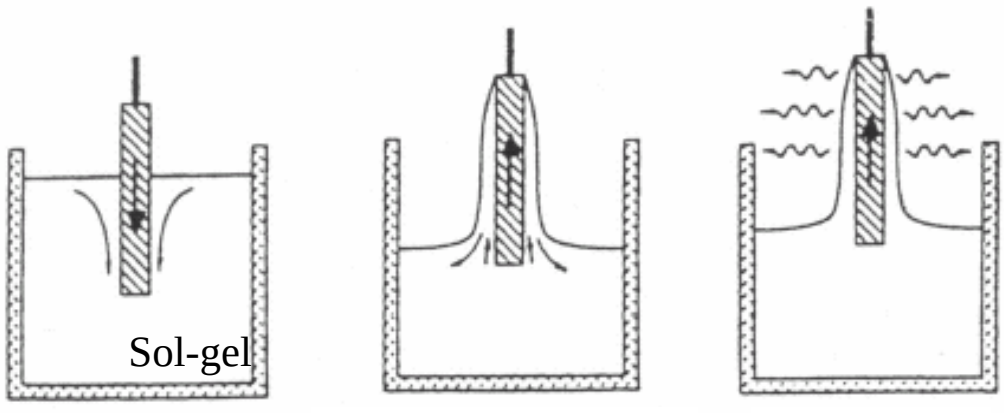


Figura 2: Etapas envolvidas na formação das camadas delgadas pelo processo *dip-coating*.

O processo *slip-coating* é bem similar ao *dip-coating*, porém, se aplica a substratos porosos em que a solução de sol-gel ingressa no substrato por capilaridade, gerando uma capa de gel sobre a superfície do substrato (BLESA, 2001).

O processo chamado *spin-coating* se divide em quatro etapas: na primeira ocorre o depósito de um excesso de sol-gel sobre o substrato em repouso aderido a uma plataforma giratória. A segunda etapa consiste em aplicar uma aceleração e velocidade angular ao substrato, deste modo o líquido flui rapidamente, espalhando-se pelo substrato. Na terceira etapa, o líquido que chega à borda do substrato é eliminado na forma de gotas. E na quarta etapa, ocorre a evaporação e calcinação do filme no substrato (BLESA, 2001).

1.2. Semicondutores aplicados aos processos de fotocatálise e fotoeletrocatálise

Os processos fotocatalíticos, envolvendo semicondutores formados por partículas de TiO_2, sob iluminação UV, têm demonstrado que são potencialmente vantajosos e úteis no tratamento de efluentes (SAKTHIVEL, et al., 2002; SAQUIB e MUNNER, 2003; SAKTHIVEL, et al., 2004; TOOR, et al., 2006; MACEDO, et al., 2007; SIRAJUDDI, et al., 2007).

Embora as reações fotocatalíticas redox sobre superfícies semicondutoras apresentem particularidades, de um modo geral se processam segundo as etapas básicas de: excitação com luz de energia maior que *"bandgap"* do semicondutor, geração de pares de elétron/lacuna (e^-/h^+) aprisionando elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas; reações redox entre espécies adsorvidas e as cargas fotogeradas; dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semicondutor (PLESKOV e GUREVICH, 1986).

A ocorrência de lacunas fotogeradas na superfície de dióxido de titânio tem sido utilizada na degradação de compostos orgânicos devido a suas propriedades fortemente oxidantes (HIDAKA, et al., 1992; RODRÍGUEZ, et al., 2008; ZANONI, et al., 2003).

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial, cujo mecanismo de excitação é mostrado na Figura 3.

A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas ($\bullet OH$) a partir da oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equações 2-4), que, por sua vez, podem, subseqüentemente, oxidar o contaminante orgânico.

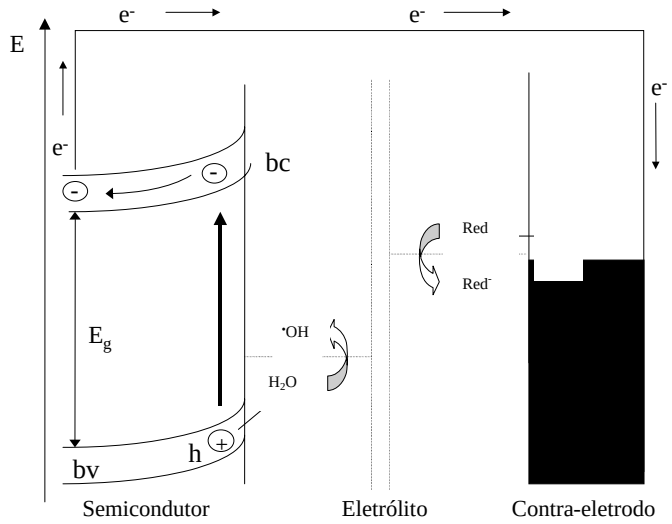


Figura 3: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. bv: banda de valência; bc: banda de condução e E_g: Energia do *bandgap*.

A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (equação 5) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998):

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2\,(e^-_{BC} + h^+_{BV}) \quad (2)$$

$$h^+ + H_2O_{ads} \longrightarrow HO\bullet + h^+ \quad (3)$$

$$h^+ + OH^-_{ads} \longrightarrow HO\bullet \quad (4)$$

$$TiO_2\,(e^-_{BC} + h^+_{BV}) \longrightarrow TiO_2 + \text{calor} \quad (5)$$

De acordo com a literatura (MARTIN, et al., 1994), o mecanismo de processos redox mediados por TiO_2 em meio aquoso é complexo, porém pode ser notado que, na maioria das condições, não é o poder oxidante das lacunas propriamente dito que atua na oxidação de espécies orgânicas. A formação de radical hidroxila (●OH) deve ser considerada etapa preponderante, de acordo com as equações 6-12. (MARTIN, 1994).

Excitação do semicondutor
$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+_{bv} + e^-_{bc} \quad (6)$$

Aprisionamento de cargas
$$h^+_{bv} + Ti(IV)OH \rightarrow \{Ti(IV)HO\cdot\}^+ \quad (7)$$
$$e^-_{bc} + Ti(IV)OH \rightarrow \{Ti(III)OH\} \quad (8)$$

Recombinação de cargas
$$e^-_{bc} + \{Ti(IV)HO\cdot\}^+ \rightarrow Ti(IV)OH \quad (9)$$
$$h^+_{bv} + \{Ti(III)OH\} \rightarrow Ti(IV)OH \quad (10)$$

Transferência interfacial de cargas $\{Ti(IV)HO\cdot\}^{+} + RED \rightarrow Ti(IV)OH + RED^{+}$ (11)

$e_{tr}^{-} + OX \rightarrow Ti(IV)OH + OX^{\cdot -}$ (12)

em que, h^{+}_{bv} e e^{-}_{bv} referem-se à vacância e elétron fotogerado; *bv, bc* e *tr* referem-se, respectivamente, à banda de valência do semicondutor, banda de condução e à carga no estado aprisionado; RED e OX, substrato redutor e oxidante, respectivamente.

Entretanto, as lacunas (h^{+}_{bv}) possuem tempo de vida muito curto para serem capazes de reagir diretamente, sem que a concentração do composto orgânico seja muito alta ou esteja fortemente adsorvida. Dentro desse contexto, a técnica conhecida como fotoeletrocatálise tem sido aplicada com o objetivo de aumentar a eficiência de processos fotocatalíticos pela combinação de vantagens da fotocatálise com a eletrocatálise (KIM e ANDERSON, 1994; CANDAL, et al., 1998; CANDAL, et al., 1999; CANDAL, et al., 2000; MINERO, et al., 2000; ZANONI, et al., 2003; CARNEIRO, et al., 2004; SELCUK, et al., 2004; ZANONI, et al., 2004; CARNEIRO, et al., 2005; OSUGI, et al., 2005; OSUGI, et al., 2006, MACEDO, et al., 2007, RODRIGUES, et al., 2008).

A velocidade típica das reações em um semicondutor varia de fentossegundos para o aprisionamento de cargas, a milissegundos para transferência interfacial, sendo esta última a etapa determinante da velocidade. O uso de um fotocatalisador como fotoânodo, em que se pode aplicar um potencial positivo fixo sob irradiação de luz ultravioleta, gera um gradiente de potencial facilitando o processo de separação de cargas, isto é, pode aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, retardando a recombinação de cargas nas partículas do semicondutor. Resultados bastante satisfatórios têm sido obtidos nos anos mais recentes (ZANONI, et al., 2003; CARNEIRO, et al., 2004; SELCUK, et al., 2004; ZANONI, et al., 2004; CARNEIRO, et al., 2005; OSUGI, et al., 2005; OSUGI, et al., 2006, MACEDO, et al., 2007, RODRIGUES, et al., 2008).

A geração de radicais hidroxilas via fotoeletrocatálise também tem sido explorada para oxidação de íons inorgânicos, tais como cloreto e brometo (ZANONI, et al., 2003; CARNEIRO, et al., 2004; ZANONI, et al., 2004) com resultados bastante satisfatórios.

Assim, a combinação de eletroquímica com a fotocatálise tem melhorado a eficiência de processos fotocatalíticos clássicos usados para a oxidação de compostos orgânicos (KIM e ANDERSON, 1994; KIM e ANDERSON, 1996; CANDAL, et al., 2000; IWASAKI, et al., 2000). Um semicondutor do tipo-n, dióxido de titânio, depositado sobre um substrato metálico apresenta características de um eletrodo catódico em condições de não iluminação, tendo capacidade de conduzir corrente elétrica em potenciais mais negativos do que seu

potencial de *flatband*. Todavia, em potenciais à direita do *flatband*, TiO_2 conduz somente quando excitado com luz UV, gerando corrente anódica. Desse modo, em termos eletroquímicos, TiO_2 é um material adequado para fotooxidação (excitação com luz UV) e para redução (ausência de luz).

Desta forma, a aplicação desses eletrodos nanoporosos tem melhorado o processo de oxidação de corantes e surfatantes, bem como a redução de compostos inorgânicos, sendo tecnologicamente interessante em escala industrial ou na utilização de um processo mais brando para descontaminação de água e remoção de compostos orgânicos e inorgânicos de efluentes industriais.

1.3. Tratamento de Efluentes

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A água encontra-se distribuída na natureza sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta. Todos os organismos necessitam de água para sobreviver, sendo a sua disponibilidade um dos fatores mais importantes a moldar os ecossistemas. É fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físicas e químicas adequadas para a sua utilização pelos organismos. A água deve conter substâncias essenciais à vida e estar isenta de outras substâncias que possam produzir efeitos deletérios aos organismos que compõem a cadeia alimentar (BRAGA, et al., 2005).

Nas últimas décadas tem-se prestado atenção às questões de natureza ambiental relacionadas com a atividade produtiva. A ecologia, a toxicologia e a proteção à saúde são temas cada vez mais presentes em todos os ramos da atividade industrial, e os curtumes não são exceções, tendo-se registrado uma evolução visível neste domínio. Essa evolução tem levado vários pesquisadores a desenvolver tecnologias que resultem em um menor grau de emissão de poluentes.

A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelos curtumes, pois os compostos químicos presentes no efluente não pertencem a uma mesma classe, mas englobam diversos compostos com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, estabilidade, volatilidade, etc, que, por sua vez, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (GUARATINE e ZANONI, 2000).

A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodos ativados). A contaminação de rios e lagos com esses compostos provoca, além da poluição visual, sérios danos à flora e à fauna desses locais. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (DALLAGO, et al., 2005).

As tecnologias usuais para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil e dos curtumes envolvem processos físico-químicos seguidos pelo tratamento biológico, usualmente lodos ativados ou sistemas de lagoas aeradas (ROBINSON, et al., 2001; KUNZ, et al., 2002; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; VIDAL, et al., 2004; KUMAR, et al., 2005; MOHAN e PITTMAN Jr, 2006; ARAVINDHAN, et al., 2007; PATEL, et al., 2008; RODRIGUES, et al., 2008; SHEDE, et al., 2008).

Geralmente esses tratamentos convencionais são incapazes de reduzir todos os parâmetros de poluição, demanda química de oxigênio, sulfatos, amônia, entre outros e freqüentemente, a queda desses parâmetros não alcançam os limites permitidos por lei (RODRIGUES, et al., 2008). Por exemplo, no caso dos surfatantes, a eficiência do método biodegradativo tem sido limitada devido às suas propriedades físico-químicas, que usualmente não apresentam susceptibilidade ao ataque de microorganismos em tratamento aeróbio e anaeróbio convencional (ARSLAN-ALATON e ERDINC, 2006)

Devido às limitações desses métodos tradicionais, os processos de degradação por meio da oxidação química (ex. ozônio, cloro e peróxido de hidrogênio), processos oxidativos avançados (ação de radicais hidroxila e ou radicais superóxido), eletroquímica (uso da corrente elétrica), fotoquímica (uso de irradiação) e fotoeletroquímicos (uso de irradiação e catalisador) têm merecido destaque nos últimos anos como tecnologias para a degradação de poluentes orgânicos presentes nos efluentes industriais (ROBINSON, et al., 2001; KUNZ, et al., 2002; SAKTHIVEL, et al., 2002; AMAT, et al., 2004; CARNEIRO, et al., 2004; SAKTHIVEL, et al., 2004; CARNEIRO, et al., 2005; OSUGI, et al., 2005; OSUGI, et al., 2006, TOOR, et al., 2006; XIE e LI, 2006; LOFRANO, et al., 2007, MACEDO, et al., 2007; SIRAJUDDIN, et al., 2007; RODRIGUES, et al., 2008).

As desvantagens da oxidação química na utilização do cloro ativo são que o cloro, muitas vezes, pode levar à geração de produtos intermediários ou finais nocivos, tais como organoclorados. Os processos de ozonização também são usados na oxidação química, no entanto o ozônio tem um curto tempo de vida na água, decompondo-se em 20 min, além de

apresentar alto custo e periculosidade (ROBINSON, et al., 2001; VIJAYARAGHAVAN, et al., 2006).

Os processos oxidativos avançados também têm sido utilizados com sucesso na degradação de compostos orgânicos. A técnica baseia-se na geração de radical hidroxila (HO●) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados tais como: oxidação via irradiação ultravioleta visível (UV), sem e com a presença de H_2O_2, reações de Fenton ou Foto-Fenton (Fe(II)/ H_2O_2) e irradiação solar. Esses processos apresentam a grande vantagem de desencadear completa mineralização de carbono orgânico para CO_2 (GALINDO, et al., 2001; IBANEZ, et al., 2002, AMAT, et al., 2004; CHU e MA, 2000; ARSLAN-ALATON e ERDINC, 2006, LOFRANO, et al., 2007; MACEDO, et al., 2007), entretanto, nos processos de Fenton ocorre a geração de lodo, o qual necessitará de uma nova etapa de tratamento (VIJAYARAGHAVAN et al., 2006).

Dentro desse contexto, a técnica de fotoeletrocatálise pode ser aplicada na oxidação de corantes ácidos, provenientes das indústrias de curtimento do couro, corantes dispersos provenientes da indústria têxtil e do surfatante Tamol®, bem como na redução de Cr(VI) e bromato sobre eletrodos de filmes finos de Ti/TiO_2.

1.3.1. Rejeitos da Indústria de curtumes

No Brasil, a indústria de curtimento do couro é constituída por aproximadamente 450 curtumes cadastrados. O setor gera 65.000 empregos diretos e o faturamento é estimado em US$ 2 bilhões/ano. O Brasil detém aproximadamente 12% do mercado mundial em couros bovinos, que é da ordem de 40 milhões de peles/ano. As exportações brasileiras de couro bovino atingiram nos últimos anos US$ 2,5 bilhões (SANTOS, et al., 2008).

Na indústria de curtumes produzem-se couros (pele curtida e acabada) a partir de peles de animais, que são uma matéria-prima natural e renovável essencialmente gerada como um subproduto da indústria da carne (FIGUEIREDO, et al., 2000).

O curtimento da pele é um processo complexo que objetiva a transformação de um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência, maciez, textura, etc) para a utilização na fabricação de produtos de uso comum. Durante o curtimento, as fibras são previamente separadas pela remoção do tecido interfibrilar e pela ação de produtos químicos.

A pele é constituída, em sua estrutura primária, por cadeias de aminoácidos (glicina e prolina) unidos entre si por ligações peptídicas (-CO-NH-). Essa série de interações entre as cadeias de aminoácidos dá origem a filamentos e fibras de colágeno, que são a proteína essencial da pele animal (GUSTAVSON, 1992). Desse modo, quimicamente, esses materiais podem apresentar caráter hidrofílico, caráter ácido ou básico e sítios específicos que são a base para as reações químicas específicas, tanto com o cromo na etapa de curtimento (Figura 4) que gera o couro *wet blue*, quanto com o corante a ser utilizado na etapa de tintura subseqüente.

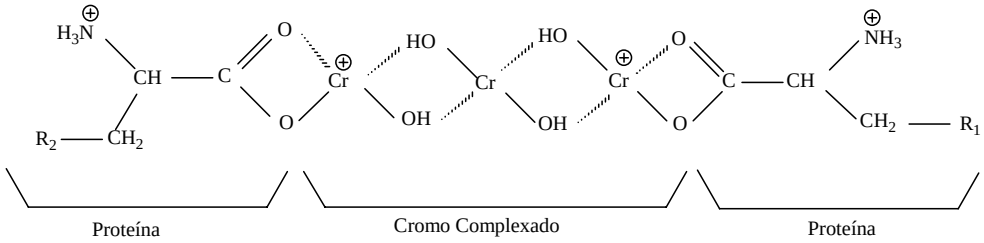


Figura 4: Estrutura química do couro *wet blue* formado pelo tratamento do couro com Cr(III).

São conhecidos três tipos de curtimento: mineral, vegetal e sintético. O curtimento vegetal é o mais antigo e utiliza taninos vegetais. É ainda utilizado nos dias de hoje para a produção de solas, porque confere à pele uma elevada dureza e resistência mecânica.

O curtimento mineral é, hoje em dia, o mais utilizado no setor para a manufatura de produtos como vestuário, luvas, calçados, estofados de automóveis e uma grande variedade de artefatos. O agente de curtimento por excelência é o crômio (especialmente o sulfato básico de crômio – $Cr(OH)SO_4$), embora outros agentes de curtimento mineral também sejam conhecidos (como por exemplo: o alumínio, o zircônio, o titânio e o magnésio), atualmente não se encontra nenhum substituto que consiga produzir uma pele com as mesmas características daquelas curtidas com o Cr(III), tais como, couro mais flexível, resistente à água, à putrefação e ao ataque de microorganismos e enzimas, boa solidez à luz e ao calor, elevada resistência à tração e ao rasgo, couros macios e elásticos (FIGUEIREDO, et al., 2000; ORTEGA, et al., 2005).

No curtimento sintético utilizam-se, como agentes químicos, alguns compostos orgânicos conhecidos como taninos sintéticos (ex: formol, quinona e outros) que podem ser utilizados como complementares na fase de recurtimento, ou ainda como auxiliares do crômio no próprio curtimento (ORTEGA, et al., 2005; FIGUEIREDO, et al., 2000).

Apesar da importância econômica no país, o processamento de couros é gerador de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica e

inorgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao ambiente. Para se ter uma idéia, um curtume opera 2.000 peles por dia, ou seja, cerca de 60.000 Kg, gerando em torno de 1.200 m^3 de efluente, sendo que o residual de óxido de crômio III no banho gira em torno de 80% (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

A toxicidade do crômio depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente, enquanto que o Cr(III) é um nutriente essencial para manter as funções fisiológicas normais, o Cr(VI) é considerado altamente tóxico e carcinogênico. O limite permitido de crômio total em efluentes, de acordo com a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, é de 0,5 mg L^{-1}, já em água potável esse limite diminui para 0,05 mg L^{-1} (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE).

Embora nos efluentes de curtumes predominem os compostos de Cr(III), dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) acredita-se que pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam essas águas. Reações químicas que convertem o Cr(III) a Cr(VI) e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio, embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração.

O controle de crômio (VI) em baixas concentrações em água de rejeito é de importância fundamental, embora o Cr(III), não seja tão nocivo, também pode causar efeitos maléficos quando em altas concentrações (JORDÃO, et al., 1999; FIGUEIREDO, et al., 2000).

O couro, devido a sua composição química, centros positivos – referentes aos grupos amino (- NH_3^+), e negativos – referentes aos carboxilatos (- COO^-), presentes em sua estrutura protéica, é capaz de atrair eletrostaticamente os corantes com carga contrária. A presença de crômio, com seu caráter positivo mesmo após a sua complexação com a rede protéica, Figura 4, também amplia as possibilidades de interações iônicas entre o couro e os centros eletrofílicos dos corantes (DALLAGO, et al., 2005).

Entretanto, o couro como substrato a ser tingido, é muito mais complexo do que as fibras usuais, uma vez que não apresenta espessura ou composição uniforme, dificultando o processo de tintura. De modo geral, o couro possui uma estrutura tridimensional, na qual o corante pode penetrar em diferentes graus de profundidade e em concentrações variáveis, produzindo diversas tonalidades e intensidades de coloração para o mesmo corante.

Por outro lado, os avanços tecnológicos têm-se deparado com corantes poucos eficientes, pouca informação sobre o mecanismo de interação entre couro/corante e métodos

analíticos escassos para acompanhar o grau de pureza dos produtos comerciais disponíveis, concentração nos banhos de tintura e descarte nos efluentes.

A dificuldade é ainda maior se considerarmos que a etapa de tingimento do couro caracteriza-se pelo acoplamento de diversos outros aditivos de composição diversificada, utilizados rotineiramente nas etapas de montagem e fixação do corante ao couro tais como: surfatantes utilizados para que haja uma maior igualização no tingimento do couro; antiespumantes para evitar o transbordamento do banho de corante pela formação de espumas nas máquinas de alta agitação (ex. emulsões de silicone e hidrocarbonetos alifáticos); eletrólitos que colaboram no processo de montagem do corante aumentando a força iônica do meio e diminuindo a quantidade de corante perdido na solução após o tingimento (ex: cloreto de sódio e sulfato de sódio); ajustadores de pH utilizados para levar a solução ao pH necessário para que ocorra a reação couro/corante; normalizadores os quais evitam o tingimento muito rápido das partes mais expostas do couro, fornecendo oportunidade de, com agitação, todas as regiões do couro serem coloridas uniformemente (ex. éteres poliglicólicos, naftaleno sulfonato de sódio, etc) (ALCÂNTRA e DALTIN, 1996; GUARATINE e ZANONI, 2000; LEHMANN, 2004).

Os corantes sintéticos são extensamente usados no tingimento de couro, sendo a maioria corantes azo, entretanto, estima-se que aproximadamente 15% do corante é perdido para o efluente industrial durante a etapa de tingimento do couro, devido a sua não fixação ao couro (TOOR, et al., 2006; VIJAYARAGHAVAN, et al., 2006).

Devido à baixa eficiência das operações, os produtos químicos utilizados nas etapas de curtimento e tingimento do couro geram grandes quantidades de efluentes (30-35 L Kg^{-1} de pele processada) (RODRIGUES, et al., 2008). Esses efluentes contêm, além dos corantes, grandes quantidades de produtos químicos (RAJAMANI, et al., 2004; AHMED, et al., 2004; MOREIRA, 2003; RODRIGUES, et al., 2008) que, se não tratados previamente, podem interferir na penetração dos raios solares sobre a água, modificar o ecossistema, contaminar reservatórios e estações de tratamento de água acarretando graves problemas ambientais e à saúde da população.

1.3.1.1. Remoção de corantes ácidos

O termo “corante ácido” denota um grande grupo de corantes aniônicos com peso molecular relativamente baixo e que contém de 1 a 3 grupos sulfônicos. Eles são compostos monoazo, mas também podem incluir os diazo, nitro, 1-amino-antraquinona e outros grupos

de compostos. O nome corante ácido é derivado do modo de tingimento, uma vez que os corantes são aplicados em solução ácida (ZOLLINGER, 1991), e são largamente utilizados na indústria no tingimento de couros (BUITRÓN, et al., 2004).

Dentre os corantes ácidos, o corante ácido vermelho 151 (Corante ácido 151, Figura 5) é um corante sintético e portador da função azo como cromóforo. Esse corante foi estudado como corante ácido modelo de corantes azo, via oxidação fotoeletrocatalítica para, posteriormente, aplicar-se a metodologia otimizada para a degradação de outros corantes sintéticos do tipo ácido muito utilizados na indústria de curtumes, designados por: vermelho Sellaset e vermelho Drimaren, cujas estruturas químicas são protegidas por patentes, ocorrentes nas águas de rejeito do Curtume Bertin de Lins – SP.

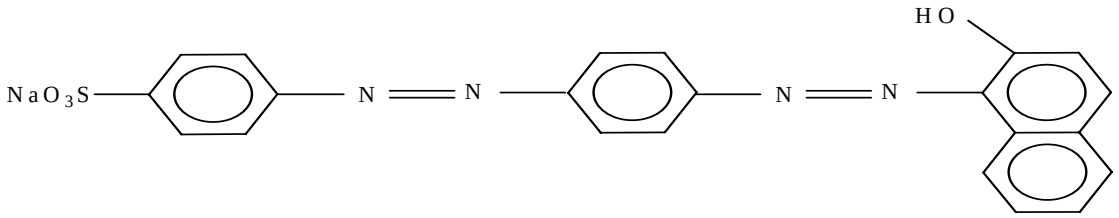


Figura 5: Estrutura do corante ácido vermelho 151.

Buitrón et al. (2004) estudou a degradação aeróbica do corante ácido vermelho 151 pela bactéria, *Coulobacter subvibrioides*, obtendo 99% de remoção da cor e 73% de remoção do carbono orgânico total após 12h de reação. Já Gökçen e Özbelge (2005) estudaram o aumento da biodegradabilidade do corante ácido vermelho 151 através da ozonização contínua de soluções contendo o corante ácido vermelho 151. Esse estudo demonstrou que a ozonização foi capaz de converter, após 3 horas, 99% do corante ácido vermelho 151 em intermediários mais biodegradáveis. Posteriormente, Gökçen e Özbelge (2006) aplicaram o processo combinado de pré-ozonização, seguido por processo de oxidação química e biológica, para a degradação do corante ácido vermelho 151, obtendo 47% de eficiência no processo de tratamento biológico do corante, após a ozonização, sendo esse valor duas vezes maior do que o tratamento biológico sem a ozonização.

Machado et al. (2006) estudaram a biodegradação do corante vermelho Drimaren usando *Traates villosa* e *Pycnoporus sanguineus*, obtendo 85% da remoção da cor do corante, no período de 7 - 10 dias. Entretanto, as desvantagens dos métodos biológicos de tratamento são o longo tempo necessário para a remoção desses materiais do efluente industrial. Ferraz et al. (2007) estudaram a degradação do corante vermelho Drimaren aplicando a técnica de

degradação por Fenton e os resultados indicaram 55% de remoção da coloração, após 30 minutos de degradação. Tristão et al. (2006) estudaram as propriedades fotocatalíticas do eletrodo de CdS/TiO_2, usando luz artificial de UV na degradação do corante vermelho Drimaren, obtendo 85% de remoção do corante.

Espantaléon et al. (2003) estudaram diferentes adsorventes (carbono ativo, bentonite natural, bentonite ativada com ácido sulfúrico e sepiolite) a fim de remover os corantes amarelo Sellaset H, azul Sellaset H e vermelho Sellaset H de soluções aquosas, dentre os adsorventes estudados o que apresentou melhor resposta foi o sepiolite, com 98% de capacidade de adsorção dos corantes estudados.

1.3.1.2. Remoção de surfatantes

Surfatantes são bastante usados no processo de tintura tanto da indústria têxtil quanto dos curtumes. São em geral substâncias solúveis em água, anfifílicas (grego *Amphi* = ambos) possuindo uma região apolar (cadeia hidrofóbica) ligada a uma região polar (grupo hidrofílico), isto é, caracterizam-se por duas regiões na mesma molécula, uma com afinidade pela água e a outra não (MAGRI, 2005).

Quando um surfatante entra em contato com a água, tende a orientar-se na superfície do sistema, onde a parte hidrofílica fica voltada para o interior da solução e a parte hidrofóbica para a superfície (BORSATO, et al., 1999). Como são caracterizados pela sua capacidade de forte adsorção na interface ar-água, provocam uma diminuição da tensão superficial da água. Quanto maior a tendência de se acumular na interface, melhor será o surfatante. Tanto a superfície quanto a interface são conceitos geométricos bidimensionais e aparentes, visto que, entre duas fases em contato não existe separação nítida e brusca, mas sim uma região na qual ocorre transição contínua das propriedades de uma fase às propriedades da outra. Portanto, entre as duas fases existe uma região tridimensional intermediária, denominada interface.

Em solução diluída, os surfatantes encontram-se sob a forma de monômeros atuando como eletrólitos normais. Em solução mais concentrada os monômeros tendem a se agregar, dando início a um processo chamado micelização. Esse fenômeno é muito importante porque as moléculas do surfatante comportam-se de maneira diferente, quando presentes na forma de micelas ou na forma de monômeros livres. Cada micela é composta por um determinado

número de moléculas de surfatantes denominado de número de agregação (N) e podem ser vistas como um reservatório de monômeros de surfatantes.

A concentração de surfatante em que ocorre o processo de micelização é conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC), sendo característica de cada surfatante e dependente da temperatura e da composição da solução aquosa (BORSATO, et al., 1999).

A CMC define mudanças bruscas em muitas propriedades físico-químicas do surfatante (coeficiente de difusão, turbidez, condutância, tensão superficial e espectros de ressonância magnética nuclear), indicando que está se iniciando uma associação extensiva com a formação de agregados maiores. (MAGRI, 2005, BORSATO, et al., 1999).

Uma micela normal é um agregado polar de alta solubilidade e sem muita atividade de superfície, enquanto que os monômeros de surfatante contribuem para o abaixamento da tensão superficial, cujo limite é atingido, quando as micelas começam a se formar no seio da solução.

Em concentração de até dez vezes a CMC, aceita-se que a estrutura das micelas de surfatantes seja formada de agregados aproximadamente esféricos, com os grupos polares na superfície e as cadeias hidrocarbônicas formando um núcleo. A formação destas micelas está associada à eliminação de contato desfavorável entre grupos hidrofóbicos e a água. A Figura 6 é uma representação esquemática de uma micela do surfatante em meio aquoso, após atingir a CMC (BORSATO, et a.l, 1999).

Os surfatantes são freqüentemente empregados em meio de tintura de tecidos ou couro pela propriedade de modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica. Na grande maioria são dependentes da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo, forma e carga da micela (MANIASSO, 2001).

Dentro desse contexto, o surfatante residual, juntamente com corantes, crômio (VI) e outros aditivos podem ser lançados em efluentes aquáticos que, quando não convenientemente tratados, podem interferir na penetração dos raios solares sobre a água, modificando o ecossistema, ou até mesmo contaminando reservatórios e estações de tratamento de água, acarretando problemas à saúde da população.

Além disso, diferentes classes de surfatantes mostram toxicidade diferenciada no meio ambiente, as quais dependem das estruturas e pesos moleculares. De acordo com a literatura (SCHRANK, 2007), surfatantes aniônicos e não iônicos são os tipos com maior toxicidade para vários organismos aquáticos e são limitados a concentrações inferiores a 0,0025 mg L^{-1}.

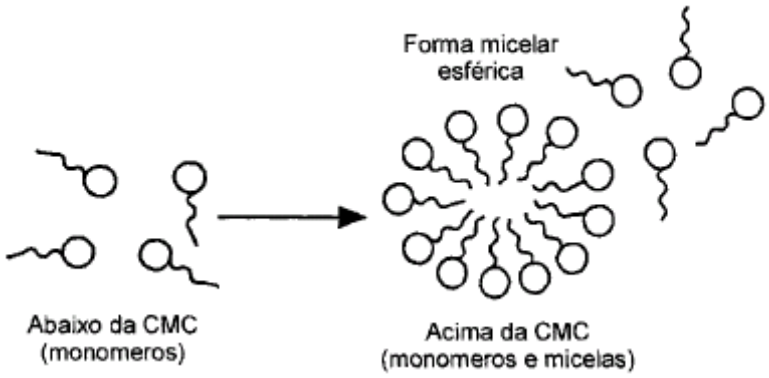


Figura 6: Representação esquemática de uma micela formada por surfatante em meio aquoso após atingir a concentração micelar crítica (MANIASSO, 2001).

A degradação de surfatantes em efluentes industriais tem sido investigada por diversos pesquisadores. Os trabalhos encontrados na literatura (HIDAKA, et al., 2001; HORIKOSHI, et al., 2002; HORVÁTH, et al., 2005; ZHANG, et al., 2003; ZHANG, et al., 2004; HIDAKA, et al., 1995a; HIDAKA, et al., 1995b; DAI, et al., 1999; LIN, et al., 1999; OYAMA, et al., 2004; SÁNCHEZ, et al., 2005; ARSLAN-ALATON e ERDINC 2006; ZHANG, et al., 2006; ÖNDER, et al., 2007) para a degradação de surfatantes baseiam-se no estudo de fotodegradação heterogênea e homogênea, ozonização, métodos de biodegradação e degradação fotoeletroquímica.

Vários estudos envolvendo fotodegradação com catálise heterogênea têm utilizado fotocatalisadores de TiO_2, com resultados que indicam a eficiência de degradação de até 90% (HORIKOSHI, et al., 2002; HORVÁTH, et al., 2005; ZHANG, et al., 2003; ZHANG, et al., 2004; HIDAKA, et al., 1995a; DAI, et al., 1999; OYAMA, et al., 2004; SÁNCHEZ, et al., 2005, ZHANG, et al., 2006). A aplicação da fotocatálise homogênea com o emprego do reagente de Fenton apresenta uma remoção de 95% do surfatante aniônico alquil benzono sulfato de sódio, em 50 min de tratamento (LIN, et al., 1999).

A técnica de coagulação eletroquímica, através do processo de eletrólise, embora recente, também tem sido utilizada e apresenta ótimos resultados, chegando a 98% de remoção do surfatante (ÖNDER; et al., 2007).

Os processos de biodegradação de surfatantes não iônicos geralmente fazem uso de sistemas mediados enzimaticamente ou por fungos e, em alguns casos, são utilizados como sistemas primários devido à natureza xenobiótica dos surfatantes, uma vez que estudos prévios têm demonstrado que a sua biodegradação pode ser menor do que 20% (ARSLAN-ALATON e ERDINC, 2006). Dessa forma a biodegradação tem sido estudada acoplada a outros tratamentos, como tratamento fotoquímico com peróxido de hidrogênio (ARSLAN-

ALATON e ERDINC, 2006), obtendo 74% de remoção e com ozonização (ARSLAN-ALATON e ALATON, 2007), chegando a 50% de remoção do surfatante.

O estudo da degradação fotoeletroquímica do surfatante aniônico dodecilbenzenosulfato de sódio foi feito por Hidaka et al. (2001), utilizando eletrodos de filmes finos de TiO_2/SnO_2 sobre vidros de ITO, obtendo 89% de remoção do surfatante, após 4 horas de fotoeletrodegradação.

1.3.1.3. Remoção de Cr(VI)

Os trabalhos encontrados na literatura para a remoção de Cr(VI) baseiam-se no estudo de processos de adsorção, fotocatálise heterogênea e métodos de biorremoção (BARD, et al., 1980; BAIZER, et al., 1983; IBANEZ, et al., 2002; CHO, et al., 2004; DAS, et al., 2005; HORVÁTH, et al., 2005; MOHAPATRA, et al., 2005; BARAL, et al., 2006; GKIKA, et al., 2006; NATALE, et al., 2006; XU, et al., 2006; KIRAN, et al., 2007; PAPADAM, et al., 2007; SRIVASTAVA, et al., 2007; TROUPIS, et al., 2007).

Natale et al. (2006) estudaram a remoção de Cr(VI) da solução aquosa por adsorção em carbono ativado, obtendo 30% de remoção de Cr(VI). Entretanto, 98% de remoção de Cr(VI) da solução aquosa foi obtida usando bauxita como material adsorvente (Baral et al., 2006).

A redução de Cr(VI) a (III) ocorre normalmente em potencial bastante negativo ao redor de -1,3 V, sendo sua redução bastante difundida na literatura (IBANEZ, et al., 2002). No entanto, diversos métodos eletroquímicos (IBANEZ, et al., 2002) têm sido descritos na literatura para redução de Cr(VI) a Cr(III) ou Cr^o (BARD, et al., 1980; BAIZER, et al., 1983).

Nos estudos de fotorredução do Cr(VI) com catálise heterogênea, os autores têm utilizado fotocatalisadores de TiO_2, obtendo-se até 80% de redução do Cr(VI), após 3 horas de tratamento (CHO, et al., 2004; XU, et al., 2004; DAS, et al., 2005; HORVÁTH, et al., 2005; MOHAPATRA, et al., 2005; GKIKA, et al., 2006; TROUPIS et al., 2007). A aplicação da técnica de fotocatálise para a remoção do corante orange 20 e a redução de Cr(VI) foram estudadas por Papadam et al. (2007), resultando na redução de 52% do Cr(VI) e remoção, simultânea, de até 36% do corante, após 240 min de fotocatálise.

Estudos de biorremoção do crômio (VI) têm sido realizados utilizando-se cianobactérias (KIRAN, et al., 2007); os autores apontam até 82% de remoção. Srivastava et al. (2007) utilizaram fungo e bactéria para a remoção do Cr(VI), obtendo-se 90% e 65%,

respectivamente e Polti et al. (2007) estudaram a remoção de Cr(VI) pela bactéria *Actinomycete strains,* obtendo 40% de remoção do crômio hexavalente.

Entretanto não há indicativos, na literatura, sobre trabalhos envolvendo a redução do Cr(VI), utilizando-se eletrodos nanoporosos de Ti/TiO_2. Assim, seria relevante estudar este problema aplicado ao tratamento de águas provenientes de curtumes. Estudos sobre a aplicação da técnica de fotoeletrocatálise poderiam contribuir para o desenvolvimento de tecnologia mais simples para a remoção de corantes e surfatantes em águas de rejeitos, através da degradação total, da transformação parcial do poluente pelo simples processo de transferência eletrônica, ou ainda por métodos indiretos pela geração do radical hidroxila na superfície do semicondutor, simultaneamente com a redução de Cr(VI) a Cr(III), pelos elétrons, no cátodo de rede de platina.

Deste modo, investigou-se a possibilidade de utilizar os elétrons removidos do ânodo para o cátodo, durante o processo fotoeletrocatalítico, para promover a eliminação do crômio hexavalante, através da sua redução sobre cátodo de rede de platina, testando-se a eficiência do método fotoeletroquímico para oxidação do composto orgânico e inorgânico simultaneamente.

1.3.2. Tratamento para a remoção de corantes dispersos da indústria têxtil

Dentre as várias classes de corantes sintéticos utilizados na indústria têxtil, os corantes dispersos merecem atenção. São compostos aromáticos não iônicos, que, em sua maioria, contêm grupos azo como cromóforos e são pouco solúveis em água e altamente utilizados na tintura de fibras sintéticas, tais como poliéster, triacetato de celulose e poliamidas.

A adição de agentes surfatantes durante a etapa de tingimento, sob alta temperatura, (80ºC), é uma das responsáveis pelo transporte do corante à fibra hidrofóbica (GOLOB e TUSEK, 1999; COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001), cuja etapa tem mudado a concepção desses corantes como prováveis poluentes de águas superficiais (OLIVEIRA, et al., 2006).

Esses corantes formam sistemas de micelas estáveis nessas soluções, que são facilmente transportadas em meio aquoso, contribuindo para sua presença em águas superficiais, para sua acumulação em sedimentos, solos e conseqüente contaminação da água para beber, oriunda de estações de tratamento de água (OLIVEIRA, el al., 2006). A preocupação com rejeitos contendo essa classe de corantes tem crescido, nos anos mais

recentes, devido a suas comprovadas propriedades mutagênicas (KIM e ANDERSON, 1994; CANDAL, et al., 1998; CANDAL, et al., 1999; CANDAL, et al., 2000; CHU e MA, 2000, MINERO, et al., 2000; ZANONI, et al., 2003; CARNEIRO, et al., 2004; SELCUK, et al., 2004; OSUGI, et al., 2005; UMBUZEIRO et al.; 2005; OSUGI et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2007; LIMA et al., 2007; TSUBOY, et al., 2007).

Zhao e Hardin (2007) estudaram a biodegradação do corante disperso Laranja 3 pelo fungo *Pleurotus ostreatus*, obtendo 50% da remoção do corante, em 5 dias de tratamento. Kolekar et al. (2008) estudaram a descoloração e a degradação do corante azul disperso 79 pela bactéria *Bacillus fusiformis*, obtendo 92% de descoloração do corante, após 36h de análise.

Yang e McGarrahan (2005) estudaram a descoloração de corantes dispersos por coagulação eletroquímica, utilizando alumínio e ferro, produzidos eletroquimicamente no reator por dissolução anódica, obtendo 98% de remoção da coloração, em termos de absorbância. Allegre et al. (2004) estudaram o uso do processo de coagulação-floculação-decantação para o tratamento de efluentes contendo corante, obtendo 60% de descoloração. Entretanto, apesar da alta porcentagem de remoção do corante, usando o método biológico convencional e os métodos físico-químicos, esses métodos têm sido inadequados para sua remoção (GREEN e SOKOL, 1985; ARSLAN, 2001; BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; ZHAO, et al., 2007), devido à geração de lodos, gerando um alto custo de tratamento desses lodos (LIN e LIU, 1994; SOLOZHENKO, et al., 1995; LIN e PENG, 1996), além do elevado tempo de reação necessária para a degradação do corante, utilizando-se os processos de biodegradação.

Métodos de descoloração de corantes dispersos baseados em processos fotoquímicos têm alcançado apenas 55% de eficiência (ALATON, 2004). Melhores resultados para descoloração são descritos para processos usando eletroquímica, hipoclorito e reagente de Fenton (SZPYRKOWICZ, et al., 2001; XU, et al., 2004), no entanto, a mineralização final desses corantes é muita baixa, em torno de 35% (XU, et al., 2004).

Devido a essas implicações ambientais, há a necessidade do estudo de um método mais eficiente para a remoção desses corantes; desse modo, testou-se a aplicação do método de fotoeletrocatálise para dois efluentes e seus respectivos corantes dispersos usados no banho de tingimento, usando-se eletrodos de filme fino de Ti/TiO_2 sob irradiação de luz UV e potencial de + 1,0 V.

1.3.3. Tratamento para a remoção de bromato da água potável para abastecimento

A etapa de desinfecção no processo de tratamento de água é, sem dúvida, a mais importante, quando se trata de água destinada ao consumo humano.

Os agentes de desinfecção mais utilizados para o tratamento da água para abastecimento público são o cloro e o ozônio (GONÇALVES, et al., 2004).

O cloro é utilizado na forma de ácido hipocloroso (HOCl) e é capaz de "proteger" a água da contaminação no seu percurso entre a estação de tratamento de purificação, através da rede de distribuição, até as torneiras das casas, sendo capaz de eliminar quase todas as bactérias como *Legionella*, *E-coli*, *Salmonela*, além de impedir o crescimento de algas na canalização de distribuição; entretanto, o cloro não é capaz de eliminar os parasitas *Giárdia* e *Cryptosporidium* (BELLUATI, et al., 2007).

Íons brometo coexistem naturalmente com cloro em águas salinas e podem sofrer oxidação a bromato em processos de tratamento de água em que se utilizam as soluções de hipoclorito para a desinfecção da água, reação 1, e o nível de bromato pode variar para cada processo de tratamento de água à base de cloreto (WEINBERG, et al., 2003):

$$Br^- + 3OCl^- \rightarrow BrO_3^- + 3\,Cl^- \qquad (1)$$

O cloro gasoso tem sido usado também nas estações de tratamento de esgoto sanitário para a eliminação dos maus odores causados pelo gás sulfídrico. Os maus odores formados pelo gás sulfídrico desprendido afetam toda a região em torno de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), gerando constantes reclamações da população que reside nessa região, além de ser potencialmente perigoso para os operadores das estações de tratamento de esgoto devido à sua grande toxicidade.

O ozônio tem sido um método alternativo de desinfecção de água, sendo capaz de inativar microorganismos patológicos, tais como o protozoário *Cryptosporidium parvum oocysts*, contra o qual os processos convencionais de tratamento (cloro ou dióxido de cloro) falham. Ozônio e seus respectivos produtos primários, tais como o radical hidroxila (•OH), são agentes fortemente oxidantes (WERT, et al., 2007). Entretanto, tanto a ozonização quanto a cloração podem levar à formação de subprodutos potencialmente perigosos, alguns dos quais cancerígenos, incluindo íons bromato (BrO_3^-), aldeídos e peróxidos (GONÇALVES, et al., 2004).

O íon bromato pode ser formado diretamente em água para consumo humano, via oxidação com ozônio ou ácido hipocloroso, a partir de íons brometo (presentes de maneira

natural nas águas a serem tratadas), para hipobromito e indiretamente via radical livre (reações 2 e 3), respectivamente.

$$O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + BrO^- \qquad (2)$$

$$2\ O_3 + BrO^- \rightarrow 2\ O_2 + BrO_3^- \qquad (3)$$

A concentração de bromato em água potável, durante os processos de ozonização, varia de 0,4 a 60 μg L^{-1} (BUTLER, et al., 2005), em águas cloradas as concentrações são menores, em torno de 15 μg L^{-1}. A Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos listam o bromato como uma substância potencialmente carcinogênica e estabelecem que a concentração máxima de bromato permitida para água de consumo humano é de 10 μg L^{-1}.

O bromato é altamente solúvel, estável em água e difícil de ser removido, usando-se as tecnologias convencionais de tratamento de água. Isto tem levado à investigação de novos métodos de remoção de bromato, tais como, redução biológica de bromato, tratamentos químicos, processos de remoção com carbono ativado e com carbono biologicamente ativado, processo de fotólise e de fotocatálise.

O mecanismo biológico para a redução de bromato é pobremente compreendido e há poucas pesquisas nessa área. Os tratamentos físicos, usando-se nanofiltração, podem remover 75 - 100% de bromato, entretanto o custo é extremamente alto (BUTLER, et al., 2005).

Coagulantes, incluindo alumina e cloreto férrico, foram avaliados por possuírem propriedades de adsorção, mas a remoção de bromato foi somente de 5% e 20%, respectivamente, concluindo-se que agentes coagulantes não são eficientes na redução da concentração de bromato em águas naturais (BUTLER, et al., 2005).

O carvão granular ativo (CAG) ou em pó (CAP) tem uma grande área de adsorção e pode ser obtido de algum material carbonáceo (por exemplo: madeira, carvão, casca de coco), por carbonização. O estudo da remoção de bromato para concentrações acima de 300 μg L^{-1} mostrou 100% de redução no CAG, mas o processo de redução é muito longo, levando ao menos 32 h (BUTLER, et al., 2005).

Asami et al. (1999) estudaram a remoção de bromato da solução aquosa através da passagem da solução em uma coluna contendo carbono granular ativo/carbono biologicamente ativo, e verificaram que, após 6 h, foi possível remover 70% da concentração de bromato da solução inicial. Kirisits et al. (2000) estudaram também a remoção de bromato de soluções aquosas utilizando-se o carbono granular ativo pré-tratado com ácido clorídrico,

obtendo 60% de remoção de bromato, em 6 h de análise. No ano de 2001, Kirisits et al., estudaram a remoção de bromato em água, usando filtros de carbono biologicamente ativo, observando que somente 40% de bromato pôde ser reduzido a brometo em 50 min de análise, concluindo que diversos fatores afetam na redução de íons brometo, tais como: pH da água, tipo de fonte de água, a quantidade de oxigênio dissolvido na água, concentrações de íons sulfato e nitrato.

Butler et al. (2006) estudaram a redução biológica de bromato a brometo de água de rio, utilizando-se uma biomassa aclimatizada em um bioreator de filme-fixo, com temperatura ambiente e adição de uma mistura de glucose/NH_4Cl como fonte de nutrientes, obtendo uma redução de 50 - 90% de bromato, após um tempo de retenção de 20 - 40 h.

Peldszus et al. (2004) investigaram a remoção de bromato da água potável através da irradiação de luz UV, obtendo uma a remoção de 19% de bromato da água potável.

Mills et al. (1999) estudaram a destruição fotocatalítica de íons bromato a brometo, usando eletrodo de dióxido de titânio platinizado, Pt/TiO_2, obtendo 90% de remoção de bromato, em 250 min de fotocatálise.

Desse modo, tem-se enfatizado a necessidade de se considerar métodos alternativos de desinfecção, como é o caso da fotoeletrocatálise. A novidade nessa área é a descoberta de tratamentos fotoeletrocatalíticos, usando-se irradiação UV, a qual, trabalhando com a irradiação do eletrodo de titânio recoberto com nanopartículas de um filme fino de TiO_2 e aplicação de um potencial, tem demonstrado resultados bastante satisfatórios (KIM e ANDERSON, 1994; CANDAL, et al., 1998; CANDAL, et al., 1999; CANDAL, et al., 2000; MINERO, et al., 2000; ZANONI, et al., 2003; CARNEIRO, et al., 2004; SELCUK, et al., 2004; ZANONI, et al., 2004; BUTLER, et al., 2005; OSUGI, et al., 2005; OSUGI, et al., 2006, MACEDO, et al., 2007, RODRIGUES, et al., 2008).

Dentro desse contexto, seria interessante estudar a possibilidade de uso da técnica de fotoeletrocatálise para promover a fotorredução de bromato a brometo. Pesquisas têm sido realizadas utilizando-se a irradiação do semiconductor de Ti/TiO_2 sob potencial positivo o que o leva a funcionar como um fotoânodo. Entretanto, nesta parte do trabalho aplicou-se um potencial mais negativo que o potencial de *flatband* com irradiação do semicondutor de Ti/TiO_2 com luz UV, visando investigar a possibilidade do Ti/TiO_2 funcionar como fotocátodo.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram investigar a aplicação da técnica de fotoeletrocatálise na oxidação de corantes ácidos (vermelho 151, vermelho Drimaren e vermelho Sellaset), corantes dispersos (laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil), surfatante Tamol® e redução de Cr(VI) e bromato sobre eletrodos de filmes finos de Ti/TiO_2. Para atingir esse fim, adotou-se a seguinte estratégia:

- Investigar a oxidação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151, como modelo de corante de curtume, monitorando-se sua degradação na presença de Tamol®, visando otimizar as melhores condições experimentais para a máxima eficiência da técnica.

- Investigar a aplicação da técnica de fotoeletrocatálise para a redução de Cr(VI) / Cr(III) em soluções contendo: corante ácido vermelho 151 e o surfatante Tamol®.

- Aplicar as condições otimizadas de fotoeletrocatálise para avaliar a eficiência da oxidação de mais dois corantes ácidos, largamente usados em curtumes, os corantes: Vermelho Drimaren e Vermelho Sellaset.

- Investigar a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica na degradação dos corantes dispersos laranja, rubi e vermelho dispersil, bem como sua remoção em efluentes gerados pela Indústria têxtil.

- Investigar a redução de íons bromato a íons brometo, com o intuito de desenvolver novas metodologias para a remoção de bromato em meio aquoso.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

3.1.1 Instrumentação

As medidas de pH de todas as soluções foram realizadas em um pHmetro da marca Corning, modelo 455, equipado com um eletrodo de vidro combinado, após prévia calibração com padrões adequados.

As medidas de voltametria cíclica e de onda quadrada foram realizadas em uma célula de vidro de um compartimento; esta célula tem capacidade para 20 mL e possui uma tampa de Teflon® com orifícios utilizados para a introdução dos eletrodos e também com entradas para gases. As leituras foram efetuadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30, interfaciado a um microcomputador e acoplado a um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}), como contra–eletrodo a platina e como eletrodo de trabalho o carbono vítreo (área geométrica de 3 mm^2). O eletrodo de carbono vítreo foi polido antes de cada medida voltamétrica com alumina 0,3 μm e lavado com água desmineralizada.

3.1.2. Procedimento e Soluções

A solução tampão utilizada foi Britton – Robinson (B – R), que consiste em uma mistura de $4{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1} de ácidos (ácido ortofosfórico, ácido acético e ácido bórico) e hidróxido de sódio 1,0 mol L^{-1}. Água deionizada no sistema milli-Q (Sistema de purificação de água Milipore – MILLI-Q plus) foi utilizada no preparo de todas as soluções.

Soluções-estoque do corante ácido vermelho 151 (Sigma-Aldrich) na concentração de $1x10^{-2}$ mol L^{-1}, foram preparadas pela dissolução direta do corante em água desmineralizada.

As soluções de trabalho foram preparadas pela transferência de alíquotas da solução-estoque do analito para um volume final apropriado na célula eletroquímica. A própria solução tampão foi utilizada como eletrólito suporte. Previamente às medidas eletroquímicas, todas as soluções foram submetidas à desoxigenação através do borbulhamento de gás nitrogênio durante dez minutos.

3.2. FOTOELETROCATÁLISE

3.2.1. Preparo dos fotoeletrodos de filmes finos de TiO_2 suportados sobre titânio pelo método sol-gel

A preparação dos fotoeletrodos seguiu procedimento previamente descrito na literatura (CANDAL et al., 1998; KIM e ANDERSON, 1994; CANDAL et al., 1999).

Placas de titânio foram recobertas com filmes de dióxido de titânio a partir de uma suspensão depositada por dip-coating, utilizando-se suspensão aquosa dialisada do óxido. Tais suspensões foram preparadas pelo processo sol-gel, utilizando-se tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) que foi adicionado a uma solução de ácido nítrico em água deionizada (Milli-Q) de tal modo que a razão molar seguiu a seguinte relação: $Ti:H^+:H_2O$ – 1:0,5:200. O precipitado obtido foi agitado continuamente até completa peptização, para obtenção de uma suspensão estável e, então, dializado em água deionizada, pH em torno de 3,5, utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500MW).

Para a confecção dos fotoeletrodos, foram utilizadas chapas de titânio metálico (Goodfellow Cambridge) de 0,5 mm de espessura, sendo que o formato e tamanho foram determinados pela geometria da célula a ser utilizada. Inicialmente os eletrodos foram lavados com detergente e depois acetona, em banho de ultra-som, durante 5 horas e, então, lavados com água deionizada, secados em estufa e calcinados a 350°C por três horas. O filme fino foi depositado, imergindo-se o substrato na suspensão do semicondutor e retirando-o a uma velocidade constante, controlada mecanicamente por uma polia. Depois de seco a 100° C, o eletrodo foi calcinado a 350°C por três horas, completando um ciclo. Quatro ciclos adicionais foram completados e o eletrodo estava pronto para ser usado.

3.2.2. Células Eletroquímicas

3.2.2.1. Célula de um compartimento

Os experimentos de fotoeletrocatálise para a oxidação dos corantes ácidos, do surfatante Tamol®, dos corantes dispersos, do efluente industrial, bem como, para a redução de Cr(VI) a Cr(III) foram realizados em um reator com capacidade para 250 mL. O reator foi formado por um arranjo de 3 eletrodos em célula de um único compartimento, cujo eletrodo de trabalho consiste no eletrodo de Ti/TiO_2 o qual foi posicionado a uma distância de 2 cm de

um bulbo de quartzo, contendo a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, como mostra a Figura 7. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) de junção dupla imerso em um capilar de Luggin, como contra-eletrodo um eletrodo de rede de platina e um borbulhador de ar completaram este reator. O sistema foi refrigerado por banho termostatizado pela circulação externa de água.

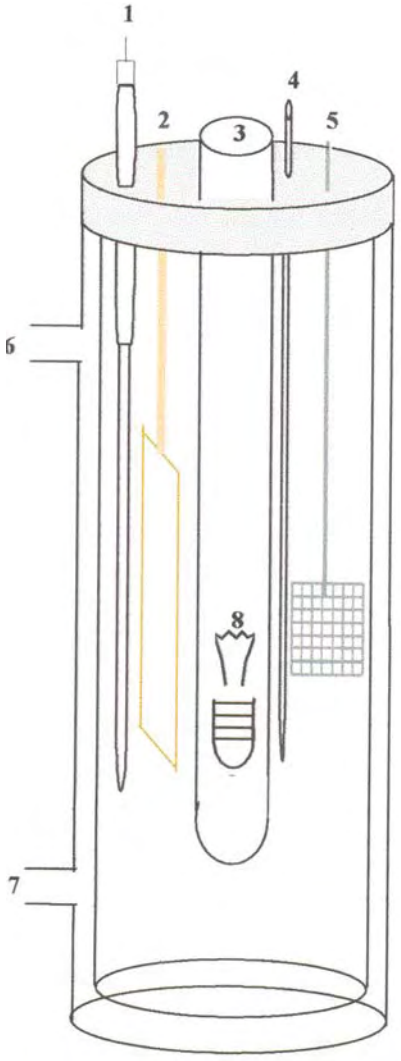


Figura 7: Esquema de reator fotoeletroquímico de um compartimento. (1) eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl) inserido em um capilar de Luggin; (2) eletrodo de Ti/TiO_2 (eletrodo de trabalho); (3) tubo de quartzo; (4) borbulhador de ar (5) eletrodo auxiliar de rede de platina; (6) entrada de água; (7) saída de água; (8) lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

3.2.2.2. Célula de dois compartimentos

Os experimentos de fotoeletrocatálise para a redução de bromato foram realizados em um reator com capacidade para total de 200 mL desenvolvido no Water Science and Engineering Laboratory do professor Marc A. Anderson da University of Wisconsin - Madison.

O reator foi formado por um bloco retangular de Teflon medindo 13 cm de altura, 5,2 cm de largura e 10,4 cm de comprimento, um orifício de diâmetro de 3,5 cm foi cortado em um dos lados da célula acoplando-se uma janela circular de quartzo na qual a luz foi introduzida para a irradiação do fotocátodo.

Na célula de Teflon, Figura 8, os eletrodos de trabalho e referência foram alocados no mesmo compartimento catódico e no compartimento anódico o eletrodo auxiliar, sendo cada compartimento separado por uma membrana de Nafion 117. No compartimento catódico o eletrodo de trabalho, Ti/TiO_2 foi irradiado por uma luz através de uma janela circular de quartzo. O fotocátodo foi irradiado por uma lâmpada de Xe-Hg de 450 W (Oriel, modelo 6262) através de um monocromador. A intensidade da luz incidente no eletrodo de trabalho sobre área fotoativa de 1,1 W cm^{-2}, foi medida através de um radiômetro de faixa espectral de 250 – 400 nm (International Light Inc, IL 1400A). Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS), inserido em um capilar de Luggin, e como eletrodo auxiliar uma rede de platina. A solução de ambos os compartimentos foram mantidas agitadas durante todo o experimento utilizando-se um agitador magnético.

Para prevenir o aquecimento do eletrólito, a irradiação infravermelha foi absorvida por um filtro de água.

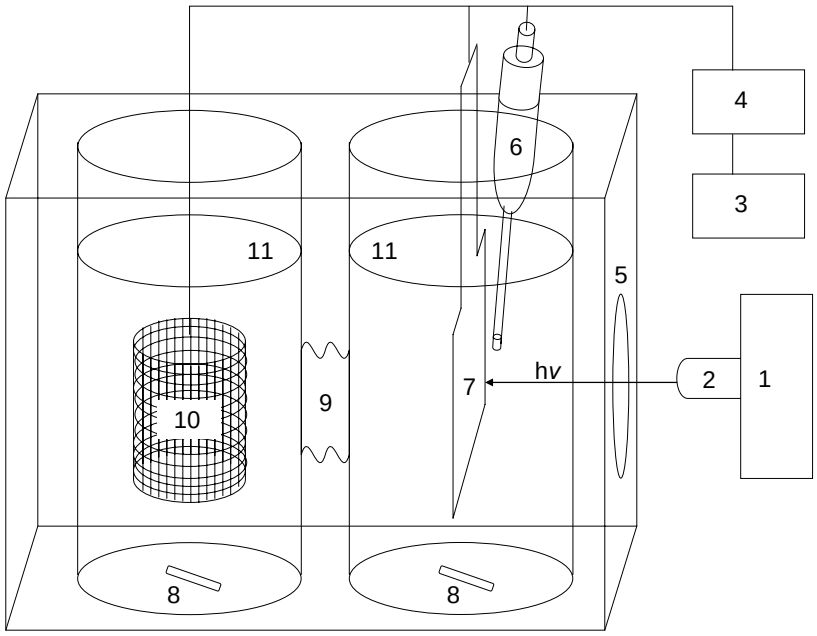


Figura 8: Reator fotoeletroquímico de dois compartimento. (1) Fonte de luz; (2) Filtro Infra-vermelho; (3) Computador; (4) Potenciostato; (5) janela de quartzo; (6) Eletrodo de calomelano saturado; (7) Eletrodo de Ti/TiO_2 (eletrodo de trabalho); (8) barra magnética; (9) Membrana de Náfion 117; (10) Eletrodo auxiliar de rede de platina; (11) Topo da solução eletrolítica.

3.2.3. Instrumentação

Um potenciostato/Galvanostato da marca EGeG Instruments (Princeton Appied Research) modelo 283 foi utilizado nas medidas de fotoeletrocatálise, com exceção dos ensaios de brometo que foram realizadas em um potenciostato/Galvanostato da marca EG&G Instruments (Princeton Appied Research).

As medidas de pH de todas as soluções foram realizadas em um pHmetro da marca Corning, modelo 455, equipado com um eletrodo de vidro combinado, após prévia calibração com padrões adequados, com exceção das medidas de pH das soluções de brometo que foram realizadas em um pHmetro da marca Thermo Scientific Orion 3 star, equipado com um eletrodo de vidro combinado, após prévia calibração com padrões adequados.

A mineralização da matéria orgânica na solução durante a fotoeletrocatálise foi monitorada por análises de carbono orgânico total (COT) em um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-V_{CPN}. As amostras dos corantes antes e após fotoletrocatálise foram filtradas em filtros Millex de 0,45 μm antes de serem injetadas no Analisador de Carbono Orgânico Total.

As amostras foram analisadas imediatamente após a retirada de alíquotas (4,0 – 5,0 mL) durante a fotoeletrocatálise. Amostras iniciais, ou seja, antes da fotoeletrocatálise (controle), foram também analisadas.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível de arranjo de diodo da Hewlett Packard modelo 8453 interfaciado em um programa UV-visible Chemstation Software da Hewlett Packard modelo HP-845X. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

A quantificação de crômio (VI) foi feita utilizando-se o método colorimétrico da difenilcarbazida (CLESCERI *et al.*, 1989). O método em questão fundamenta-se na reação entre o Cr(VI) e a difenilcarbazida em meio ácido, formando-se um produto de cor vermelho violeta, com absorção máxima em 540 nm e intensidade de cor proporcional ao teor de cromio (VI) na solução da amostra.

A análise da demanda química de oxigênio foi realizada pelo método de refluxo do dicromato – Método de refluxo com dicromato (Standard Methods 5220B) (CLESCERI, et al., 1989). Trata-se de uma reação de oxidação da matéria orgânica e inorgânica da amostra por uma quantidade conhecida de dicromato de potássio em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata) e sulfato de mercúrio como inibidor de cloretos. É usado o dicromato de potássio devido a sua forte capacidade oxidante,

facilidade de manipulação e aplicabilidade, além de ser um padrão primário. A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, é necessária para tornar possível a oxidação de compostos alifáticos de cadeia reta. Após a oxidação da matéria orgânica presente, o excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal. A quantidade de matéria orgânica oxidada é medida como equivalente de oxigênio, proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumido.

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro Crison, modelo GLP 32. A condutância específica, ou condutividade, é determinada diretamente através do condutivímetro, que fornece o inverso da resistência da corrente alternada oferecida por um cubo de 1 centímetro de aresta.

As análises cromatográficas do corante ácido vermelho 151 bem como dos corantes dispersos e do efluente industrial foram realizadas utilizando-se o cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) SHIMADZU modelo 10AVP equipado com detector de arranjo de diodos. Uma coluna Gemini (Phenomenex) C–18, 5 μm (250 x 4,6 mm) foi utilizada e as melhores condições escolhidas para a realização das análises cromatográficas otimizadas dos padrões e das alíquotas das amostras fotoeletrocatalisadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições cromatográficas otimizadas selecionadas para a análise dos corantes e de efluentes.

Coluna	C – 18
Detector	Arranjo de diodos
Razão de fluxo do eluente	1,0 $mL.min^{-1}$
Volume de injeção	20 μL
Eluente (Fase móvel) Corante ácido Corante disperso e efluente	 50%Acetonitrila / 50% tampão fosfato 80%Acetonitrila / 20% água
Temperatura	40 ºC

As concentrações de BrO_3^- e Br^- foram medidas usando um cromatógrafo iônico (IC) Dionex com uma pré-coluna Ion Pac AG9-HC (4 x 50 mm), e uma coluna analítica aniônica Ion Pac AS9-HC (4 x 250 mm) conectada a um detector de condutividade ED 50. Um

autosampler AS 40 e uma bomba GP 50 também foram utilizados, com um volume de injeção de 200 μL. A fase móvel do eluente foi $9x10^{-3}$ mol L^{-1} de Na_2CO_3.

3.2.4. Procedimento e Soluções

Solução de sulfato de sódio (Synth) na concentração de 0,1 mol L^{-1} foi preparado com água desmineralizada.

Soluções-estoque do corante ácido vermelho 151 na concentração de 0,3% (m/v), foram preparadas pela dissolução direta do corante em água desmineralizada (Milli-Q).

Solução-estoque do surfatante Tamol®, na concentração de 3,0% (m/v) foi preparada pela dissolução direta do surfatante em água desmineralizada (Milli-Q) e após diluída para a concentração de 0,009% (m/v).

Soluções-estoque individuais dos corantes vermelho Drimaren e Sellaset na concentração de 0,3% (m/v), foram preparadas pela dissolução direta dos corantes em água desmineralizada (Milli-Q) e após diluída para a concentração de 0,003% (m/v).

Solução-estoque de dicromato de potássio, na concentração de $4,8x10^{-3}$ mol L^{-1} foi preparada pela dissolução direta do dicromato de potássio em água desmineralizada (Milli-Q) e após diluída nas devidas concentrações.

Soluções-estoque dos corantes laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil, na concentração (m/v) de 0,77%; 0,36% e 0,46%, respectivamente, foram preparadas pela dissolução direta do corante em água desmineralizada, esses corantes foram cedidos pela Malhas Vêneto Ltda.

Nos experimentos de fotoeletrocatálise a potencial controlado para o estudo da oxidação dos corantes ácidos e do surfatante Tamol®, bem como para a redução do crômio (VI), utilizou-se 230 mL de soluções individuais dos corantes: ácido vermelho 151; vermelho Drimaren e vermelho Sellaset na concentração de 0,003% (m/v), na presença de 0,009% (m/v) de Tamol® e de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob contínuo borbulhamento de ar comprimido. Alíquotas das soluções dos corantes foram removidas do reator de tempo em tempo e submetidas à análise espectrofotométricas na região de 190 – 800 nm, análise de COT e análise colorimétrica da difenilcarbazida (CLESCERI *et al.*, 1989).

Nos experimentos de fotoeletrocatálise a potencial controlado, utilizaram-se 230 mL de solução dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil nas concentrações (m/v) de 0,0077%; 0,0036% e 0,0046%, respectivamente, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob contínuo

borbulhamento de ar comprimido. Alíquotas das soluções dos corantes foram removidas do reator em intervalos de tempo controlado e submetidas à análise espectrofotométricas na região de 200 – 800 nm, análise de COT e análise cromatográfica.

As soluções dos efluentes, denominados como efluentes Marron e Branco, foram oxidadas diretamente no sistema fotoeletrocatalítico a partir do efluente bruto, sem prévia diluição. Ao volume de 230 mL do efluente, foi adicionado sulfato de sódio na concentração de 0,1 mol L^{-1} que foi utilizada como eletrólito-suporte. Durante toda a análise foi borbulhado ar comprimido. Alíquotas das soluções dos efluentes foram removidas do reator em intervalos de tempo controlado e submetidas às análises de espectroscopia na região de 200 a 800 nm, análise de COT, análise cromatográfica, condutividade e DQO.

Solução-estoque do bromato de sódio na concentração de 100 mg L^{-1} foram preparadas pela dissolução direta do bromato de sódio em água desmineralizada (Milli-Q) e após diluída para a concentração de 0,25 mg L^{-1}.

Alíquotas da solução de bromato foram removidas do reator de tempo em tempo e submetidas à análise de cromatografia iônica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aplicações da técnica de fotoeletrocatálise na degradação de corantes ácidos

4.1.1. Efeito do surfatantes em soluções contendo o corante ácido vermelho 151

Considerando que a maioria dos processos de tintura em curtumes envolvendo corantes ácidos ocorre na presença de surfatantes, que por sua vez podem formar micelas e estabilizar o corante frente aos processos de degradação, investigou-se, a seguir, a influência do surfatante Tamol® (gentilmente cedido pelo curtume Bertin - Lins/SP) na solubilidade do corante ácido vermelho 151. Para isso, espectros de UV-Vis do corante foram registrados, na região de 190 a 800nm, em função do tempo de reação e em diferentes concentrações do surfatante.

O Tamol® é um agente surfatante aniônico comercial utilizado na indústria de curtumes para o tingimento de couros, e tem sua estrutura protegida por patente, sabe-se que ele é um produto do ácido naftaleno sulfônico (LEHMANN, 2004). De acordo com o curtume Bertin, os banhos de tintura do couro com corantes ácidos são preparados de acordo com a seguinte composição: 3% de corante e 3% de Tamol® em relação ao peso do couro. Levando isso em consideração, estudos espectrofotométricos foram realizados para soluções 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} variando-se a concentração de Tamol® entre 0 – 0,15% (m/v). Os respectivos espectros são mostrados na Figura 9.

A Figura 9 mostra que a banda de absorção do corante ácido vermelho 151 em 510 nm sofre um ligeiro deslocamento batocrômico (ZOLLINGER, 1991) para o comprimento de onda de 515 nm quando na presença de 0,030% (m/v) Tamol®, e para o comprimento de onda de 525 nm quando na presença de 0,15% (m/v) de Tamol®. Tal deslocamento pode ser atribuído à mudança na ionização do corante quando na presença do surfatante (DAKIKY e NEMCOVA, 2000).

Também se observa que, as intensidades dos valores de absorbância destas bandas sofrem interferência, assim sendo foram colocadas em um gráfico e mostradas na Figura 10. Observa-se nesta Figura 10 que a absorbância aumenta com a adição de surfatantes, até próximo de 0,009% em que atinge a concentração micelar crítica (CMC) (DAKIKY et al., 2004). Porém, em concentrações superiores de Tamol® observa-se que a banda de absorção decresce concomitante a um acentuado deslocamento do mesmo.

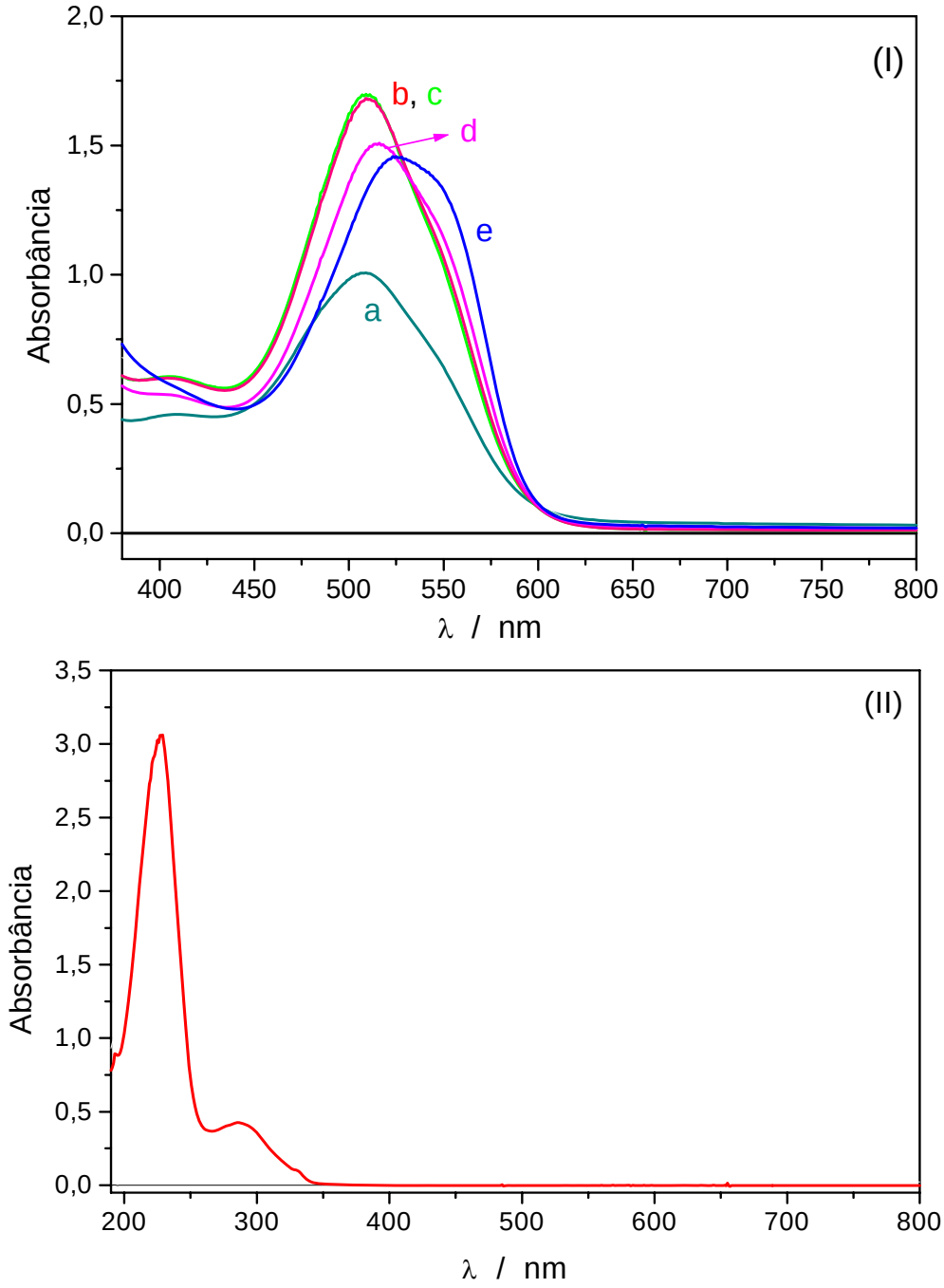


Figura 9: (I) Espectros de absorção na região UV-Vis de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes concentrações do surfatante Tamol® sendo (a) sem Tamol®; (b) 0,00075% (m/v) Tamol®; (c) 0,009% (m/v) Tamol®; (d) 0,03% (m/v) Tamol® e (e) 0,15% (m/v) Tamol® e (II) Espectro de absorção da solução 0,003% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

Para um melhor entendimento do processo, investigou-se a seguir o efeito do tempo sobre a estabilidade da solução de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e na presença de concentrações de Tamol® mantidas entre 0 e 0,15% (m/v). As

respectivas variações do tempo sobre a absorbância de cada sistema são mostradas na Figura 11.

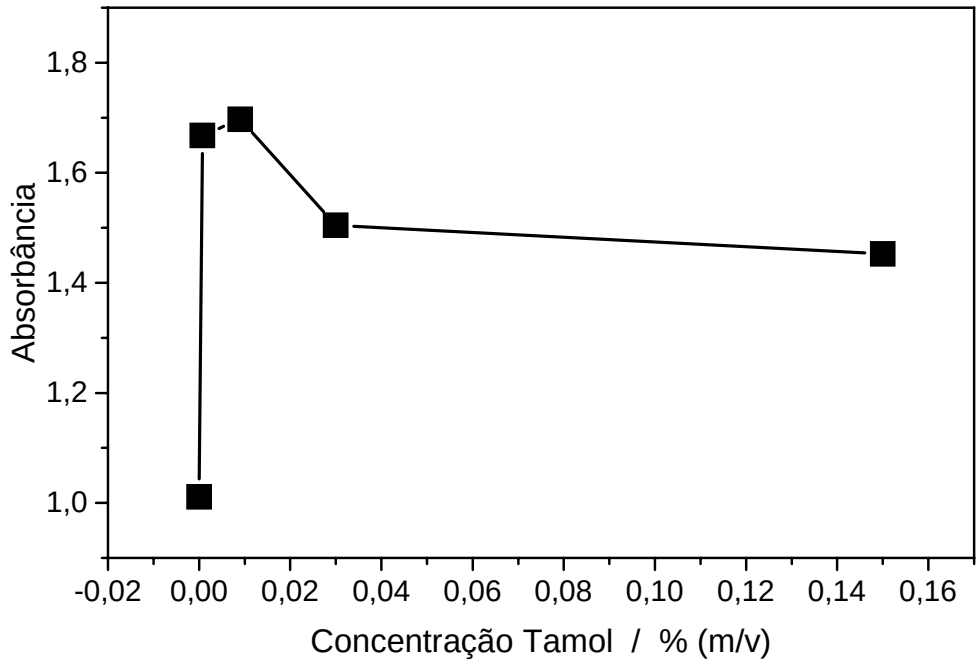


Figura 10: Gráfico da absorbância de 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} *vs.* variação da concentração do Tamol®, entre 0 - 0,15% (m/v) e em seus respectivos comprimentos de onda máximo de absorção.

Observa-se na Figura 11, curva A, que a solução de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, quando na ausência do surfatante Tamol®, apresenta baixa absorbância inicial e perde rapidamente a solubilidade em função do tempo.

Comportamento semelhante é observado para a solução de corante em baixas concentrações do surfatante, tais como 0,00075% e 0,0030% (m/v) de Tamol® como mostram as curvas B e C da Figura 11. Entretanto, essa perda de solubilidade vai diminuindo com o aumento da concentração do surfatante Tamol® até que, para a solução de corante contendo 0,009% (m/v) de Tamol®, observa-se que os valores de absorbância permanecem aproximadamente altos e constantes em função do tempo, curva D da Figura 11.

Isso provavelmente é indicativo de que nessa concentração de surfatante a solução de corante ácido vermelho 151 na presença do surfatante atingiu a concentração micelar crítica. Em concentrações maiores do que 0,009% (m/v) observa-se que a solubilidade do corante ácido vermelho 151 em solução permanece constante, porém a absorbância é ligeiramente menor.

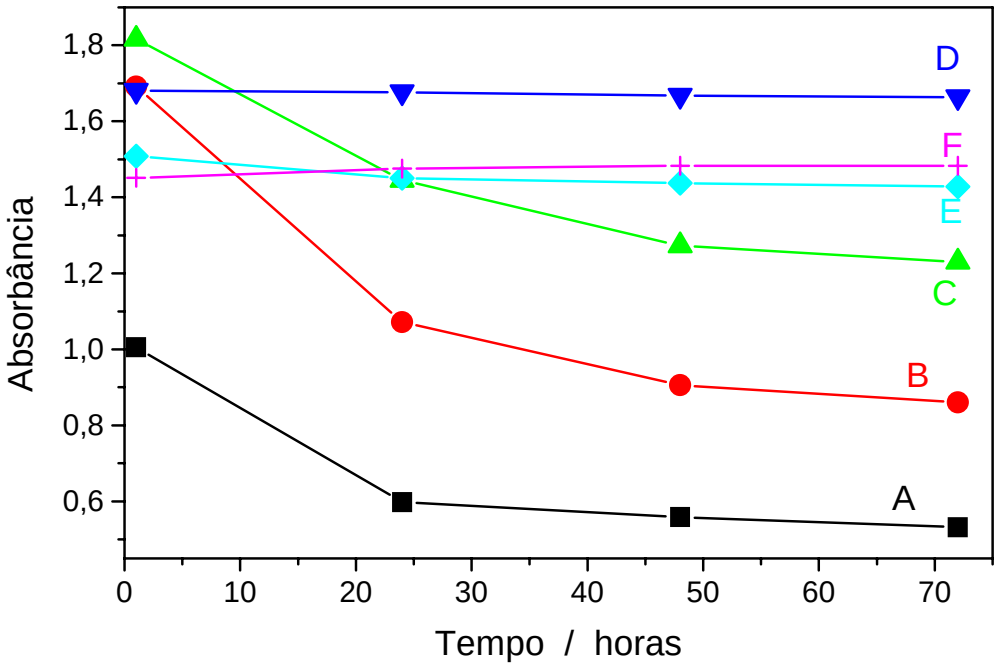


Figura 11: Gráfico da absorbância *vs*. tempo de reação em horas da solução de 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} na concentração do Tamol® de (A) 0% (m/v) em λ = 510 nm; (B) 0,00075% (m/v) em λ = 510 nm; (C) 0,0030% (m/v) em λ = 510 nm; (D) 0,0090% (m/v) em λ = 510 nm; (E) 0,030% (m/v) em λ = 515 nm e (F) 0,15% (m/v) em λ = 527 nm.

Os resultados obtidos indicam que o surfatantes exerce um efeito de estabilização do corante dissolvido, o qual aumenta com a concentração do surfatantes na faixa submicelar de $7{,}5x10^{-4}$ % (m/v) a $9{,}0x10^{-3}$ % (m/v) de Tamol®.

O sistema entra no regime micelar quando a concentração do surfatantes encontra-se acima de $9{,}0x10^{-3}$ % (m/v) para uma concentração do corante de 0,0030% (m/v), mantendo-se uma relação de 3:1 entre surfatantes e corante.

Essa transição é acompanhada por uma significante estabilização da solubilidade do corante em função do tempo. No entanto, a ligeira queda da absorbância em sistemas com maiores concentrações de surfatantes indica que provavelmente há a formação de agregados superficiais do surfatantes interferindo na solubilidade do corante e não na estabilidade do sistema.

4.1.2. Oxidação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151

4.1.2.1. Atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos de Ti/TiO_2

Os eletrodos de Ti/TiO_2 foram caracterizados por meio de varreduras lineares de corrente *vs* potencial, a 10 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de – 1,0 a + 1,0 V. A Figura 12

apresenta uma curva típica para os anodos de Ti/TiO_2 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 7 na presença (B) e na ausência de luz UV (A). Nessa Figura, observa-se que na ausência de luz a fotocorrente é negligenciável. No entanto, observa-se um aumento da fotocorrente em potencial acima de - 0,75 V *vs.* Ag/AgCl quando o eletrodo de Ti/TiO_2 é exposto à radiação UV, uma vez que o eletrodo funciona como cátodo e não como ânodo na ausência de luz UV.

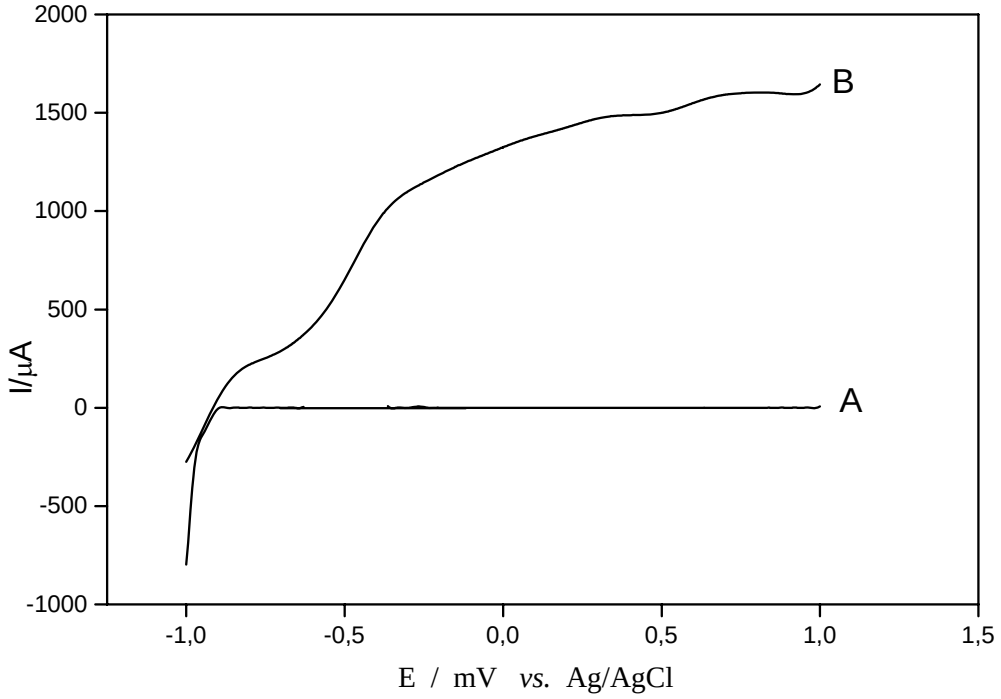


Figura 12: Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodo de Ti/TiO_2 *vs.* Ag/AgCl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 7,0; sem irradiação (Curva A) e sob irradiação UV (Curva B). Velocidade de varredura=10 mV s^{-1}.

O aumento na intensidade da fotocorrrente em potencial mais positivo que -0,75 V é um reflexo a contribuição da introdução de elétrons na banda de condução e rápida oxidação da água pelas lacunas fotogeradas na superfície do eletrodo com subseqüente geração do radical hidroxila (•OH) conforme mostrado nas equações 13, 14 e 15 (MARTINS et al., 1994), concomitante a redução da água no contra-eletrodo.

Fotoânodo:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 - e^-_{bc} + TiO_2 - h^+_{bv} \qquad (13)$$

$$TiO_2 - h^+_{bv} + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 - OH^\bullet_s + H^+ \qquad (14)$$

Cátodo:

$$2\ H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^- \qquad (15)$$

A exposição do semicondutor à radiação ultravioleta excita elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sob potencial positivo aplicado há um gradiente de potencial e as cargas positivas são direcionadas para a superfície do semicondutor, onde são formados os radicais hidroxilas (equação 14), com alto poder oxidante e úteis na destruição do contaminante orgânico. Os elétrons são direcionados ao cátodo onde ocorre a evolução de hidrogênio, como mostra a equação 15. Deste modo, sob potencial aplicado, diminui-se a velocidade de recombinação entre o par e^-/h^+, aumentando a eficiência do processo quando comparado ao método fotocatalítico (PEÑUELA e BARCELÓ, 1998).

A influência da variação do eletrólito sobre as curvas voltamétricas obtidas para o eletrodo em NaCl , $NaNO_3$ e em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, são mostradas na Figura 13.

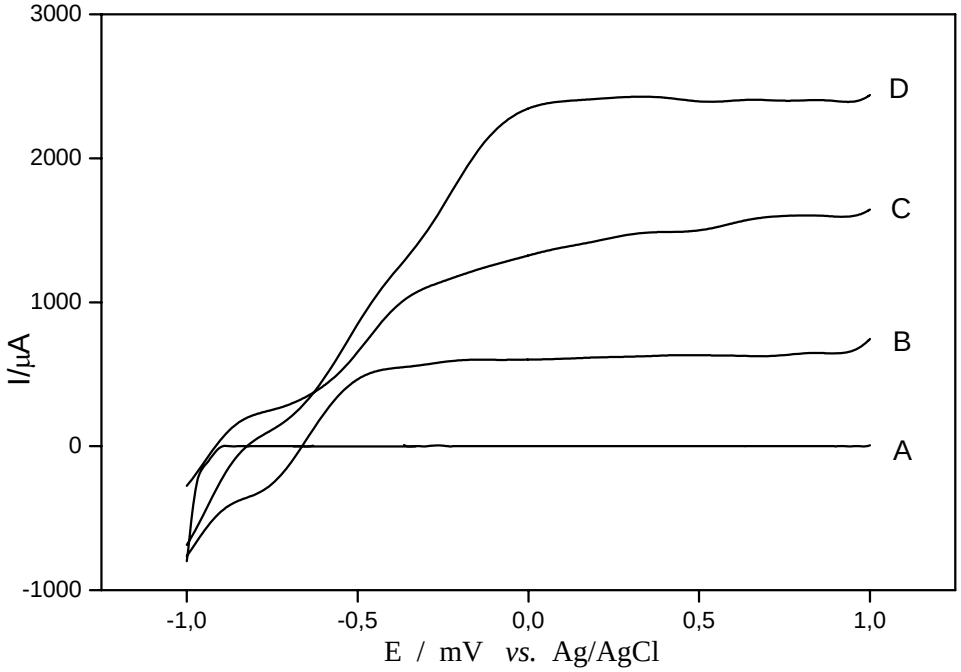


Figura 13: Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodo de Ti/TiO_2 sem irradiação (Curva A), e com irradiação em $NaNO_3$ 0,5 mol L^{-1} (Curva B), em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (Curva C) e em NaCl 0,1 mol L^{-1} (Curva D), Velocidade de varredura = 10 mV s^{-1}, pH=7,0.

As curvas de fotocorrente apresentadas na Figura 13, mostram valores de fotocorrente que aumentam na seguinte ordem de eletrólitos: NaCl (D) > Na_2SO_4 (C) > $NaNO_3$ (B). Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que íons cloreto geram também radicais cloro sob condições fotocatalíticas, conforme a equação 16 (ZANONI et al., 2003) que, por sua vez, pode ampliar a eficiência do processo quando comparado ao Na_2SO_4, responsável apenas pela geração de radicais hidroxila provenientes da oxidação da água (equações 13 e 14).

$$TiO_2 - h^+_{vb} + Cl^-_{ads} \rightarrow TiO_2 - Cl^{\bullet}_{ads} \qquad (16)$$

$$2\ Cl\ \bullet_{ads} \quad \Leftrightarrow \quad Cl_{2(g)} \qquad (17)$$

Portanto, esta maior intensidade de fotocorrente observada em meio de NaCl, pode ser explicada pela concomitante geração de radicais hidroxila e radical cloreto.

Em meio de $NaNO_3$ os valores de fotocorrente são menores do que em qualquer outro eletrólito. Este comportamento deve-se à reação fotolítica do íon NO_3^-, que gera radical nitrito, diminuindo, assim, a eficiência da luz excitando o semicondutor, de acordo com a equação 18:

$$NO_3^- + H_2O + h\nu \rightarrow NO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} + OH^- \qquad (18)$$

Considerando que a geração de cloro e radicais cloro em efluentes orgânicos pode levar à geração de espécies organocloradas que muitas vezes podem ser mais nocivas que o próprio corante, escolheu-se, nas medidas posteriores, trabalhar com soluções de Na_2SO_4 como eletrólito.

4.1.2.2. Influência do surfatantes na fotoatividade do eletrodo de Ti/TiO_2.

O efeito do surfatantes Tamol®, com concentração variando 0 à 0,03% (m/v), sobre as curvas voltamétricas registradas para o eletrodo de Ti/TiO_2 sob iluminação ultravioleta foi acompanhado no intervalo de potencial de - 0,6 V a + 1,0 V *vs.* Ag/AgCl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

As curvas de fotocorrente *vs.* potencial, Figura 14, indicam que na ausência de luz, curva A, não há elétrons na banda de condução e a fotocorrente é neglicenciável. Sob irradiação, curva B, e sem surfatante, observa-se uma onda bem definida com início em potencial maior que – 0,40 V *vs.* eletrodo de Ag/AgCl, (KCl saturado) com alta densidade de fotocorrente. Porém esta corrente diminui acentuadamente em função do aumento da concentração do surfatantes, como mostram as curvas C à H da Figura 14. Os respectivos valores da máxima corrente tomadas em potencial de + 0,8 V em função da concentração de Tamol® foram colocados em um gráfico e mostrados na Figura 15.

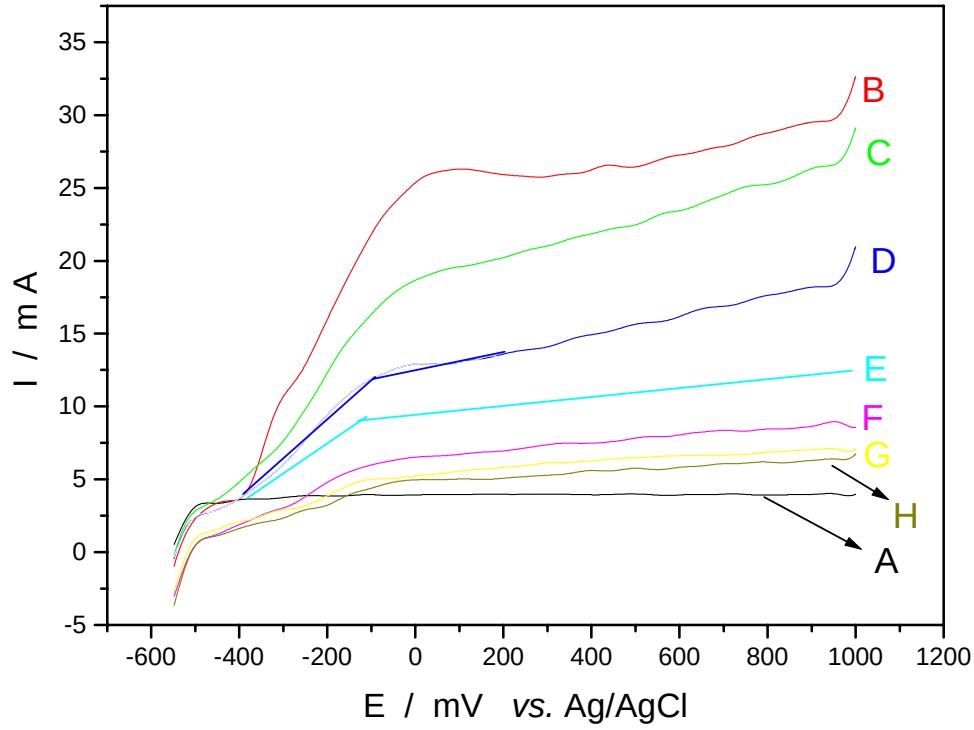


Figura 14: Curvas de corrente potencial obtidas para o eletrodo de Ti/TiO_2 *vs.* Ag/AgCl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sem irradiação (A) e sob irradiação UV para diferentes concentrações de Tamol® (B) 0 %; (C) 0,00075%; (D) 0,003%; (E) 0,0075%; (F) 0,015%; (G) 0,0225% e (H) 0,03% (m/v). Velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}.

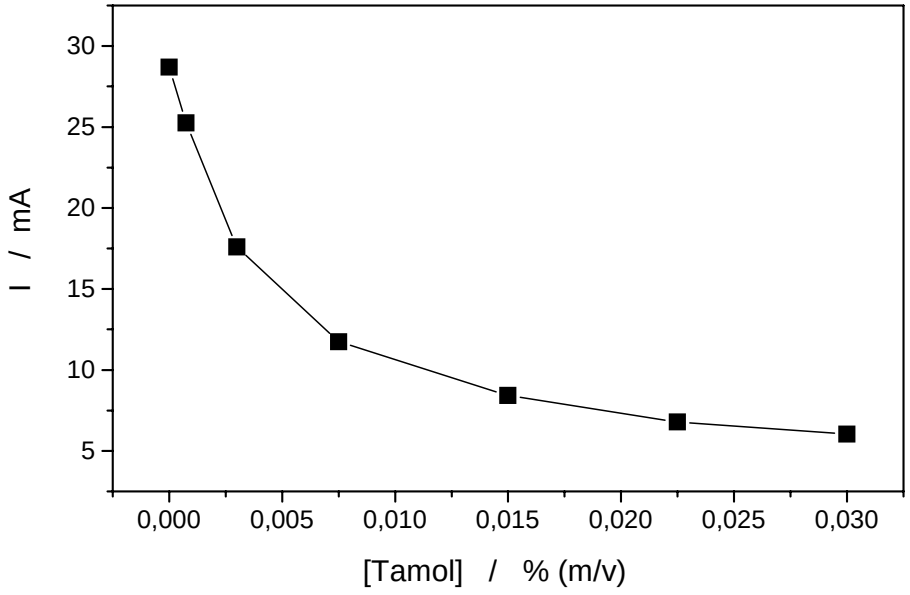


Figura 15: Fotocorrente (I) vs concentração do Tamol l®, para as mesmas condições experimentais da Figura 14, no potencial de 0,8 V *vs.* Ag/AgCl.

Os resultados obtidos na Figura 15 mostram que, conforme aumenta a concentração do surfatantes, observa-se que a fotocorrente diminui, isso ocorre provavelmente porque o

surfatante é adsorvido e compete com a água pela superfície do eletrodo de Ti/TiO_2. O processo diminui a velocidade de reação com as lacunas fotogeradas e geração de radical hidroxila, aumentando assim a possibilidade de recombinação entre as cargas (e^-) e (h^+).

Para maior esclarecimento sobre o comportamento observado da fotocorrente na presença do surfatante Tamol®, analisaram-se os dados de acordo com o modelo de Langmurir-Hinshelwood, utilizando-se processos fotocatalíticos, e a relação $1/Ip_{hs}$ *vs.* 1/[Tamol®], Figura 16.

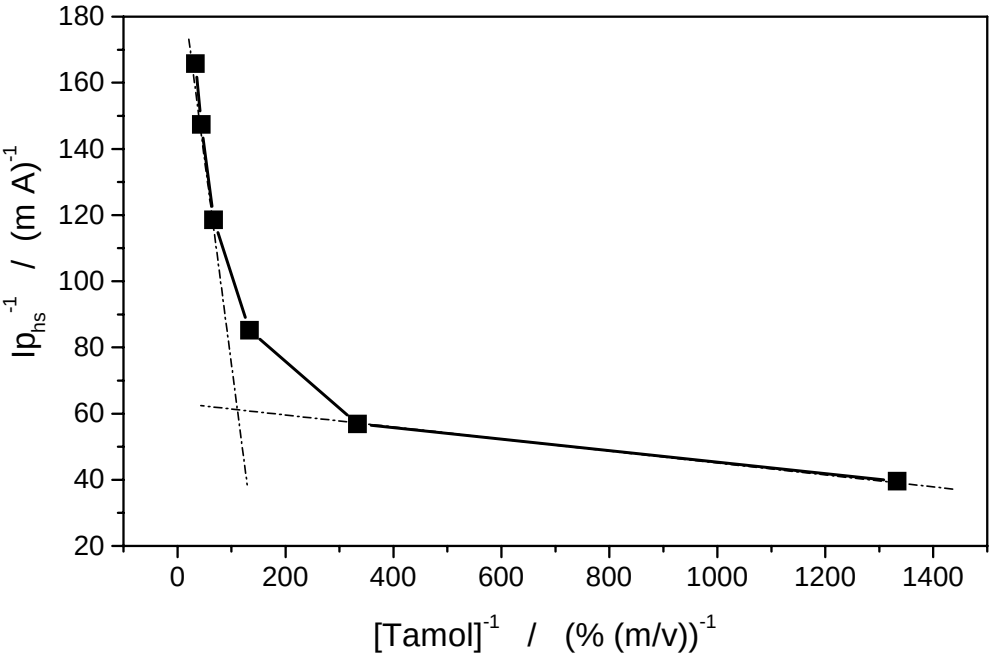


Figura 16: $1/Ip_{hs}$ *vs.* 1/[Tamol®], dados derivados da Figura 15.

Através da construção de gráficos de $1/Ip_{hs}$ *vs* 1/C para o surfatantes, Figura 16, pode-se observar que na região de altas concentrações do surfatantes (> 0,015% (m/v)) o decaimento é linear, sugerindo que o principal mecanismo operando no sistema é via adsorção do surfatantes na superfície do eletrodo, entretanto, para soluções contendo altas concentrações de Tamol®, a intensidade de luz que atinge à superfície do eletrodo de Ti/TiO_2 é menor devido à presença do surfatante Tamol® em solução o que provoca a diminuição da eficiência do processo fotoeletrocatalítico e, conseqüentemente, a velocidade de degradação do Tamol®.

Em baixas concentrações do surfatante, embora a adsorção na superfície do eletrodo seja mais baixa a geração do radical hidroxila, na superfície do eletrodo, é favorecida pela irradiação do semicondutor aumentando assim a eficiência do processo fotoeletrocatalítico, uma vez que, o surfatante pode ser facilmente oxidado pelas lacunas e pelos radicais

hidroxilas presentes na superfície do eletrodo de Ti/TiO_2 os quais foram gerados durante a foto-irradiação do eletrodo.

Esses resultados comprovam que uma maior concentração do surfatante está influenciando diretamente na irradiação incidente no eletrodo. Desse modo, pode-se concluir que para maior eficiência do processo fotoeletrocatalítico seria necessário trabalhar em concentração diluída do surfatantes.

4.1.2.3. Oxidação Fotoeletrocatalítica do Surfatante Tamol® sobre eletrodo de Ti/TiO_2.

Considerando que os surfatantes estão freqüentemente presentes em águas de descarte da indústria de curtumes, seria altamente vantajoso conhecer primeiramente a eficiência do tratamento fotoeletrocatalítico na degradação do surfatante antes de investigar o processo de remediação do corante ácido vermelho 151 solubilizado em sistema micelar contendo Tamol®. Este estudo é relevante, pois na maioria das vezes, este tipo de surfatante é extremamente solúvel e estável em águas superficiais.

Deste modo, o efeito da oxidação fotoeletrocatalítica sobre a remoção de 0,009% (m/v) do Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} foi investigado aplicando-se potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Os respectivos espectros de absorbância, na região de 200 a 800 nm, antes e após 90 min de fotoeletrocatálise, são mostrados na Figura 17.

A Figura 17 mostra que o espectro de absorbância do surfatante caracteriza-se por duas bandas de adsorção características na região do ultravioleta em comprimento de onda de 285 nm (banda A) e 232 nm (banda B) atribuídas aos centros aromáticos e aos compostos insaturados presentes na estrutura do surfatante comercialmente disponibilizado como um composto aniônico (naftaleno sulfônico).

Amostras coletadas entre 0 a 90 min de fotoeletrocatálise, apresentam consecutiva diminuição de ambas as bandas de absorbância, culminando na eliminação de ambas as bandas características do surfatante em 285 nm e 232 nm após, respectivamente, 15 min e 60 min de fotoeletrocatálise. Os espectros obtidos não apresentaram a ocorrência de novas bandas durante a evolução da fotoeletrocatálise.

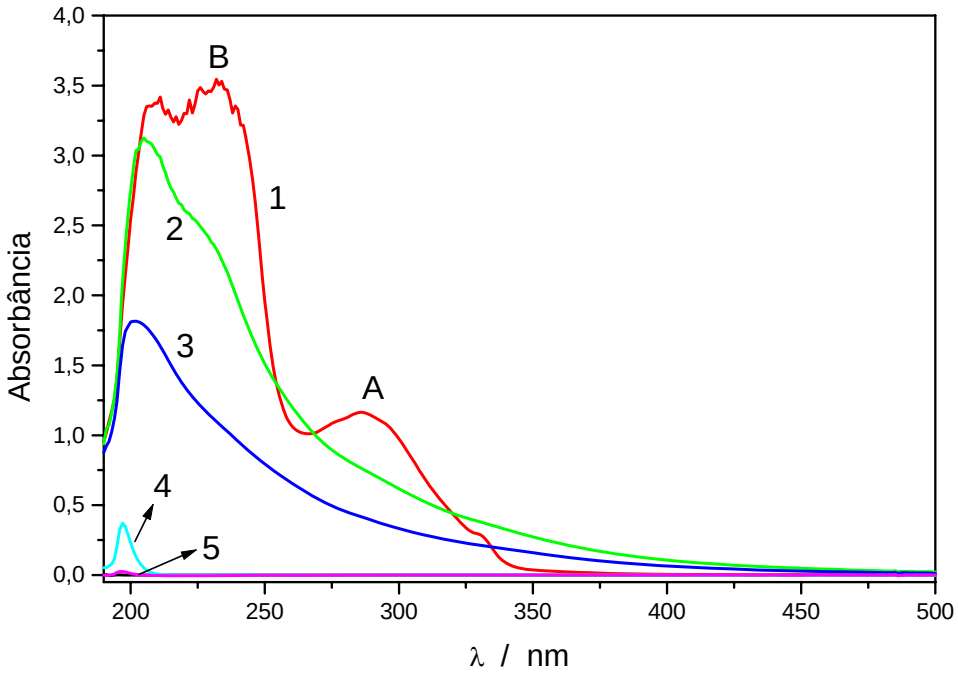


Figura 17: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 6,0, sob potencial de + 1,0 V, irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 15 min; (–) 30 min; (–) 60 min e (–) 90 min, A = λ = 285 nm e B = λ = 232 nm.

A porcentagem de degradação dos aromáticos do surfatante é melhor visualizada na Figura 18, que mostra a % de degradação obtida pela equação $= \frac{Abs_{inicial} - Abs_{final}}{Abs_{inicial}}$. Após 60 min de fotoeletrocatálise obtêm-se 100% de remoção dos centros aromáticos no comprimento de onda de 285 nm, sugerindo que a técnica de fotoeletrocatálise mostrou-se eficiente na degradação do Tamol®. A porcentagem de decaimento da banda em 232 nm foi colocada no mesmo gráfico para evidência de comparação. Observa-se também que, após 60 min de fotoeletrocatálise, obtêm-se 100% de remoção dos centros aromáticos na molécula.

A cinética de degradação do Tamol®, Figura 19, foi determinada através da relação ln $[A_t/A_0]$ *vs* tempo, onde A_t é a absorbância do Tamol® em um determinado tempo no comprimento de onda de 285 nm e A_0 é a absorbância inicial do corante. Nestas condições experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do surfatante. A partir deste gráfico estimou-se o valor da constante de velocidade de oxidação fotoeletrocatalítica do Tamol® (k) que é de 0,0213 min^{-1} na região do UV de 285 nm.

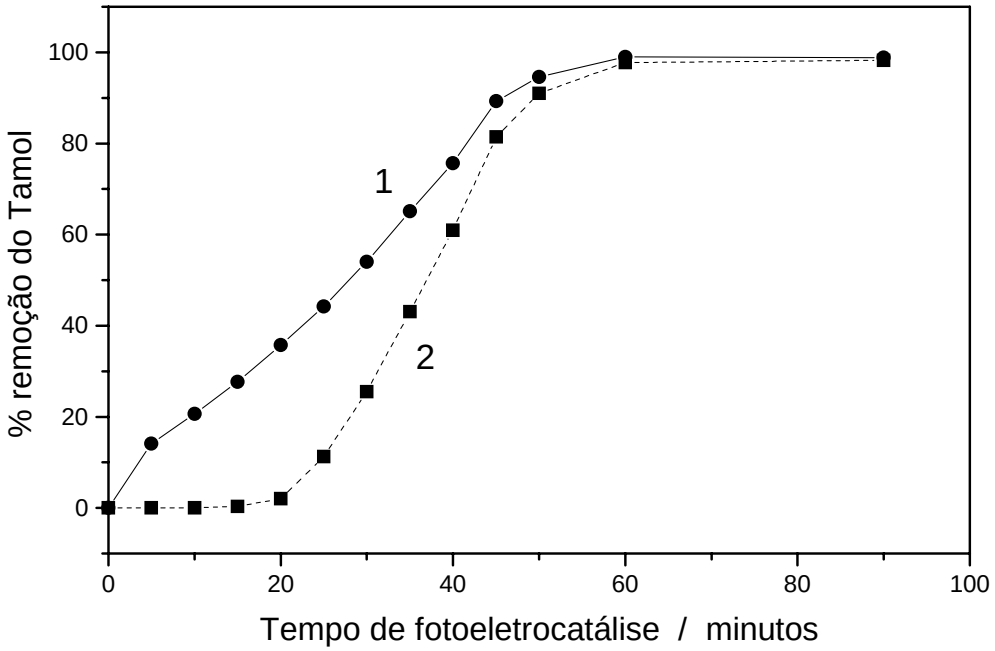


Figura 18: Gráfico da porcentagem de remoção dos centros aromáticos presentes no surfatante Tamol® tratado após 90 min de fotoeletrocatálise. (1) λ = 288 nm e (2) λ = 232 nm.

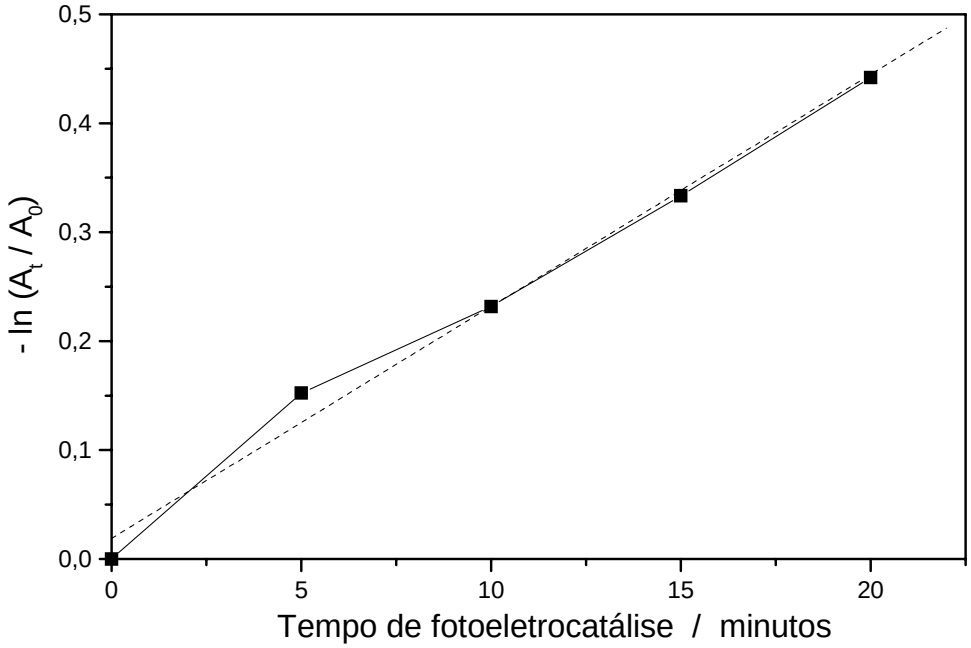


Figura 19: Gráfico do ln (A_t / A_o) versus tempo de fotoeletrocatálise do surfatante Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 6,0, sob potencial de + 1,0 V no λ = 285 nm.

Estes resultados indicam que a técnica de fotoeletrocatálise pode ser uma excelente alternativa para a degradação deste tipo de surfatante em efluentes industriais, desde que na forma diluída.

4.1.2.4. Influência do pH na Degradação Fotoeletrocatalítica do Surfatante Tamol® sobre eletrodo nanoporoso de Ti/TiO_2.

Com o intuito de investigar o efeito do pH da solução na fotoeletrocatálise do surfatante Tamol®, estudou-se sua influência monitorando-se os espectros de absorção na região do UV-Vis para soluções de 0,009% (m/v) de Tamol® em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH de 2,0; 6,0 e 12,0, respectivamente, sob potencial aplicado de + 1,0V.

Alíquotas da solução do surfatante, retiradas em intervalos de tempo controlados, foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, durante 90 min de fotoeletrocatálise, em diferentes valores de pH e os respectivos espectros de absorbância na região do UV-Visível são apresentados na Figura 20. O decaimento da absorbância *vs.* tempo de fotoeletrocatálise pode ser melhor observado na Figura 21.

Na Figura 21-I, observa-se que em pH 2,0, no intervalo de tempo de fotoeletrocatalíse estudado, todas as bandas de absorção referentes aos centros aromáticos presentes na estrutura do surfatante, em 285 nm, foram sucessivamente diminuídas com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise, até total supressão, após 30 min. Pode-se, também, observar, na Figura 21-II, que a banda em 232 nm diminuiu de intensidade em função do aumento de tempo de fotoeletrocatálise com total supressão após 60 min de fotoeletrocatálise.

Do mesmo modo, para a solução de Tamol® em pH = 6,0, Figura 21-I, a banda em 285 nm também diminuiu sucessivamente até total supressão após 60 min de fotoeletrocatálise e a banda em 232 nm, Figura 21-II, também diminui de intensidade em função do aumento do tempo de fotoeletrocatálise e é totalmente suprimida após 60 min de oxidação fotoeletrocatalítica.

Por outro lado, observa-se que, para a solução de Tamol® no pH = 12, Figura 21-I, embora a absorbância no comprimento de onda de 285 nm tenha diminuido sucessivamente em função do aumento do tempo de oxidação fotoeletrocatalítica, sendo totalmente suprimida após 60 min de fotoeletrocatálsie, a banda em 204 nm, Figura 21-II, inicialmente diminui em função do aumento do tempo de reação, porém atinge um patamar após 30 min, indicando que um intermediário mais resistente a oxidação fotoeletrocatalítica é formado em pH = 12.

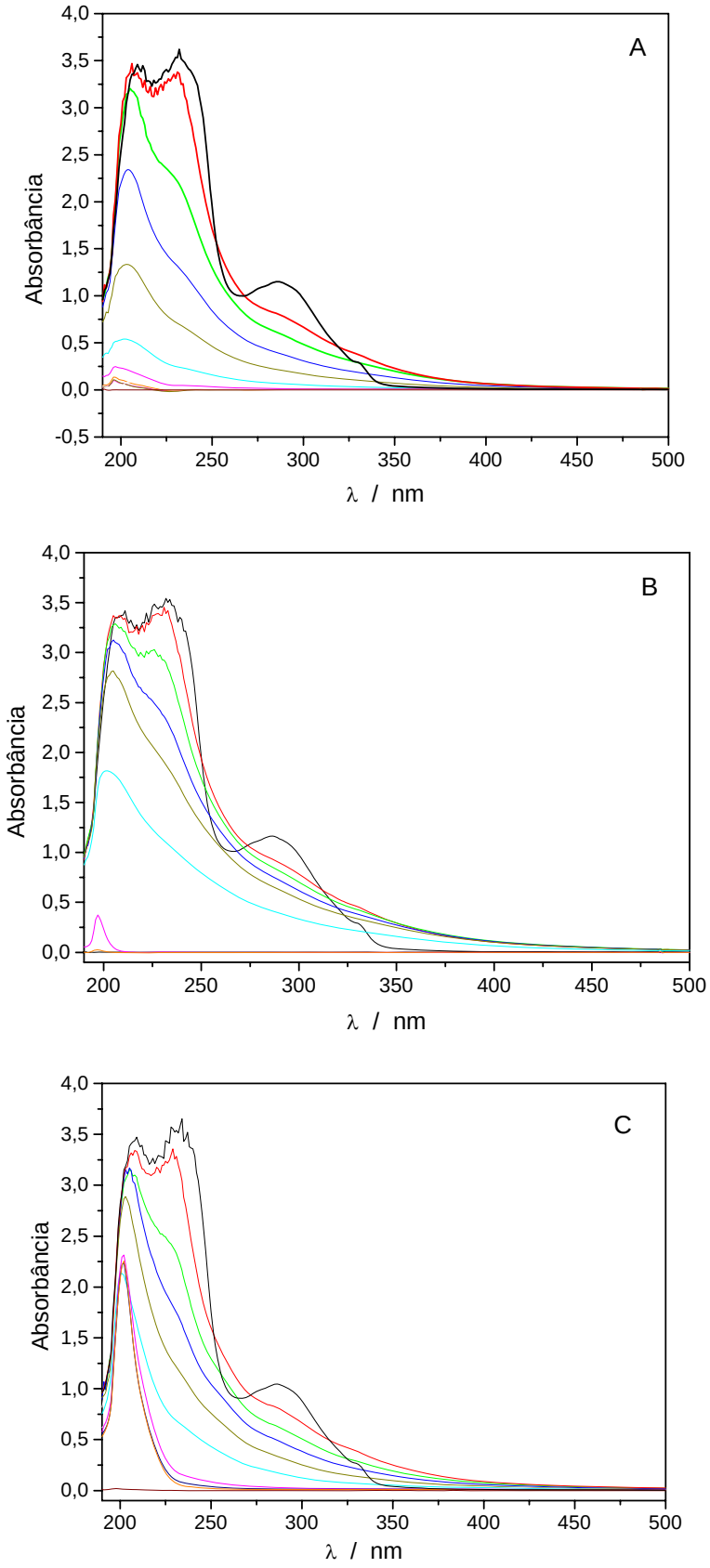


Figura 20: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em (A) pH = 2,0; (B) pH = 6,0 e (C) pH = 12,0 sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 5 min; (–) 10 min; (–) 15 min, (–) 20 min, (–) 30 min, (–) 60 min e (–) 90 min.

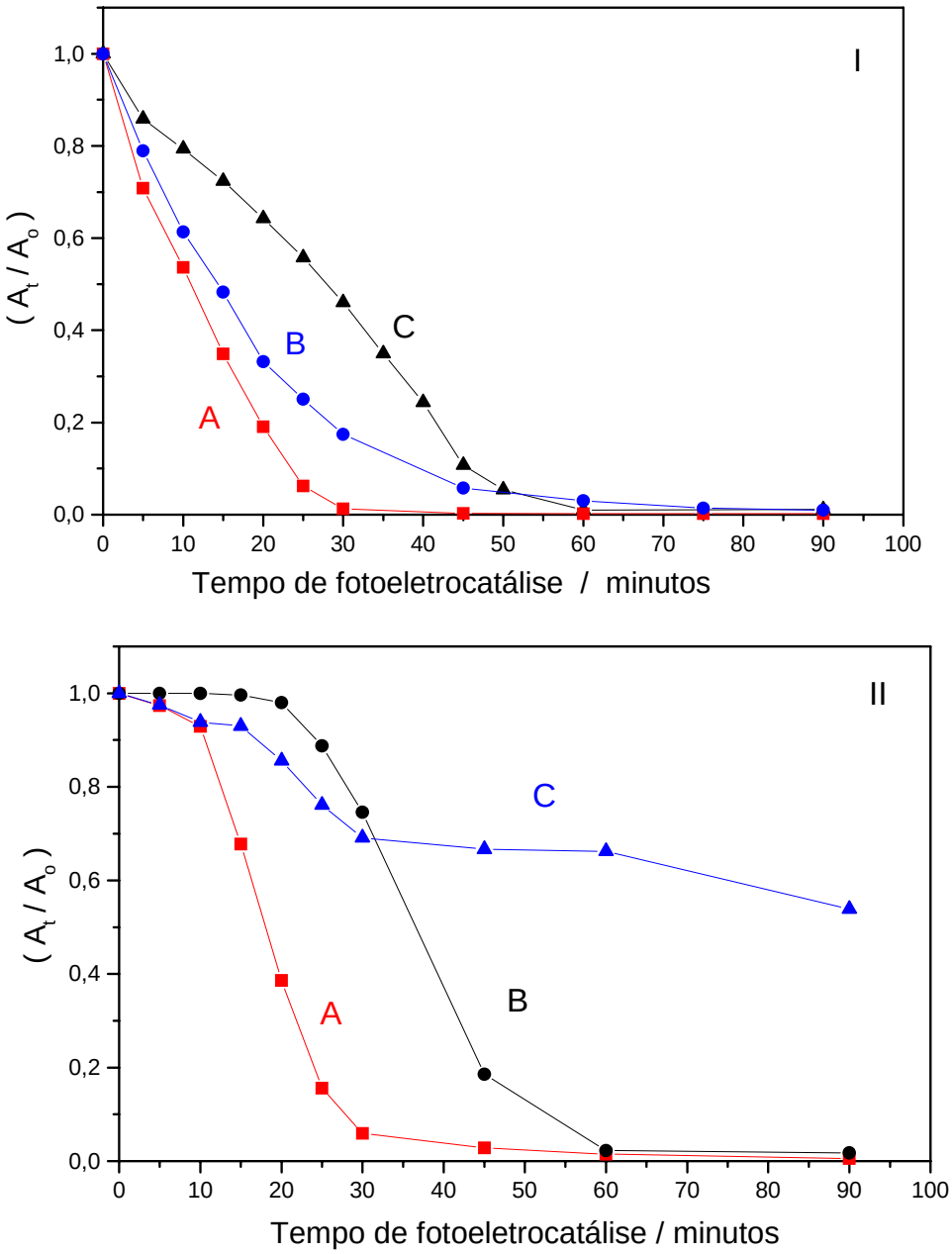


Figura 21: Gráfico da Evolução da degradação fotoeletrocatalítica no (I) λ = 285 nm e (II) λ = 232 nm do surfatante Tamol® em solução de Na_2SO_4 pH (A) 2,0; (B) 6,0 e (C) 12,0.

4.1.2.5. Remoção do Carbono Orgânico Total

A medida da remoção de carbono orgânico total em processos de degradação é muito importante para monitoramento de substâncias intermediárias de difícil degradação que, algumas vezes, pode ser mais tóxica do que o próprio surfatante, devido à alta complexidade de carga orgânica e subprodutos gerados que podem permanecer em efluentes e ambientes

aquáticos prejudicando o ecossistema e causando danos à saúde da população. É importante acompanhar as rotas de degradação e observar se o surfatante foi totalmente mineralizado, ou seja, transformado em CO_2 e H_2O, ou se o processo de degradação foi apenas parcial. Estes estudos foram acompanhados pela análise de Carbono Orgânico Total (COT).

Desta forma, as amostras da solução de 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes valores de pH, submetidas à 90 min de oxidação fotoeletrocatalítica foram monitoradas por análises de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono e os resultados são apresentados na Figura 22.

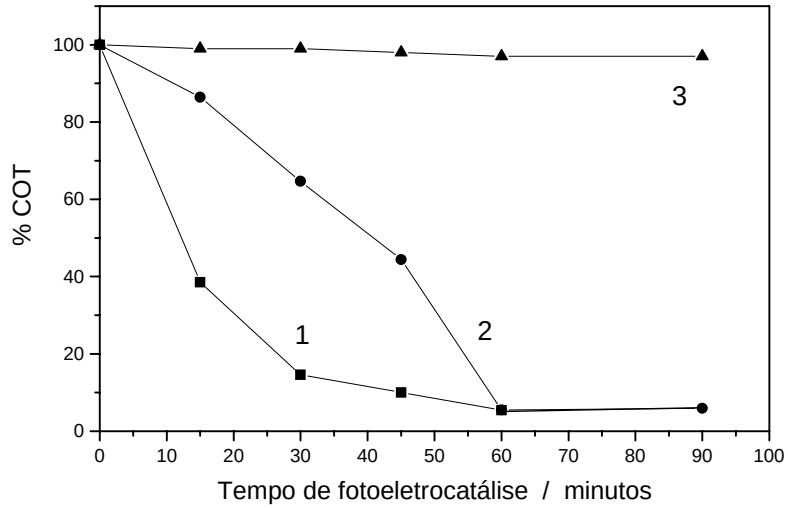


Figura 22: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para o a solução de 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em (1) pH = 2,0; (2) pH = 6,0 e (3) pH = 12,0 e submetido a fotoeletrocatalise durante 90 min.

Na Figura 22 observa-se que, para os valores de pH 2 e 6, há um decaimento de COT para a solução de Tamol® fotoeletrocatalisada. No entanto, o decaimento do COT é mais rápido em pH = 2,0 que exibe 85,5% de remoção do COT em 30 min de fotoeletrocatálise, em pH = 6,0 este decaimento é de 35,0% após 30 min. Já para a solução de Tamol® em pH = 12,0 nenhum decaimento de COT significativo foi observado durante os 90 min de fotoeletrocatálise.

A porcentagem de degradação de COT obtidas através da equação: % de degradação de COT = $\frac{COT_{inicial} - COT_{final}}{COT_{inicial}}$ x 100. Para a solução de surfatante, respectivamente, em pH = 2,0; 6,0 e 12,0, obteve-se 94,0%, 90,0% e 1,02% de remoção do COT após 90 min de fotoeletrocatálise. Esses resultados indicam que embora a mineralização não tenha sido completa ela é bastante expressiva para as soluções de Tamol® tanto em pH = 2,0 quanto em

pH = 6,0. Por outro lado, em pH = 12 observa-se que embora tenha havido a redução da banda em 285 nm referente a algum aromático presente na estrutura do surfatante durante os 90 min fotoeletrocatálise, a análise de COT mostrou que, neste período de tratamento fotoeletrocatalítico, não ocorreu a mineralização do Tamol® em pH = 12,0 indicando que, provavelmente, intermediários recalcitrantes podem ter sido formados.

4.1.2.6. Oxidação Fotoeletrocatalítica sobre eletrodo de Ti/TiO_2 do corante ácido vermelho 151 em solução de sulfato de sódio contendo o surfatante Tamol®

A Figura 23 mostra a descoloração da solução do corante vermelho ácido 151, para amostras fotografadas em intervalos de 0 a 20 min de fotoeletrocatálise em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0 V *vs.* Ag/AgCl.

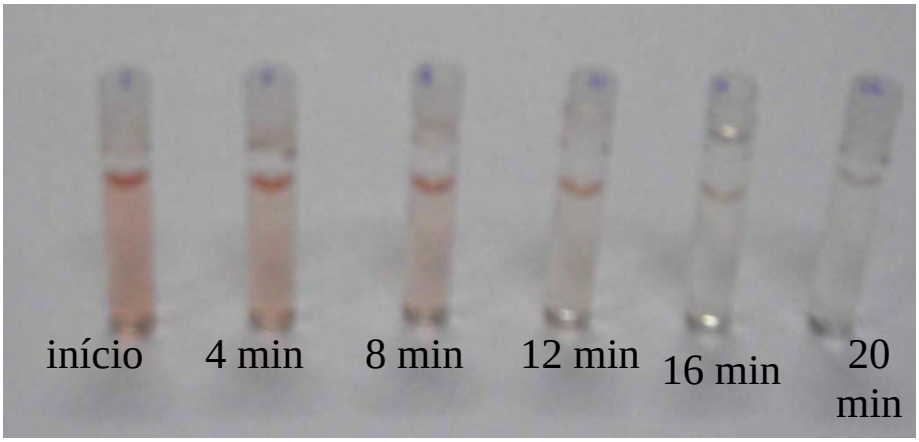


Figura 23: Fotografias da descoloração da solução 0,003% (m/v) do corante ácido vermelho 151 em soluções contendo 0,009% (m/v) do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 no pH 2,0, em diferentes tempos de fotoeletrocatálise no E = + 1,0 V *vs.* Ag/AgCl.

Estas fotografias mostram a descoloração gradual das soluções do corante ácido vermelho 151 em função do tempo de fotoeletrocatálise, culminando na total descoloração do corante após 20 min de fotoeletrocatálise. Estas fotos comprovam que a fotoeletrocatálise é uma técnica eficiente para a remoção da cor das soluções contendo o corante ácido vermelho 151.

A oxidação fotoeletrocatalítica de solução 0,003% (m/v) do corante ácido vermelho 151 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® foi investigada, a seguir, escolhendo se o pH = 2,0 e E = + 1,0 V.

A Figura 24 exibe os respectivos espectros de absorbância, na região de 200 a 800 nm, correspondente a solução 0,003% (m/v) de corante 151 em Na_2SO_4 0,1 $molL^{-1}$ na presença de 0,009% (m/v) de Tamol®. Para fins comparativos são colocados no mesmo gráfico os espectros do surfatante e do corante ácido vermelho 151.

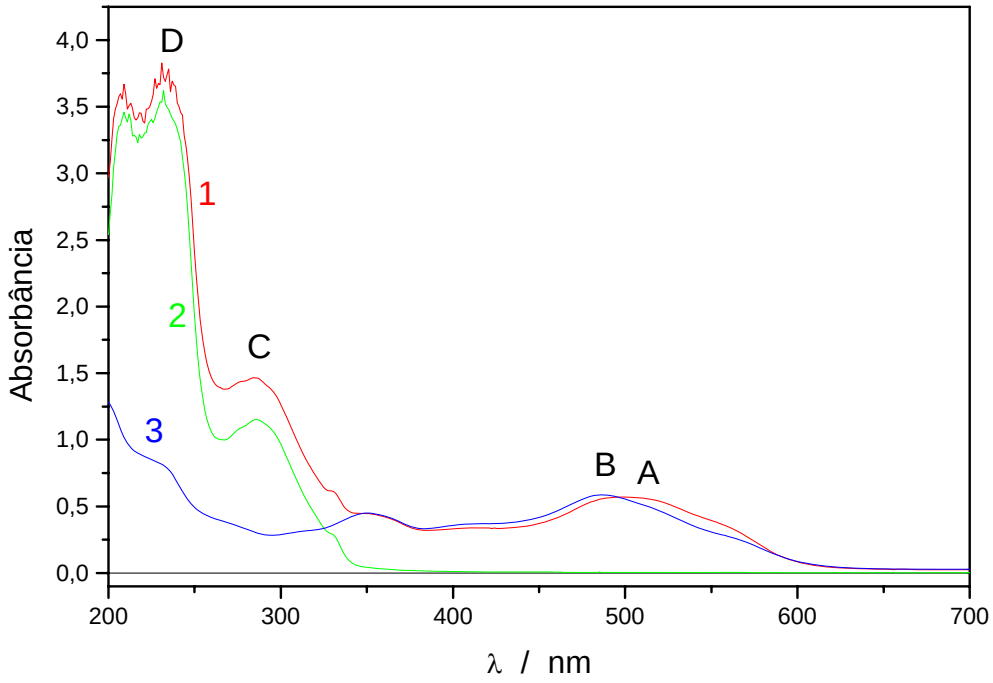


Figura 24: Espectros de absorção na região UV-Vis de (1) 0,003% (m/v) de corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol®; (2) 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e (3) 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0.

A Figura 24 mostra que o espectro do corante ácido 151 na presença do surfatante apresenta quatro bandas principais em comprimento de onda de 500 nm (banda A), 485 nm (banda B), 285 nm (banda C) e 232 nm (banda D). De acordo com as sobreposições podem-se atribuir as bandas em 500 nm e 485 nm à presença do grupo azo no corante. A banda em 232 – 285 nm pode ser atribuída ao surfatante Tamol® e aos centros aromáticos do corante que são sobrepostas.

A oxidação fotoeletrocatalítica foi monitorada para a solução de 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + 0,009% (m/v) de Tamol® sobre anodo de Ti/TiO_2, aplicando-se potencial de +1,0 V. Os respectivos espectros de absorbância do corante ácido vermelho 151 antes e após 90 min de fotoeletrocatálise, são mostrados na Figura 25.

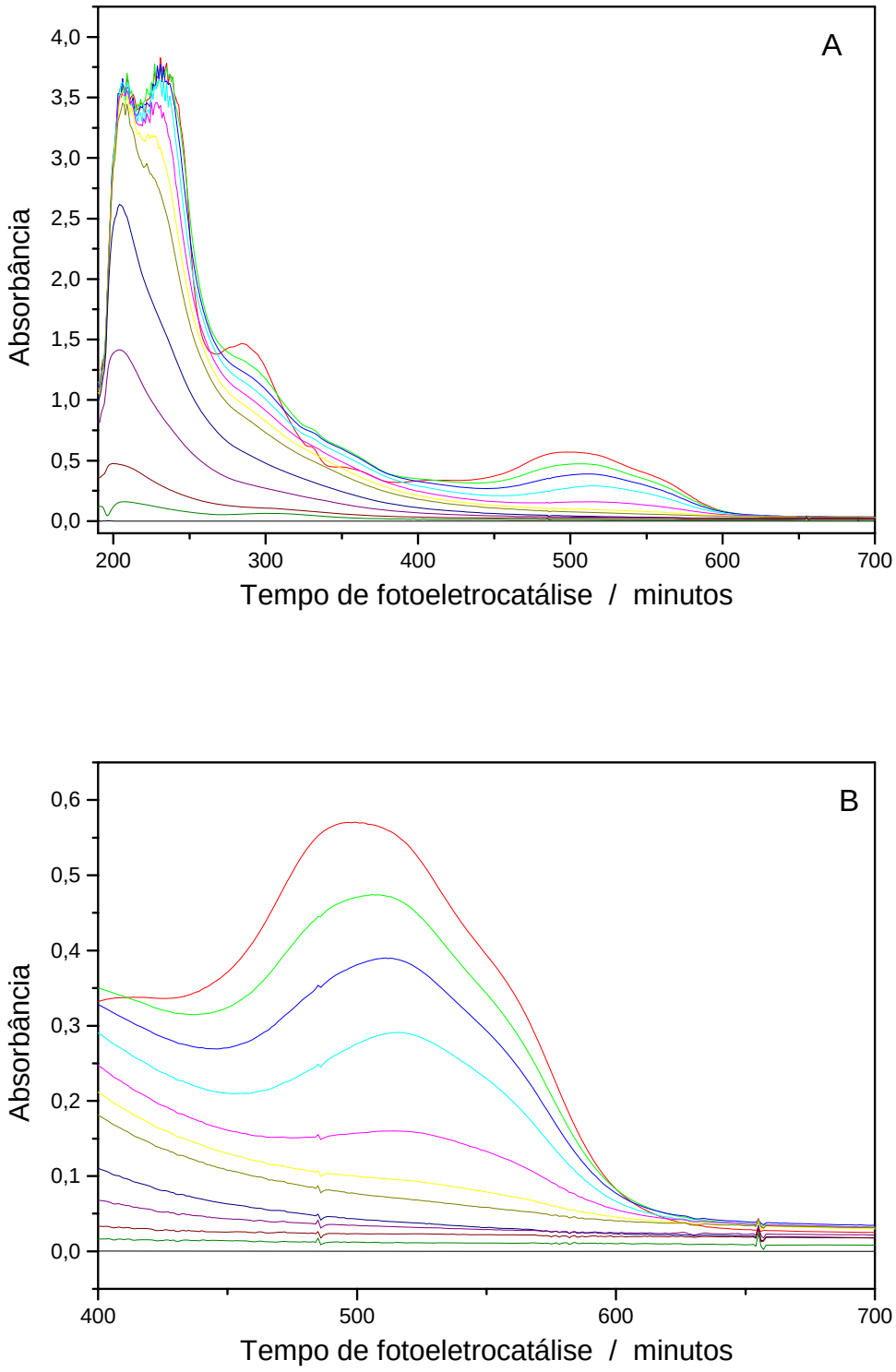


Figura 25: (A) Efeito da oxidação fotocatalítica nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 contendo 0,009% (m/v) de Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, em potencial de + 1,0 V e irradiação UV e (B) espectro de absorção ampliado na região do visível. Tempo de fotoeletrocatálise (–) 0 min; (–) 5 min, (–) 10 min, (–) 15 min, (–) 20 min, (–) 25 min, (–) 30 min, (–) 45 min, (–) 60 min, (–) 75min e (–) 90 min.

Na Figura 25-B observa-se que no intervalo de tempo entre 0 e 30 min de fotoeletrocatalíse todas as bandas de absorção do cromóforo, em 500 nm, são sucessivamente diminuídas com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise até total supressão.

Do mesmo modo, a banda de alta intensidade em 285 nm, Figura 25-A, diminui sucessivamente com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise e desaparece totalmente após 90 min de fotoeletrocatálise, indicando que também o surfatante deve estar sofrendo oxidação fotoeletrocatalítica.

Nenhum depósito residual é observado na célula fotoeletrocatalítica mostrando que o surfatante não permite a perda de solubilidade do corante durante a fotoeletrocatálise. Pode-se também observar que a banda em 232 nm permanece praticamente constante nos 30 min iniciais de fotoeletrocatálise, Figura 25–A, porém diminui sucessivamente em tempos superiores e desaparece totalmente após 90 min de fotoeletrocatálise, indicando que também os aromáticos presentes nas estruturas tanto do corante quanto do surfatante são degradados na oxidação fotoeletrocatalítica.

A porcentagem de degradação de ambos, corante ácido 151 (λ = 500 nm) e surfatante Tamol® (λ = 285 nm), após 90 min de fotoeletrocatálise foi calculada e colocada em gráfico, mostrado na Figura 26.

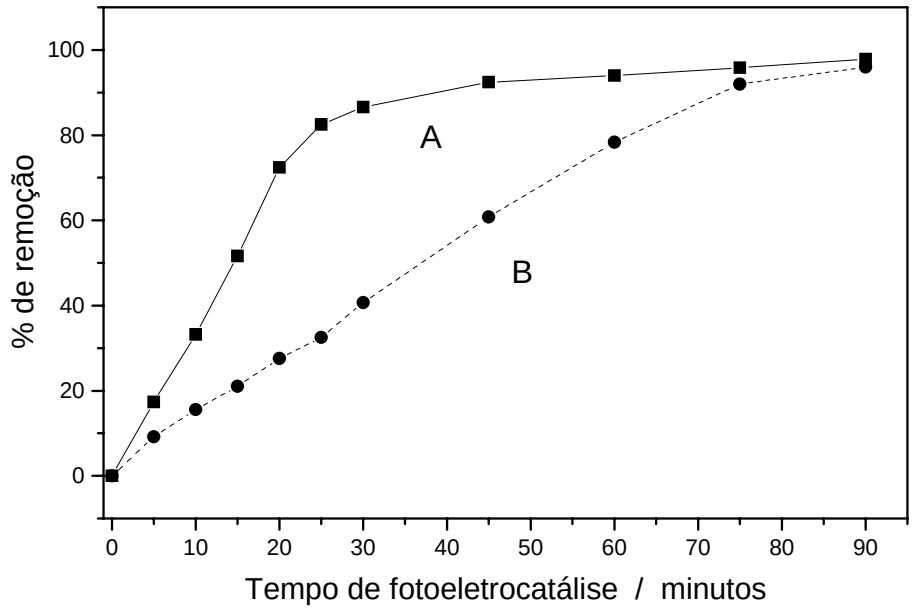


Figura 26: Comparação entre a porcentagem de remoção das bandas em (A) corante no λ = 500 nm (B) surfatante no λ = 285 nm no intervalo entre 0 - 90 min de fotoeletrocatálise.

A análise da Figura 26 mostra que após 90 min de fotoeletrocatálise obtém-se 98% de remoção da cor, sugerindo que a técnica de fotoeletrocatálise mostrou-se eficiente na descoloração do corante ácido vermelho 151 quando na presença do surfatante Tamol®.

Observa-se também que, após 90 min de fotoeletrocatálise, há 95% de remoção dos centros aromáticos presentes nas moléculas do surfatante e do corante.

A cinética de degradação da solução de corante ácido vermelho 151 contendo o surfatante foi determinada através da relação ln $[A_t/A_0]$ *vs* tempo de fotoeletrocatálise, tomando-se para tal o decréscimo da absorbância em λ = 500 nm e 285 nm, referentes, respectivamente, ao comprimento de onda de máxima absorção do corante e do surfatante.

Nestas condições experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do corante e dos aromáticos presentes nas moléculas do corante e do surfatante, como mostra a Figura 27.

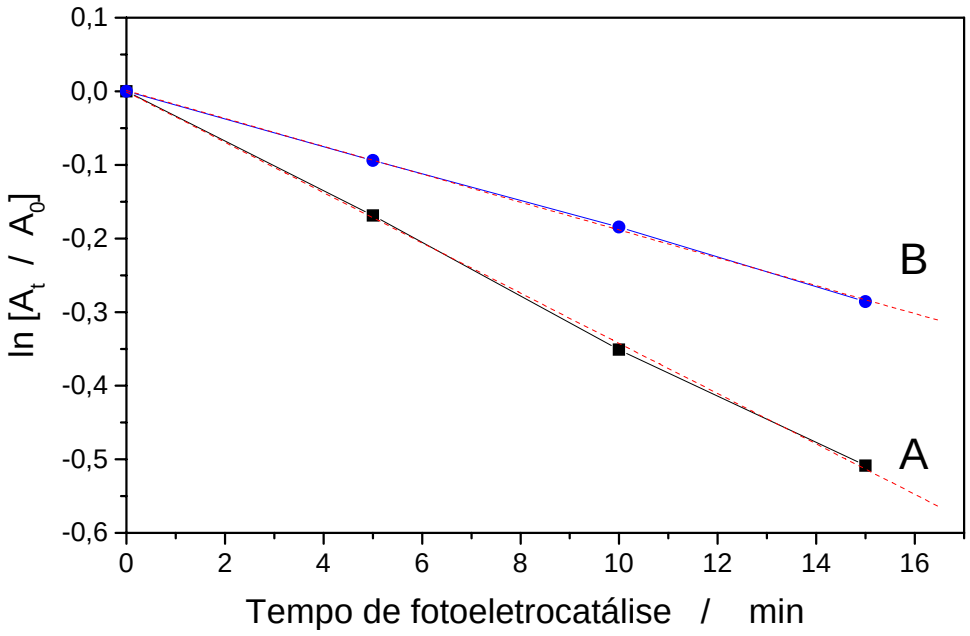


Figura 27: Gráfico de ln (A_t/A_0) versus tempo de fotoeletrocatálise do corante ácido 151 e do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0, sob potencial de + 1,0 V em (A) 500 nm e (B) 285 nm.

A partir destes dados estimou-se o valor da constante de velocidade de oxidação fotoeletrocatalítica do corante na presença do surfatante (k) que é de 0,034 min^{-1} (500 nm) e de 0,020 min^{-1} (285nm) para a remoção do surfatante.

Observa-se que a constante de velocidade do surfatante quando na presença do corante é baixa isso se deve ao fato de que a intensidade de luz que chega à superfície do eletrodo de Ti/TiO_2 é menor devido à presença do corante em solução o que provoca a diminuição da eficiência do processo fotoeletrocatalítico e, conseqüentemente, a velocidade de degradação do Tamol®.

Apesar disso, os resultados obtidos mostraram que a oxidação fotoeletrocatalítica pode ser usada com sucesso para a remoção do corante na amostra concomitante à remoção do surfatante Tamol®.

4.1.2.7. Influência do pH na degradação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151.

A influência do pH na degradação fotoeletrocatalítica da solução de corante ácido vermelho 151 contendo o surfatante Tamol® foi estudada para as soluções de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em pH 2,0; 6,0 e 12,0, aplicando-se um potencial de + 1,0V.

Alíquotas destas soluções foram retiradas em intervalos de tempo controlados e analisadas por espectrofotometria UV-Vis durante 90 min de fotoeletrocatálise em diferentes valores de pH cujo decaimento da absorbância *vs.* tempo de fotoeletrocatálise pode ser observado na Figura 28.

Na Figura 28-I, observa-se que a banda de absorção do cromóforo foi sucessivamente diminuída em todos os valores de pH investigados e ao redor de 86% de remoção da cor é obtida após 20 min em valores de pH 2,0 e 6,0. No entanto, a banda em 285 nm, Figura 28-II, também diminui menos acentuadamente e apresenta apenas 30% de redução após 20 min de fotoeletrocatálise. Pode-se também observar que a banda em 232 nm, Figura 28-III, permanece constante nos 20 min iniciais de reação, porém é fortemente reduzida após 60 min em valores de pH 2,0 e 6,0.

Por outro lado, observa-se que em pH = 12, Figura 28-I, a absorbância no comprimento de onda de 500 nm também diminuiu 80% após 20 min de oxidação fotoeletrocatalítica, mas as bandas em 285 nm e 232 nm, Figuras 28-II e 28-III, permanecem constantes nos primeiros 30 min de fotoeletrocatálise. Isso indica que provavelmente a oxidação fotoeletrocatalítica do corante em meio alcalino é desfavorecida pela formação de carbonato durante a eletrólise ou há a formação de intermediários mais recalcitrantes neste meio.

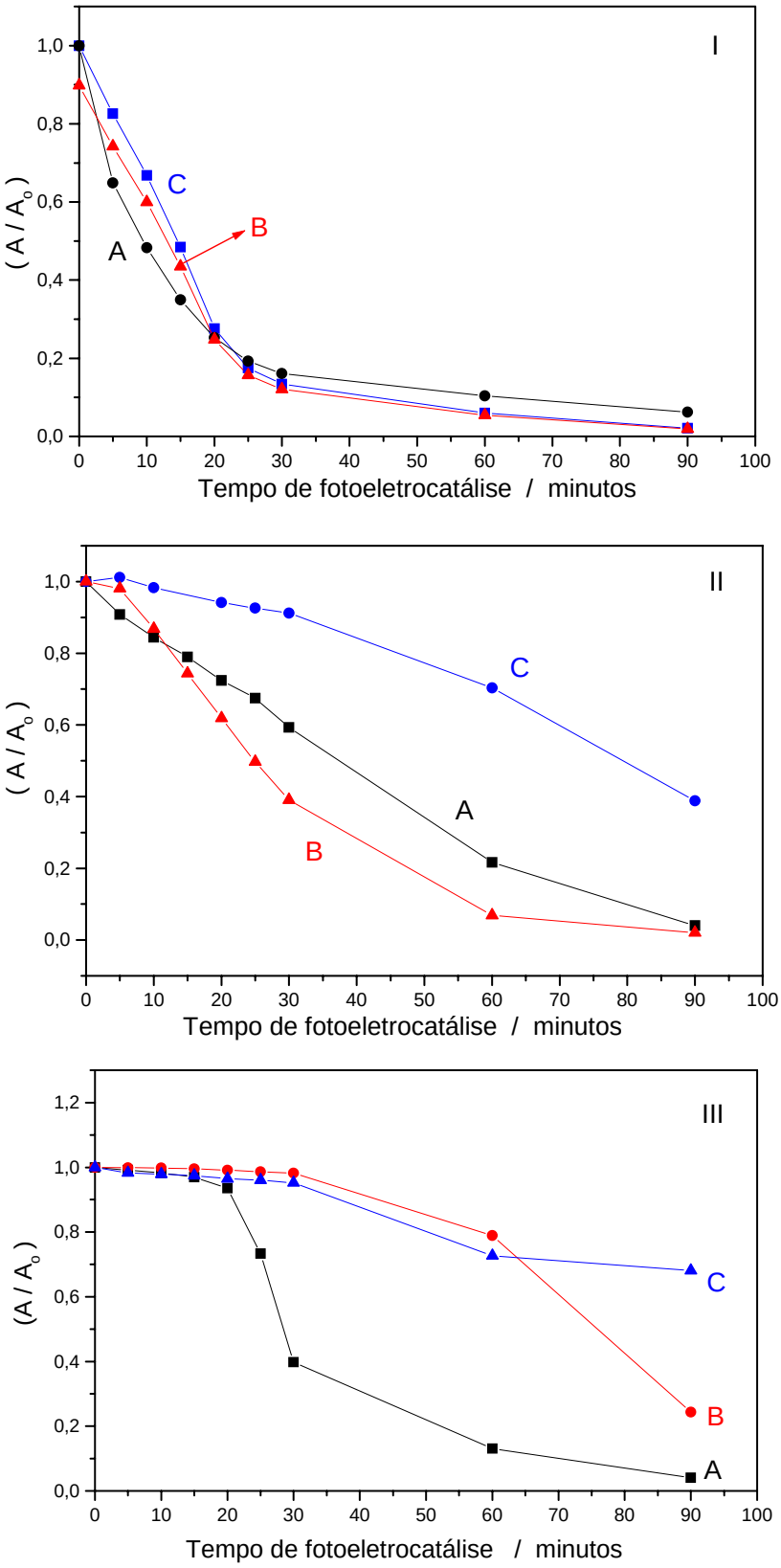


Figura 28: Gráfico da Evolução da degradação fotoeletrocatalítica no (I) λ = 500 nm, (II) λ = 285 nm e (III) λ = 232 nm do corante ácido vermelho 151 e do surfatante Tamol® em solução de Na_2SO_4 pH (A) 2,0; (B) 6,0 e (C) 12,0.

A cinética de degradação das soluções de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em diferentes valores de pH foi determinada nos primeiros minutos de fotoeletrocatálise, através da relação ln (A_t/A_0) *vs* tempo, para o comprimento de onda de 500 nm, Figura 29.

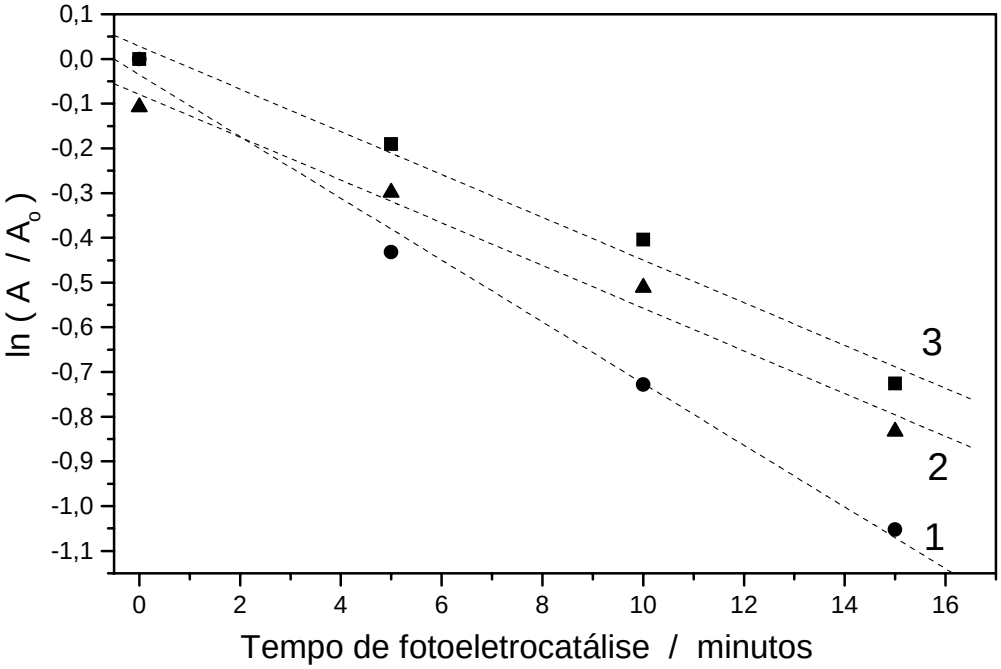


Figura 29: Gráfico do ln (A / A_o) versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de corante ácido vermelho 151 contendo o surfatante Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0V em (1) pH = 2,0; (2) pH = 6,0 e (3) pH = 12,0 no comprimento de onda de 500 nm.

Nestas condições experimentais, a Figura 29, mostra que relações lineares foram obtidas demonstrando que a oxidação fotoeletrocatalítica do corante na presença do surfatante Tamol® nos diferentes valores de pH estudados ocorre segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem (ATKINS e TRAPP, 1994), de acordo com a equação 19:

$$\ln\left(\frac{A}{A_o}\right) = -\kappa t \qquad (19)$$

em que A é a absorbância da solução de corante contendo Tamol® em um determinado tempo, A_o é a absorbância inicial da solução de corante contendo Tamol® e k é constante de velocidade.

A partir destes gráficos estimou-se o valor da constante de velocidade (k) de oxidação fotoeletrocatalítica da solução de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® nos diferentes valores de pH estudados, no comprimento de onda de 500 nm, cujos valores são mostrados na Tabela 2.

Estes resultados mostram que a técnica de fotoeletrocatálise é eficiente não só para a degradação do corante ácido vermelho 151, mas também do surfatante Tamol® e valores de pH = 2,0 constituem o melhor meio para o tratamento fotoeletrocatalítico.

Tabela 2: Constantes de velocidade (k) para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de Ti/TiO_2 de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em diferentes valores de pH = 2,0; 6,0 e 12,0 nos comprimentos de onda de 500 nm. R = Coeficiente de correlação linear

pH	λ = 500nm	
	k / min^{-1}	R
2,0	0,0527	0,998
6,0	0,0490	0,998
12,0	0,0478	0,998

Considerando que nem sempre a degradação do corante e do Tamol® significa a completa mineralização do corante e do surfatante em solução investigou-se a seguir o efeito da oxidação fotoeletrocatalítica das soluções de corante e Tamol® em pH = 2,0; 6,0 e 12,0 no teor de carbono orgânico total.

4.1.2.8. Análise da remoção do carbono orgânico total

As amostras submetidas a oxidação fotoeletrocatalítica das soluções 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em valores de pH de 2,0; 6,0 e 12,0 foram analisadas em um analisador de carbono e os resultados da remoção do COT são apresentados na Figura 28.

Na Figura 30 observa-se que em pH = 2,0, a oxidação do corante promove 81,3% de remoção de COT após 90 min de oxidação fotoeletrocatalítica. Por outro lado, em pH = 6,0 e pH 12,0 a remoção de COT é mais lenta atingindo-se 65,7% e 69%, respectivamente, após 120 min de tratamento. Esses resultados indicam que embora a mineralização não tenha sido completa ela é bastante expressiva para a solução de corante e Tamol® em pH = 2,0.

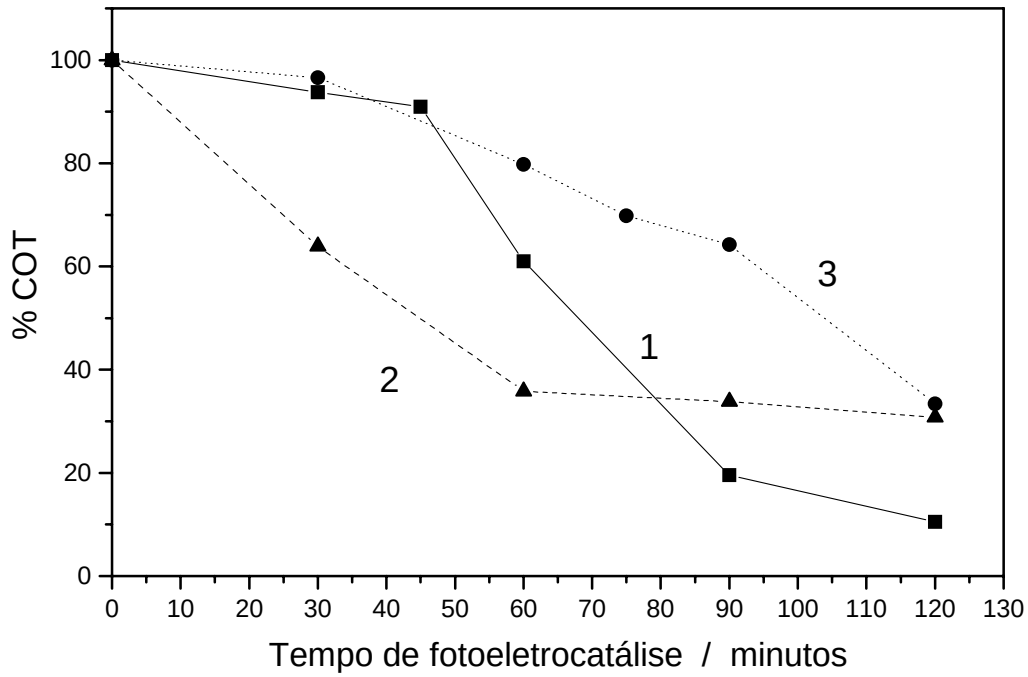


Figura 30: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para as soluções submetidas a oxidação fotoeletrocatalíticas de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em (1) pH = 2,0; (2) pH = 6,0 e (3) pH = 12,0.

4.1.2.9. Análise da oxidação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151 por cromatografia líquida de Alta eficiência acoplada com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD).

A otimização dos parâmetros cromatográficos quanto à influência da composição da fase móvel e de sua proporção foi investigada para duas fases binárias: acetonitrila/ Água e Acetonitrila/tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}.

O corante ácido 151 na concentração de $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, preparado em 100% de acetonitrila, foi analisado sob temperatura do forno de 40 ºC e fluxo de 1,0 mL min^{-1}. A fase estacionária utilizada foi uma coluna C-18. Testes iniciais usando 80:20 e 70:30 de Acetonitrila/Água como fase móvel mostraram picos largos ou pouco definidos. Separações cromatográficas de compostos iônicos tendem a ser mais complicadas que a de moléculas neutras. Usualmente, a separação de compostos ionizáveis pode ser melhor definida em meio que permite a supressão da ionização, ou completa ionização e separação por formação de par iônico ou por troca iônica (KHAMIS et al., 2005).

Desse modo, optou-se, a seguir, ao uso de fase móvel composta por Acetonitrila/Tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1} nas seguintes proporções: 75:25 e 50:50. Melhor

separação do corante ocorreu em meio de 50:50 acetonitrila/tampão fosfato, como mostra a Figura 31, em que o corante apresenta pico bem definido no tempo de retenção de 7,8 min.

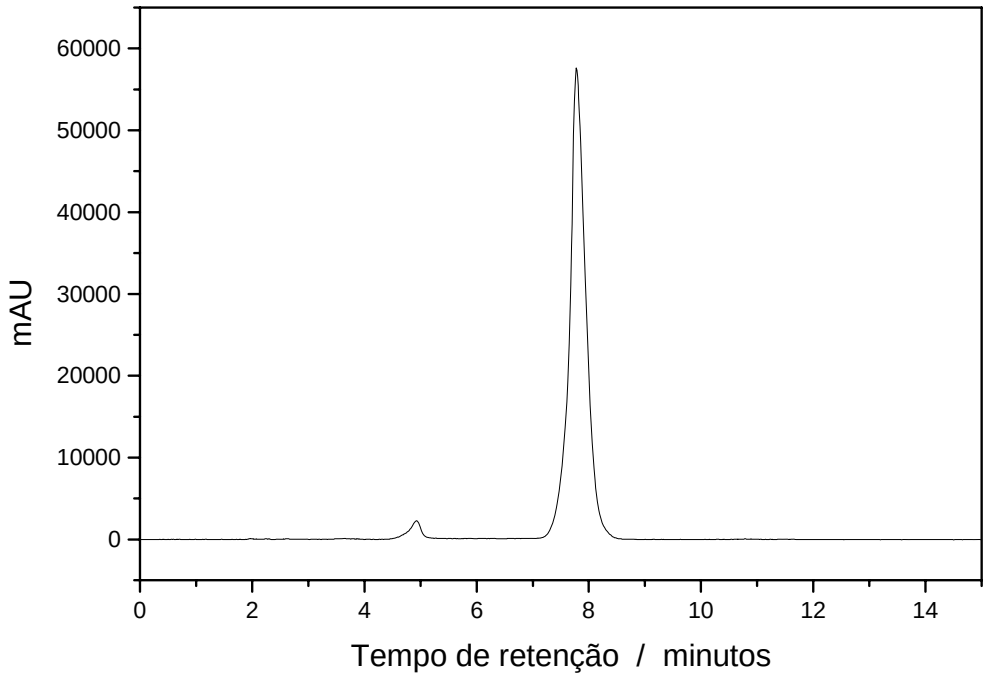


Figura 31: Cromatogramas CLAE-DAD do corante ácido 151 em fase móvel 50% Acetonitrila/ 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}. T = 40 ºC, f = 1,00 mL min^{-1}. (λ = 500 nm).

A seguir, construiu-se uma curva analítica colocando-se em gráfico as áreas do pico correspondentes aos cromatogramas obtidos a partir da otimização da fase móvel: 50% acetonitrila / 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}, T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1} e tempo de corrida de 15 min para a concentração do corante entre $3,2x10^{-6}$ mol L^{-1} e $5x10^{-5}$ mol L^{-1}. As espécies foram analisadas segundo o tempo de retenção e os respectivos cromatogramas foi registrado no λ = 500 nm. O corante ácido 151 foi solubilizado em acetonitrila e injetado em triplicata, sendo cada injeção correspondente a uma concentração determinada. Para uma maior precisão foi utilizado o injetor automático.

A curva analítica é linear em todo o intervalo, segundo a equação: A = 20581,5 + $2,50x10^{10}$ C e R = 0,992. Sendo A = área (mAU), C = concentração (mol L^{-1}) e R = coeficiente de correlação linear. A sensibilidade do método expressa pelo coeficiente angular é de $2,5x10^{10}$ mol L^{-1} e o limite de detecção foi obtido através da fórmula:

$$3\,\frac{SD}{B}$$

em que SD é o desvio padrão e B é o coeficiente angular da reta obtido através do gráfico de regressão linear sendo encontrado valores de $6,5x10^{-6}$ mol L^{-1}.

A Figura 32 ilustra o cromatograma obtido antes e após a oxidação fotoeletrocatalítica de 0,003% (m/v) do corante ácido 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, na presença de 0,009% (m/v) do surfatantes Tamol®, submetido a 120 min de fotoeletrocatálise, utilizando-se anodo de Ti/TiO_2 sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV.

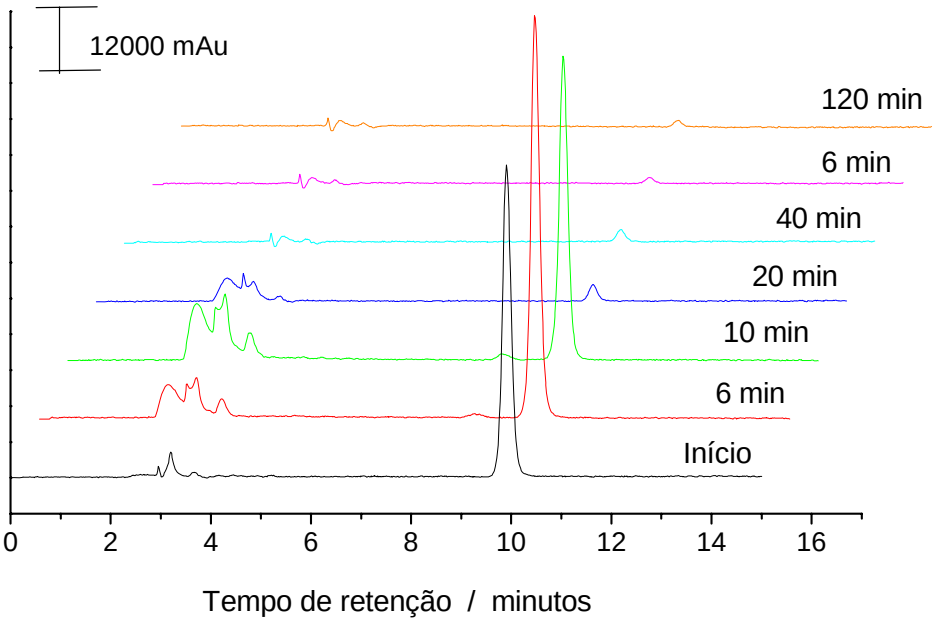


Figura 32: Cromatograma CLAE – DAD da solução de corante ácido 151, na presença do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, fotoeletrocatalisado por 120 min, no E = + 1,0 V. Fase móvel: 50% Acetonitrila / 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}. (λ = 500 nm).

O cromatograma, apresentado na Figura 32, mostra que o pico do corante, na presença do surfatante ocorre no tempo de retenção de 9,8 min, e sua intensidade é ligeiramente aumentada nos primeiros minutos de fotoeletrocatálise, provavelmente devido a quebra do sistema miscelar e a liberação do corante para a solução, como pode ser visualizado na Figura 33. No entanto, após 10 min sua intensidade é diminuída sucessivamente com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise até sua total supressão, Figura 33, obtendo 95% de remoção do corante da solução.

Do mesmo modo, observa-se nos cromatogramas vários picos em tempos de retenção ao redor de 3 min que aumentam de intensidade nos 10 min iniciais de fotoeletrocatálise. Porém, são sucessivamente diminuídos e extintos após 120 min de tratamento, indicando que o método é eficiente não apenas na remoção do corante bem como na remoção do surfatante.

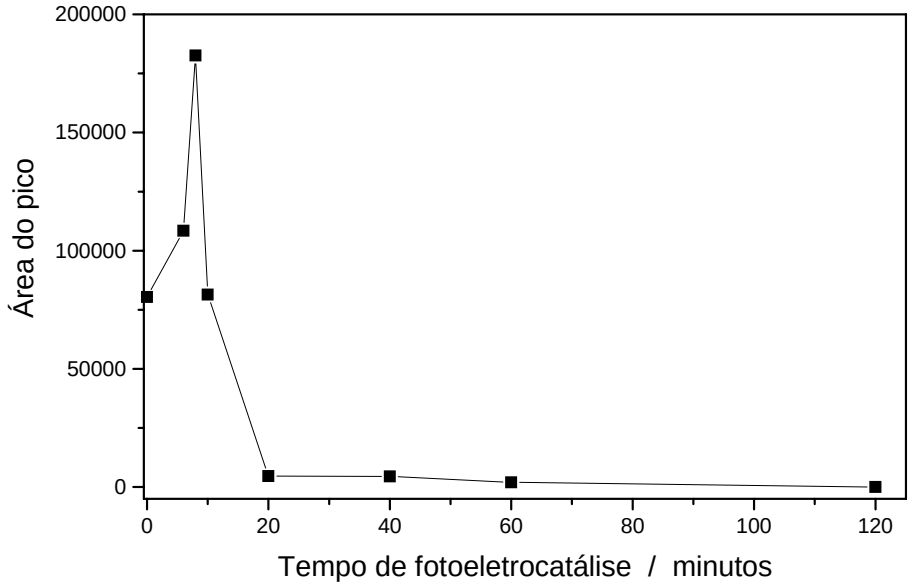


Figura 33: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante ácido 151, na presença do surfatante, no t_r = 9,8 min pela técnica CLAE –DAD vs tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 50% Acetonitrila / 50% tampão fosfato $1x10^{-3}$ mol L^{-1}, Temperatura da coluna = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 500 nm).

4.1.2.10. Aplicação do processo fotoeletrocatalítico na redução de crômio (VI).

Esses estudos foram iniciados investigando-se a quantificação de crômio (VI) pelo método colorimétrico oficial (CLESCERI *et al.*, 1989) por meio da reação com a difenilcarbazida. A reação baseia-se na complexação de Cr(VI) e a difenilcarbazida em meio ácido formando um complexo de coloração vermelho com absorbância máxima em 540 nm. Construiu-se uma curva analítica para a dosagem de Cr(VI) em solução aquosa no intervalo de $2x10^{-6}$ a $3,5x10^{-5}$ mol L^{-1}, cujo gráfico é mostrado na Figura 34.

A curva analítica é linear em todo o intervalo de concentração e segue a equação: Y = -0,00357 + 189778,42 C e R = 0,999. Sendo Y = absorbância, C = concentração (mol L^{-1}) e R = coeficiente de correlação linear. O limite de detecção, usando-se o método foi de $3,13 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}.

A seguir investigou-se a possibilidade da redução de Cr(VI) empregando-se a técnica fotoeletrocatalítica.

A caracterização voltamétrica do eletrodo de Ti/TiO_2 sob iluminação ultravioleta foi investigada por meio de varreduras lineares de potencial, a 10 mVs^{-1}, no intervalo de - 0,5 a

+ 1,0 V *vs.* Ag/AgCl quando na presença de diferentes concentrações de Cr(VI) entre 0 a 3,0 x 10^{-4} mol L^{-1}, cujas curvas são mostradas na Figura 35.

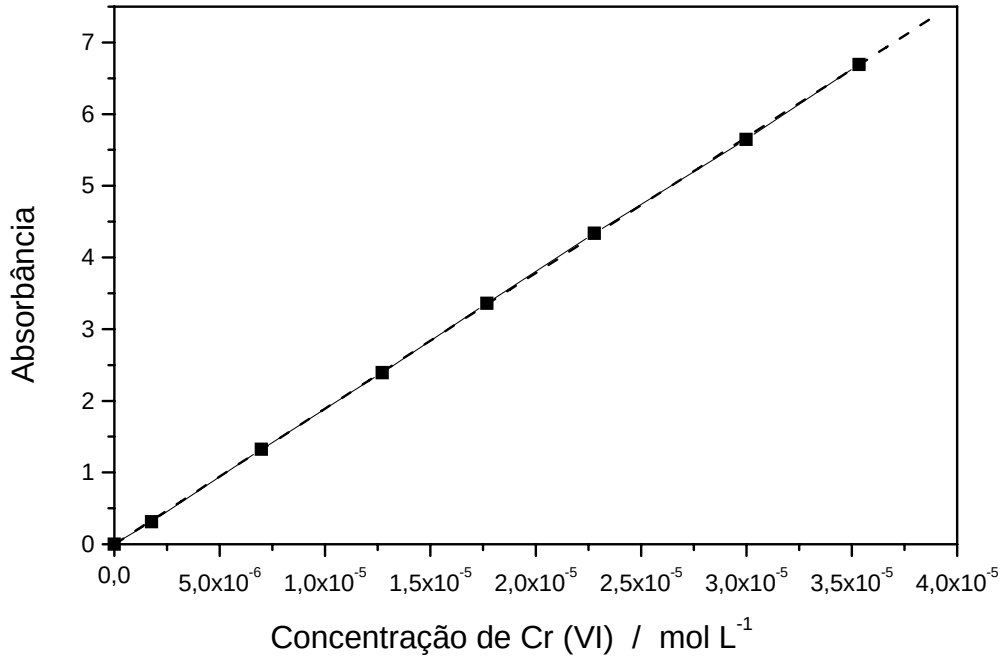


Figura 34: Curva analítica obtida para Cr(VI) na presença de difenilcarbazida cujo complexo apresenta máxima absorbância no λ = 540 nm.

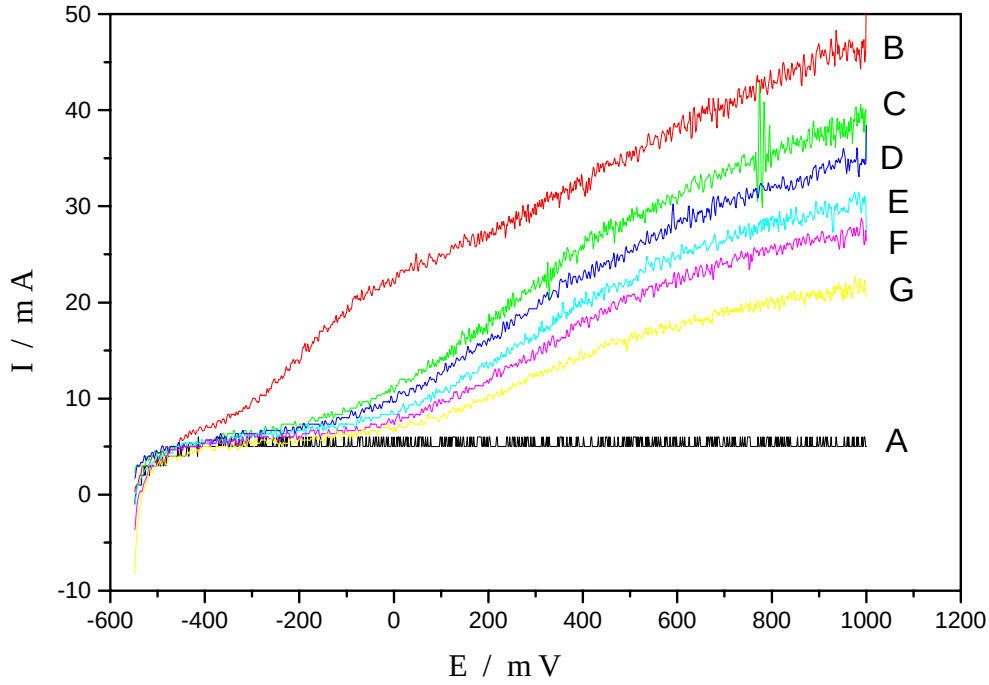


Figura 35: Curvas de fotocorrente potencial *vs.* Ag/AgCl obtidas para o eletrodo de Ti/TiO_2 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sem irradiação (curva A) e sob irradiação UV para diferentes concentrações de Dicromato de Potássio (B) 0 mol L^{-1}; (C) 5,0x10^{-6} mol L^{-1}; (D) 1,0x10^{-5} molL^{-1}; (E) 5,0x10^{-5} mol L^{-1}; (F) 1,0x10^{-4} mol L^{-1} e (G) 3,0x10^{-4} mol L^{-1}. Velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}.

Sob irradiação, Figura 35, curva B, e sem crômio, observa-se uma onda bem definida com início em potencial maior que – 0,40 V *vs.* eletrodo de Ag/AgCl com alta densidade de fotocorrente. Porém esta corrente diminui acentuadamente em função do aumento da concentração do crômio (VI) na solução, como mostram as curvas C a G da Figura 35. Os respectivos valores da máxima corrente tomados em potencial de + 0,8 V em função da concentração de Cromio (VI) foram colocados em um gráfico e mostrados na Figura 36.

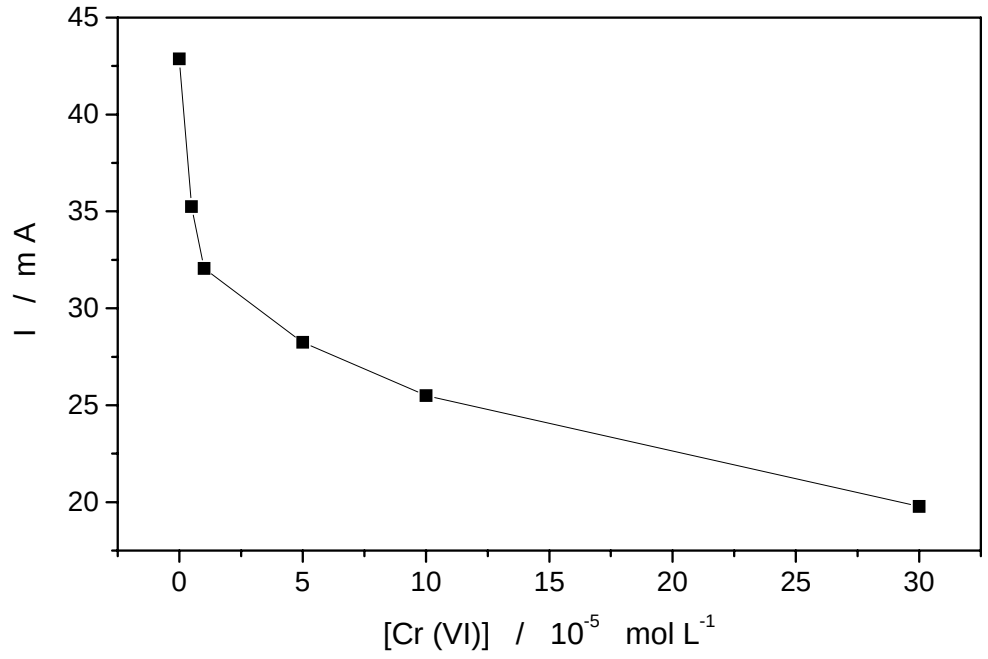


Figura 36: Fotocorrente (I) *vs.* concentração do crômio (VI), obtidas para o eletrodo de Ti/TiO_2 *vs.* Ag/AgCl para a solução de dicromato de potássio em diferentes concentrações em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. Dicromato de Potássio (B) 0 mol L^{-1}; (C) $5{,}0x10^{-6}$ mol L^{-1}; (D) $1{,}0x10^{-5}$ molL^{-1}; (E) $5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1}; (F) $1{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} e (G) $3{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1}. Velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}.

Os resultados obtidos na Figura 36 mostram que, conforme aumenta a concentração do crômio (VI), a fotocorrente diminui, isso ocorre provavelmente porque o crômio (VI) é adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Ti/TiO_2, competindo com adsorção das moléculas de água, ou o aumento da concentração de Cr(VI) aumenta a cor da solução diminuindo a intensidade de luz que atinge a superfície do eletrodo de Ti/TiO_2. Ambos os processos desfavorem a fotoativação do eletrodo e, conseqüentemente, a eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

Considerando que, em efluentes de curtume, o descarte de crômio ocorre concomitantemente à ocorrência de corantes ácidos e surfatantess, bem como de outros poluentes orgânicos, investigou-se a possibilidade de redução do Cr(VI) em meio contendo corante e surfatantes.

Desta forma investigou-se a oxidação fotoeletrocatalítica da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH de 2,0; mimetizando as condições reais de um efluente de curtume. As amostras foram submetidas a potencial de + 1,0 V, em uma célula de um único compartimento.

Alíquotas dessa solução foram retiradas, em intervalos de tempo controlados, e analisadas por espectrofotometria UV-Vis durante os 60 min de fotoeletrocatálise e o respectivo espectro de absorbância na região do UV-Visível é apresentado na Figura 37, cujo decaimento da absorbância *vs.* tempo de fotoeletrocatálise pode ser observado na Figura 38.

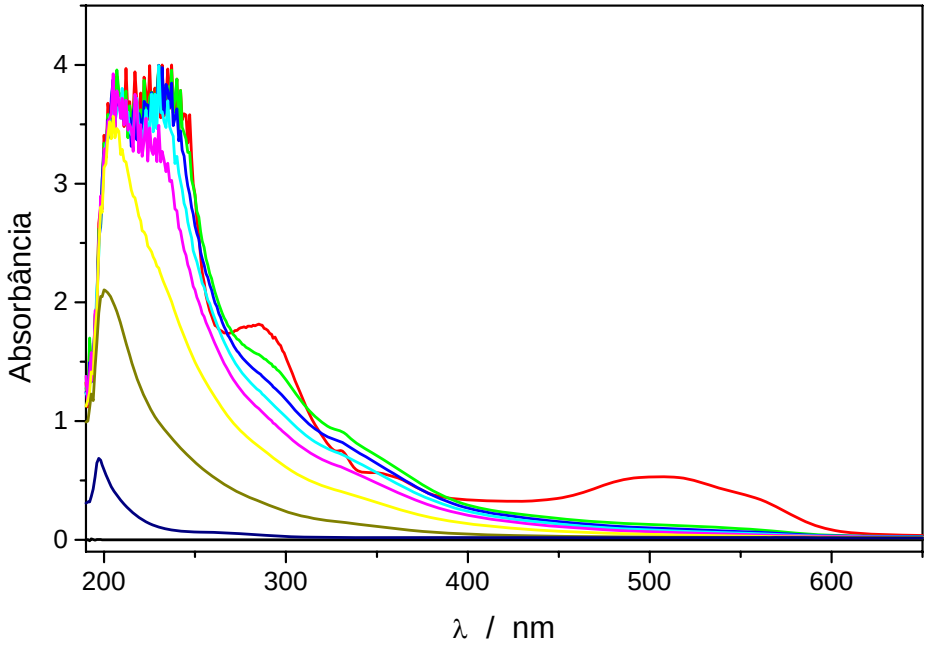


Figura 37: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0 sob potencial de +1,0 V e irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 5 min; (–) 10 min; (–) 15 min, (–) 20 min, (–) 30 min, (–) 45 min e (–) 60 min.

Na Figura 38-A, observa-se que em pH 2,0, no intervalo de tempo de 0- 30 min, todas as bandas de absorção referentes aos centros aromáticos presentes na estrutura do surfatante Tamol®, em 285 nm, diminuem de intensidade em função do aumento de tempo de fotoeletrocatálise até total supressão após 60 min de análise. Do mesmo modo, observa-se que a banda em 500 nm, Figura 38-B, referente ao cromóforo, decresce rapidamente em função do aumento do tempo de fotoeletrocatálise até sua total supressão após 45 min de análise.

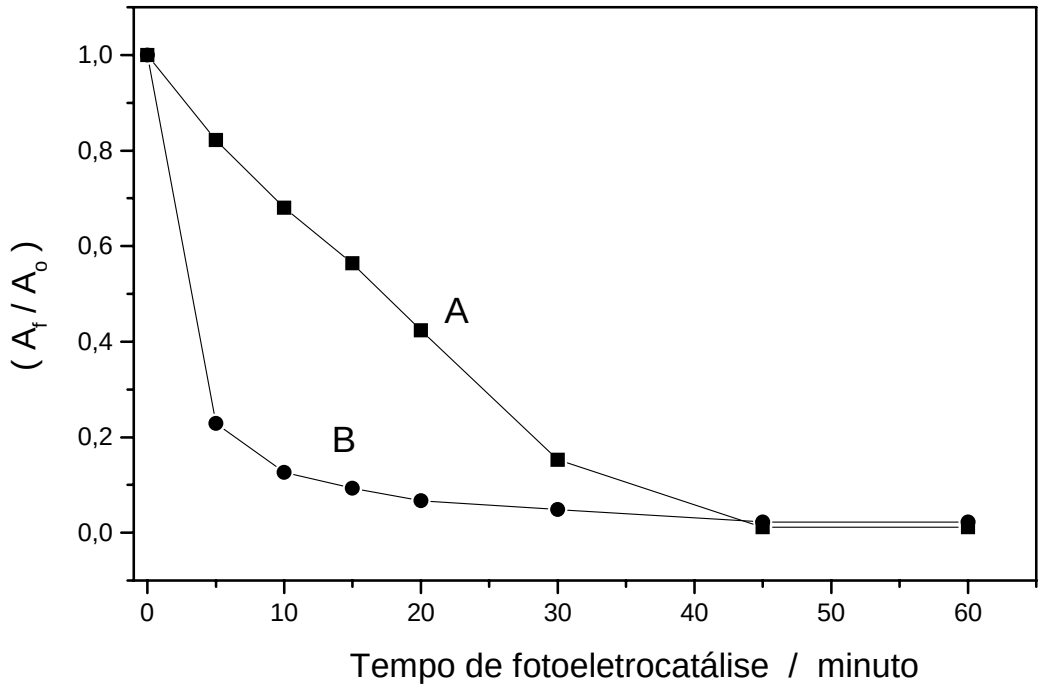


Figura 38: Gráfico da evolução da degradação fotoeletrocatalítica no (A) λ = 285 nm e (B) λ = 500 nm da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,0.

A cinética de degradação dessa solução ($4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0) foi determinada para os primeiros 20 min de fotoeletrocatálise através da relação ln (A_t/A_0) *vs* tempo de fotoeletrocatálise tomando-se, para tal, o decréscimo da absorbância em λ = 500 nm e 285 nm, referentes, respectivamente, ao comprimento de onda de máxima absorção do corante e do surfatante.

Nessas condições experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação dos aromáticos presentes na molécula do surfatante Tamol®, como mostra a Figura 39. A partir destes dados estimou-se o valor da constante de velocidade correspondente à oxidação fotoeletrocatalítica do surfatantes na solução (k) que é de 0,042 min^{-1} (285 nm).

No entanto, a degradação do corante ácido vermelho 151 na presença de dicromato de potássio e do surfatantes Tamol® em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0, segue uma cinética de segunda-ordem (equações 20 e 21) como mostra a relação $1/A_0$ *vs* tempo de fotoeletrocatálise (ATKINS, 1994) (λ = 500 nm) apresentado na Figura 40. Isso pode ser atribuído provavelmente à formação de complexos entre o Cr(VI) e o corante ácido vermelho 151.

$$\frac{1}{[A]} = KT + \frac{1}{[A_o]} \qquad (20)$$

ou

$$\frac{[A_o]}{[A]} = K[A_o]\, t + 1 \qquad (21)$$

em que A é a absorbância do corante ácido vermelho 151 em um determinado tempo, A_o é a absorbância inicial do corante ácido vermelho 151 e k é constante de velocidade. A partir desse gráfico estimou-se o valor da constante de velocidade (k) de oxidação fotoeletrocatalítica da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0, no comprimento de onda de 500 nm, cujo valor encontrado foi de 1,38 cm^3 min^{-1}.

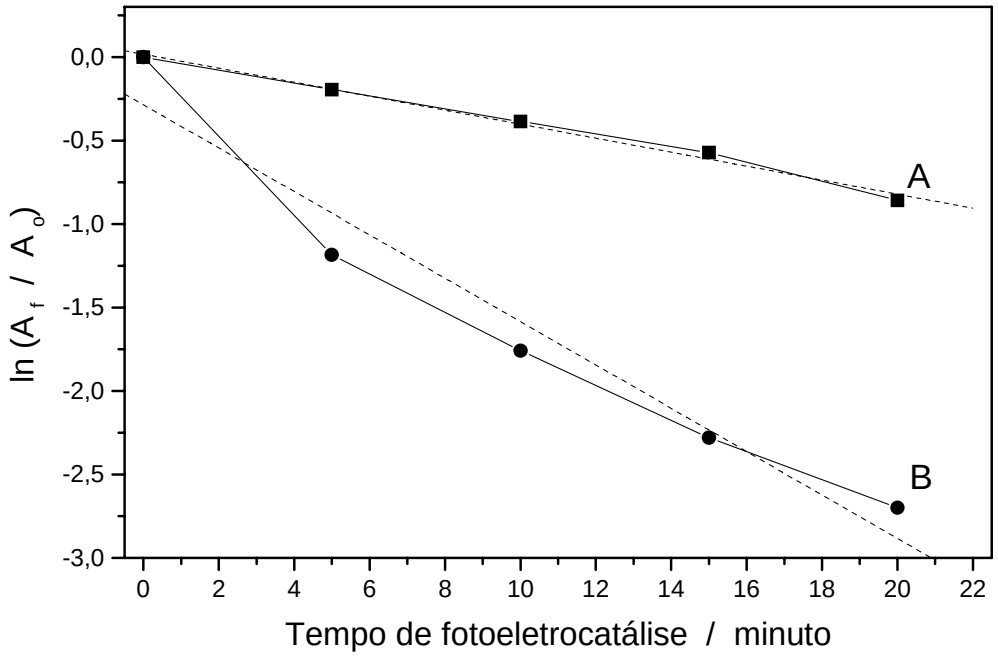


Figura 39: Gráfico do ln (A_t/A_o) *vs.* tempo de fotoeletrocatálise da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0; nos comprimentos de onda de (A) λ = 285 nm e (B) λ = 500 nm, sob potencial de + 1,0 V.

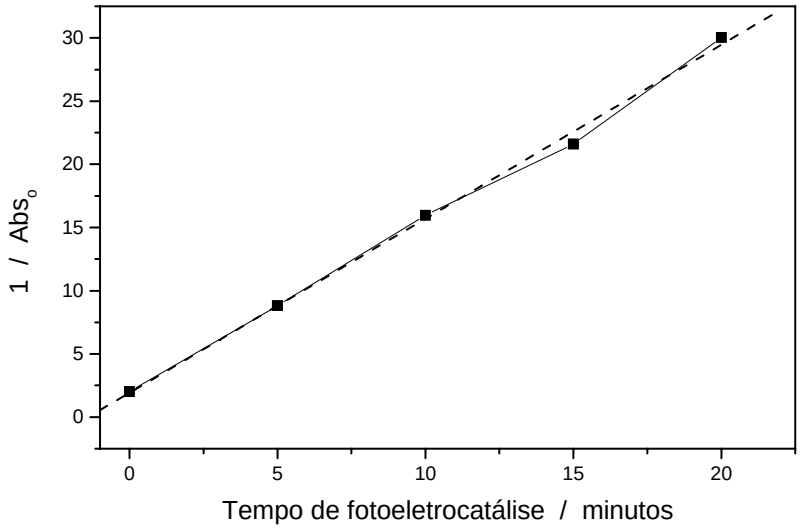


Figura 40: Gráfico de $1/Abs_o$ versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0; no comprimento de onda de 500nm, sob potencial de + 1,0V.

A análise de Cr(VI) na solução fotoeletrocatalisada, nas mesmas condições experimentais, foi feita segundo o método espectrofotométrico da difenilcarbazida, e a redução de Cr(VI) a Cr(III) pode ser observada na Figura 41.

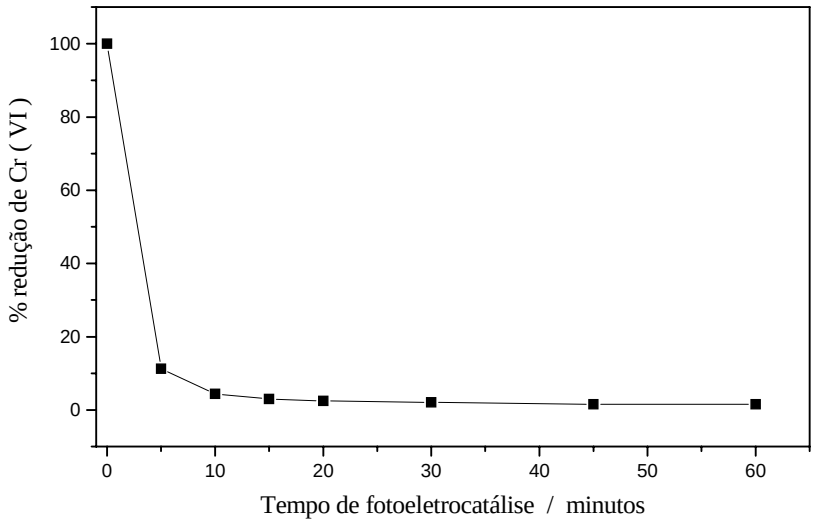


Figura 41: Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH = 2,0, fotoeletrocatalisada por 60 min, sob potencial de +1,0 V, tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm.

A análise da Figura 41 mostra que, após 60 min de fotoeletrocatálise, obteve-se 99% de remoção de Cr(VI) a Cr(III) quando o mesmo encontra-se na presença de corante ácido vermelho 151 e do surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,0.

Esse comportamento poderia ser explicado pelo fato de que, enquanto o corante ácido vermelho 151 é oxidado no ânodo (Ti/TiO_2) pelas lacunas fotogeradas e/ou pelos radicais hidroxilas formados na superfície do semicondutor, equação 25, o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) no cátodo (rede de Pt) pelo elétron gerado durante a exposição do semicondutor à radiação ultravioleta, equação 22.

No entanto, estudos realizados monitorando-se a oxidação fotoeletrocatalítica de amostras contendo somente a solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} sob potencial de + 1,0 V não apresentaram nenhuma mudança na concentração de Cr(VI).

Isso pode ser explicado pelo fato de que, durante a fotoeletrocatálise, a exposição do semicondutor à radiação ultravioleta excita elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os elétrons direcionados ao cátodo seriam responsáveis pela redução do Cr(VI) a Cr(III), como mostra a equação 22. Porém o Cr(III) formado poderia estar sendo reoxidado a Cr(VI) na superfície do fotoânodo pelas lacunas ou radical hidroxila, impedindo assim a redução de Cr(VI) a Cr(III) como processo final, conforme demonstrado abaixo.

Considerando que em meio neutro, a espécie de $Cr_2O_7^{2-}$ encontra-se preferivelmente como CrO_4^{2-} (DAS *et al.*, 2005), a redução fotoeletrocatalítica do Cr(VI) a Cr(III) ocorreria segundo a transferência de 3 elétrons no contra eletrodo

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4\,H_2O \quad (22)$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (23)$$

Como a célula é de um único compartimento o Cr(III) formado poderia sofrer reoxidação com o radical hidroxila formado na superfície do semicondutor, segundo as equações 24, 25, 26 e 27:

$$TiO_2 + hv \rightleftharpoons TiO_2 - e_{bc}^- + TiO_2 - h_{bv}^+ \quad (24)$$

$$TiO_2 - h^+_{bv} + H_2O_{ads} \rightleftharpoons TiO_2 - OH^{\bullet}_s + H^+ \quad (25)$$

$$Cr^{3+} + TiO_2 - OH^{\bullet}_s + 4\,H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3e^- \quad (26)$$

ou

$$TiO_2 - Cr^{3+} + h^+_{bv} \rightleftharpoons Ti - Cr\,(VI) \quad (27)$$

Considerando que o corante pode ocorrer no efluente na forma complexada com o Cr(VI), investigou-se a seguir essa possibilidade, monitorando-se os espectros de absorbância para o corante na presença de diferentes concentrações de Cr(VI).

4.1.2.11. Formação de complexos entre Cr(VI) e o corante ácido vermelho 151.

O efeito do tempo sobre a estabilidade da solução contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} na ausência e na presença de concentrações de dicromato de potássio mantidas entre 0 - 1,0 x10^{-4} mol L^{-1} em diferentes valores de pH é mostrado na Figura 42.

Observa-se na Figura 42-A, que, para a solução de corante ácido vermelho 151 em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH = 2,0, quando na ausência do Cr(VI), o cromóforo apresenta absorbância constante durante as 24 horas estudadas. Entretanto, sob concentrações crescentes de Cr(VI) há uma diminuição da banda em 500 nm em função do tempo de análise.

Comportamento semelhante, embora menos acentuado, é observado para as soluções de corantes nos pH 6,0 e 12,0, como mostram as Figuras 42 (B e C). Isso, provavelmente, é indicativo de que em pH = 2,0 há a formação de um complexo entre Cr(VI) e o corante ácido vermelho 151, modificando o comportamento da cinética de degradação do corante, de pseudo-primeira ordem, na ausência de Cr(VI), para segunda ordem, conforme observado nos estudos anteriores de oxidação fotoeletrocatalítica (Figuras 39 e 40).

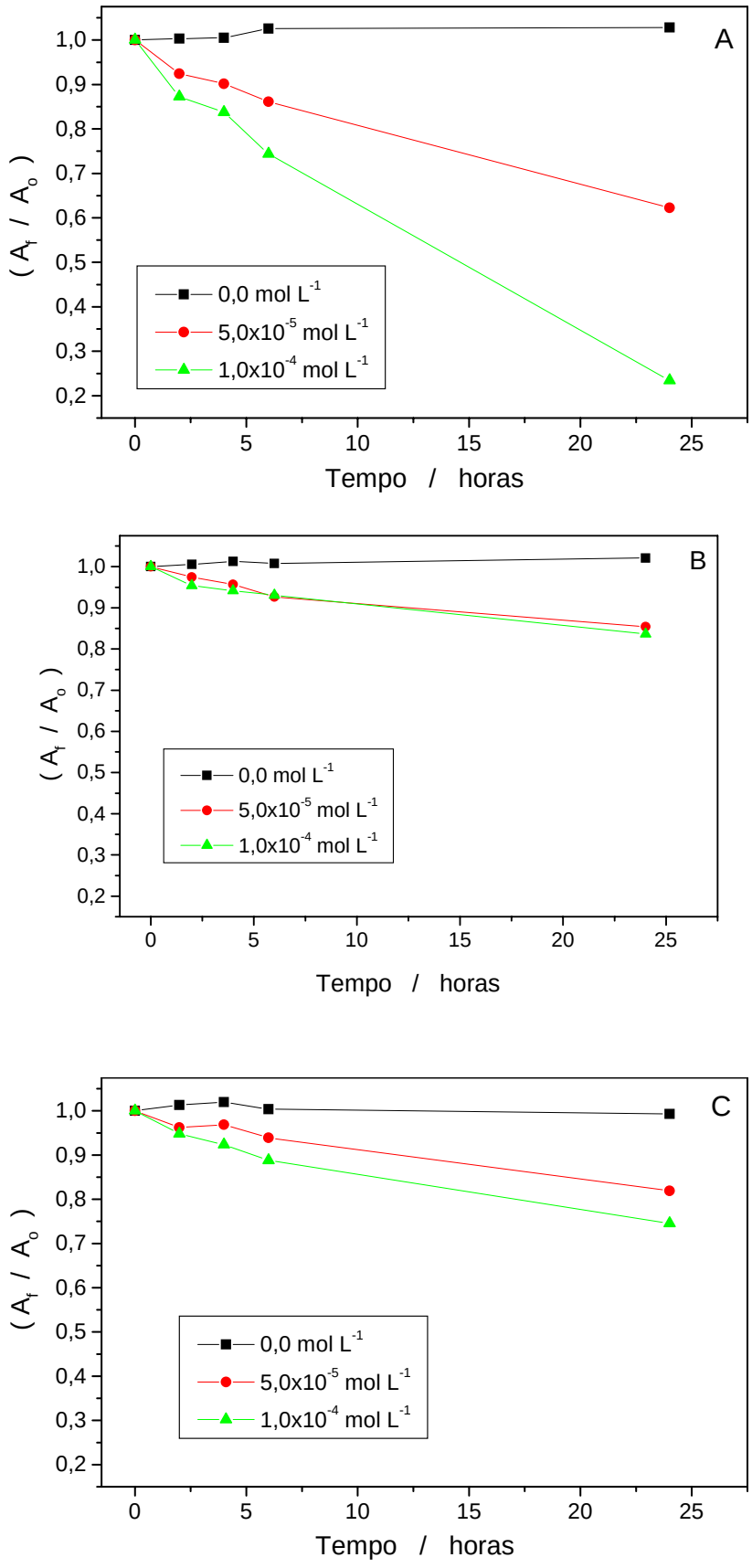


Figura 42: Gráfico da absorbância *vs.* tempo de reação em horas no λ = 500 nm da solução contendo 0,003% (m/v) do corante ácido 151 e 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,01 mol L^{-1} em diferentes concentrações de dicromato de potássio em (A) pH 2,0, (B) pH = 6,0; e (C) pH = 12,0.

4.1.2.12. Influência do pH

A Tabela 3 resume o efeito do pH na velocidade de descoloração do corante e na porcentagem de redução de Cr(VI) sob as mesmas condições experimentais. As análises foram monitoradas de alíquotas das soluções $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} submetidas à oxidação fotoeletrocatalítica em diferentes valores de pH 2,0; 6,0 e 12,0, mantendo o pH constante no decorrer do experimento.

Tabela 3: Constantes de Velocidade (k) para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodo de Ti/TiO_2 da solução de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes valores de pH 2,0; 6,0 e 12,0 e nos comprimentos de onda de 285 nm e 500 nm. R = Coeficiente de correlação linear.

pH	**Remoção de Cr(VI)**	**k / min^{-1} 1ª Ordem**	**k / cm^3 min^{-1} 2ª Ordem**	**R**	
remoção		**Surfatantes/ 285 nm**	Coloração/ 500 nm	**285nm**	**500nm**
2,0	98,5%	0,0420	1,3766	0,996	0,999
6,0	98,5%	0,0124	0,1993	0,950	0,997
12,0	40,0%	0,0083	0,3589	0,974	0,997

Analisando-se a Tabela 3 observa-se que o maior valor da constante de velocidade, nos dois comprimentos de onda estudados, para a degradação fotoeletrocatalítica de $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} dicromato de potássio na presença de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, ocorre em pH 2,0.

Adicionalmente, observou-se que a fotoeletrorredução de Cr(VI) a Cr(III) foi extremamente dependente do pH estudado. Obtendo-se 98,5% de redução de Cr(VI) a Cr(III) em pH 2,0 e 6,0 enquanto que no pH 12,0 obteve-se somente 40% de redução de Cr(VI) a Cr(III) durante os 60 min de fotoeletrocatálise estudados.

É conhecido da literatura (WELCH, et al., 2005 e SVANCARA, et al., 2004) que a variação do pH afeta os equilíbrios químicos envolvendo as espécies de CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$ de Cr(VI) em meio aquoso e a quantidade de cada espécie derivada da variação de Cr(VI), como uma função do pH, é representada no diagrama de espécies, como pode ser observado na Figura 43.

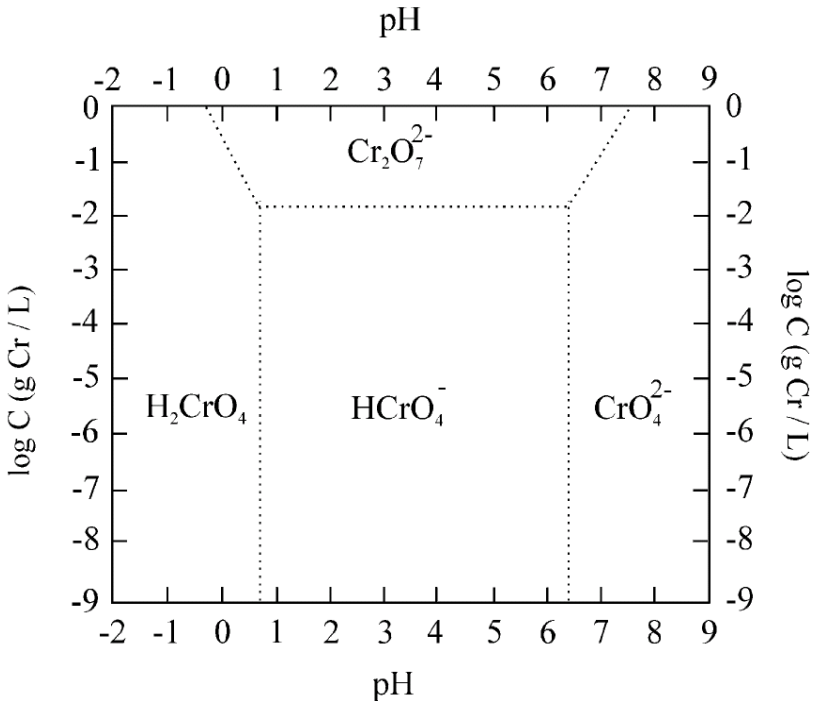


Figura 43: Diagrama de distribuição de espécies para o íon Cr a 25 °C de acordo com o diagrama de Pourbaix (WELCH, et al., 2005).

Portanto, de acordo com esse diagrama é possível indicar que, em condições extremamente ácidas, pH < 0,75, ocorre um equilíbrio químico envolvendo hidrogenocromato e sua mútua transformação a dihidrogenocromato de acordo com a equação 28.

$$HCrO_4^- + H^+ \rightarrow H_2CrO_4 \qquad (28)$$

Na faixa de pH de 0,75 < pH < 6,45 o íon cromato e o hidrogenocromato é a espécie predominante de acordo com as equações 29 e 30.

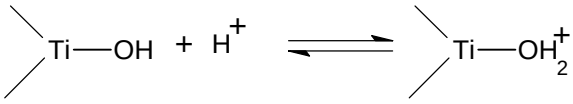
$$2\ HCrO_4\text{-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (29)$$

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HCrO_4^- \qquad (30)$$

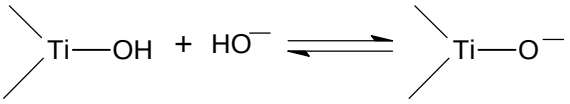
Em adição, em pH > 6,45 ocorre um novo equilíbrio químico envolvendo a geração de íons cromato, equação 31, o qual não apresenta eletroatividade.

$$HCrO_4^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H^+ \qquad (31)$$

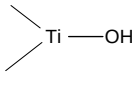
Adicionalmente, também é conhecido da literatura (PAPADAM, et al., 2007), que a variação do pH da solução influencia o estado de ionização da superfície do TiO_2 de acordo com as equações 32 e 33:



(32)



(33)

Nas equações (32) e (33)  representa a superfície primária hidratada funcional do TiO_2. Para os valores de pH maiores do que 5,9 (este valor corresponde ao ponto de carga zero do TiO_2) a superfície catalítica se torna carregada negativamente, impedindo, então, que as cargas negativas do corante bem como do ânion hidróxido adsorvam na superfície do TiO_2, isto explica a diminuição da degradação do corante e a diminuição da redução de Cr(VI) em solução alcalina, quando o cromato é preferencial e eletroinativo.

Inversamente, em meio ácido há o favorecimento da atração eletrostática entre ambos, superfície do eletrodo de TiO_2 e corante, carregados positivamente resultando no aumento da degradação do corante e conseqüente aumento na redução do Cr(VI) a Cr(III) (PAPADAM, et al., 2007).

Esses dados confirmam os estudos iniciais, os quais sugerem que a técnica de fotoeletrocatálise pode ser uma excelente alternativa para diminuir a concentração de crômio hexavalente, quando na presença do corante ácido vermelho 151 e do surfatante Tamol® em meio de sulfato de sódio em pH 2,0.

Deste modo, considerando-se os resultados obtidos escolheu o valor de pH = 2,0 como a melhor condição experimental para a fotoeletrocatálise do surfatante Tamol® e do corante ácido vermelho 151 concomitante a redução de Cr(VI).

4.1.2.13. Análise comparativa entre os métodos de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise

Amostras da solução de dicromato de potássio contendo o corante ácido vermelho 151 e o surfatante Tamol® em pH = 2,0, submetidas apenas aos processos de fotólise e de fotocatálise, foram comparadas nas mesmas condições experimentais de: $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,003% (m/v) corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 molL^{-1}, pH 2,0, fotoeletrocatalisadas sob potencial de + 1,0V.

Alíquotas das soluções fotolisadas, fotocatalisadas e fotoeletrocatalisadas foram retiradas em intervalos de tempo controlados e analisadas por espectrofotometria, na região de 190 a 800 nm, antes e após 60 min de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise, cujo decaimento da absorbância *vs* tempo de reação podem ser observados na Figura 44.

Na Figura 44-I (λ = 285 nm), observa-se que no intervalo de tempo entre 0 - 60 min de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise todas as bandas de absorção do surfatante Tamol® diminuem com o aumento do tempo de análise estudada, chegando, respectivamente, a 71,7%, 98,9% e 99,0% de remoção dos aromáticos presentes na estrutura do corante e do surfatante Tamol®.

Pode-se também observar que a banda em 500 nm, Figura 44-II, referente à descoloração do corante, foi também sucessivamente diminuída em função do aumento do tempo de análise, obtendo-se 97,7% de remoção do cromóforo para as soluções fotocatalisadas e fotoeletrocatalisadas e 94,0% de remoção do cromóforo para a solução fotolisada em 60 min de análise.

A cinética de degradação das soluções de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, em pH 2,0, fotolisada, fotocatalisadas e fotoeletrocatalisadas foi determinada nos primeiros minutos de reação, através da relação ln (A_t/A_0) *vs.* tempo, para o comprimento de onda de 285 nm e 500 nm.

Relações lineares foram obtidas, demonstrando que a oxidação fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica da solução de dicromato de potássio, contendo corante ácido vermelho 151 e o surfatante Tamol®, ocorre segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para o surfatante Tamol® e de segunda ordem para o corante ácido vermelho 151.

A partir desses gráficos, estimou-se o valor da constante de velocidade (k) de oxidação fotolítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica das soluções de $4,8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de

potássio + 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,0, no comprimento de onda de 285 nm e de 500 nm, cujos valores são mostrados na Tabela 4.

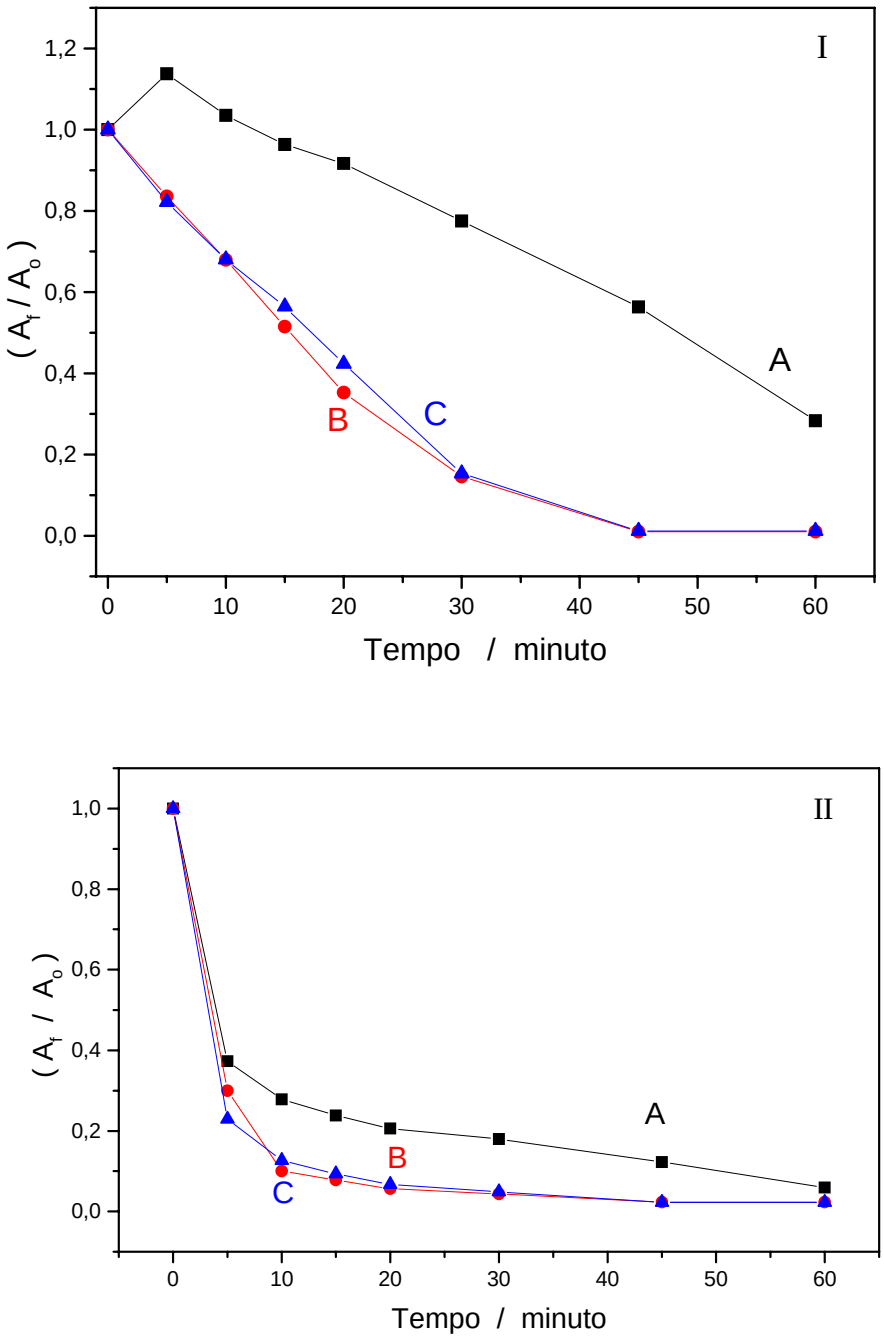


Figura 44: Gráfico da evolução da degradação (A) Fotolítica (B) Fotocatalítica e (C) Fotoeletrocatalítica no (I) λ = 285 nm e (II) λ = 500 nm da solução de Dicromato de potássio contendo o corante ácido vermelho 151 e o surfatante Tamol® em Na_2SO_4 em função do tempo de degradação.

Tabela 4: Constantes de velocidade (k) para a oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica em eletrodo de Ti/TiO_2 de 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 0,009% (m/v) de Tamol® em diferentes valores de pH 2,0; 6,0 e 12,0 nos comprimentos de onda de 285 nm e 500 nm. R = Coeficiente de correlação linear.

Método de Oxidação	**λ = 285 nm – Pseudo-primeira Ordem**		**λ = 500nm – Segunda Ordem**	
	k / min^{-1}	**R**	**k / cm^3 min^{-1}**	**R**
Fotólise	–	–	0,092	0,991
Fotocatálise	0,044	0,995	0,154	0,994
Fotoeletrocatálise	0,048	0,999	0,175	0,998

Analisando-se a Tabela 4 observa-se que a maior constante de velocidade de degradação tanto do cromóforo quanto dos aromáticos ocorre para a solução de dicromato de potássio contendo o corante ácido vermelho 151 e Tamol® em Na_2SO_4 fotoeletrocatalisada. Estes resultados indicam que a técnica de fotoeletrocatálise mostrou-se mais eficiente na remoção não apenas do cromóforo, mas também dos aromáticos presentes na estrutura do corante e do surfatante.

A análise da redução de Cr(VI) nas mesmas condições experimentais sob fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise é mostrada na Figura 45. Na Figura 45, podemos observar que, aplicando-se a técnica de fotocatálise e fotoeletrocatálise, a remoção de Cr(VI) a Cr(III) da solução inicial chega a 98,5%. Enquanto que, aplicando-se a técnica de fotólise, obtêm-se apenas 2,64 % de remoção de Cr(VI) a Cr(III).

Embora a diferença entre fotocatálise e fotoeletrocatálise não seja muito expressiva nas análises espectrofotométricas estudadas, analisou-se a completa mineralização do corante e do surfatante nas soluções fotocatalisadas e fotoeletrocatalisadas por medidas de carbono orgânico total (COT) e observou-se valores interessantes, como mostra a Figura 46.

Na Figura 46, observa-se que, para a solução de dicromato de potássio, corante e Tamol® fotoeletrocatalisada, inicialmente o COT apresenta um rápido decaimento após 60 min chegando a 94,6% de remoção de COT após 60 min de degradação fotoeletrocatalítica. Por outro lado, para a solução de dicromato de potássio, corante e Tamol® fotolisada e fotocatalisada a porcentagem de remoção de COT presente na solução estudada foi de 44,8% e 70,4%, respectivamente.

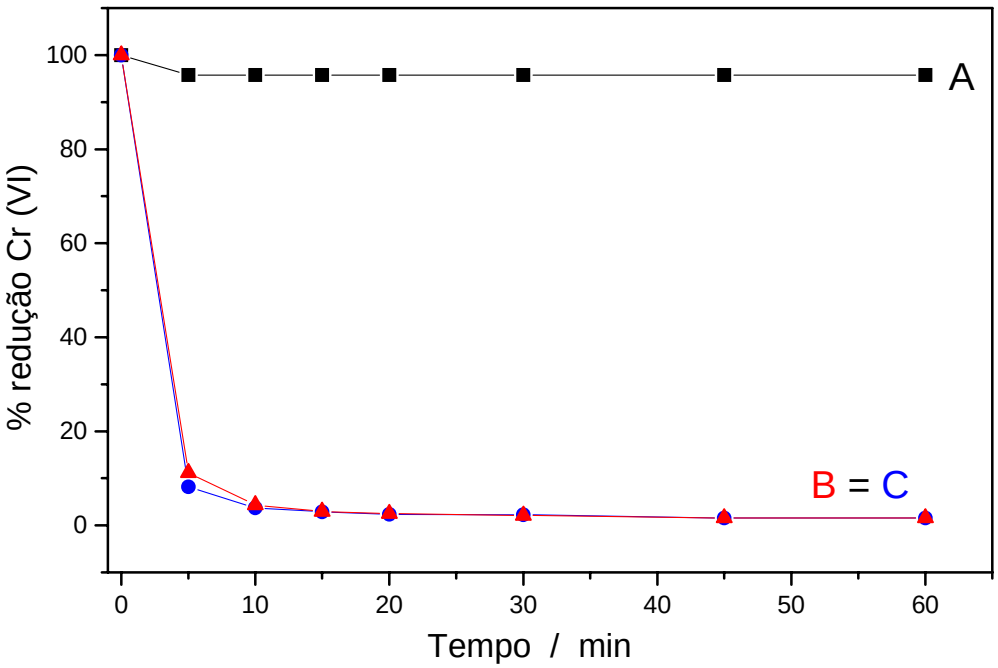


Figura 45: Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da solução de 4,8 x10^{-5} mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,003% (m/v) do corante ácido 151 e 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0, (A) fotolisada, (B) fotocatalisada e (C) fotoeletrocatalisada por 60 min sob potencial de +1,0 V, e tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm.

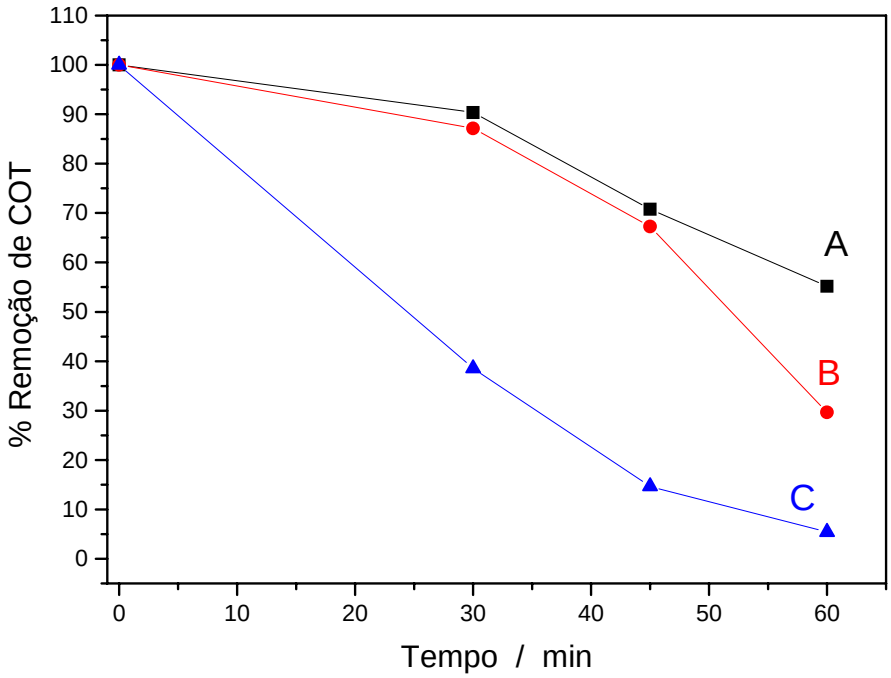


Figura 46: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para o as soluções de 4,8x10^{-5} mol L^{-1} de dicromato de potássio contendo 0,003% (m/v) de corante ácido vermelho 151 + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (A) fotolisada, (B) fotocatalisadas e (C) fotoeletrocatalisadas por 60 min.

Esses resultados indicam que, embora a fotólise e a fotocatálise estejam quebrando a ligação do cromóforo e de alguns centros aromáticos presentes na estrutura do corante e do surfatante, estes continuam em solução sem serem convertidos, preferencialmente, à CO_2. Talvez um tempo maior de análise fosse necessário para a possível mineralização destas substâncias químicas presentes na solução.

Por outro lado, na fotoeletrocatálise, embora a mineralização não tenha sido completa, revelou-se muito expressiva, mostrando que o método fotoeletrocatalítico apresenta uma maior eficiência não só na descoloração, bem como, na remoção dos centros aromáticos presentes em solução e obtenção de 98,5% de redução de Cr(VI) a Cr(III).

4.1.2.14. Degradação fotoeletrocatalítica dos corantes ácidos: vermelho Drimaren e vermelho Sellaset.

Após prévia otimização do método fotoeletrocatalítico testou-se, a seguir, a eficiência do método no tratamento de outros corantes ácidos portadores da função azo como cromóforo, largamente utilizados nos curtumes para o tingimento do couro.

Utilizando-se as melhores condições experimentais, definidas previamente, investigou-se a performance da oxidação fotoeletrocatalítica, monitorando-se a descoloração dos corantes: vermelho Drimaren e vermelho Sellaset, ambos comercializados pela BASF e cedidos pelo curtume Bertin – Lins, S.P. Ambos os corantes são baseados em azo cromóforos e possuem suas estruturas protegidas por patentes. Soluções desses corantes foram preparadas na presença de Cr(VI) e do surfatantes Tamol®, conforme recomendações do curtume.

A oxidação fotoeletrocatalitica de soluções individuais de 0,003% (m/v) do corante vermelho Drimaren e do corante vermelho Sellaset na presença de 0,009% (m/v) de Tamol® e de $4{,}8 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio foi estudada, inicialmente, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,0. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de um único compartimento, descrita no procedimento experimental, usando-se eletrodo de Ti/TiO_2 sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Durante as medidas de fotoeletrocatálise as amostras foram removidas e analisadas inicialmente por espectrofotometria, na região de 200 a 800 nm.

A Figura 47 mostra a descoloração das soluções dos corantes vermelho Drimaren e vermelho Sellaset, para amostras fotografadas em intervalos de 0 a 60 min de fotoeletrocatálise em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0 V.

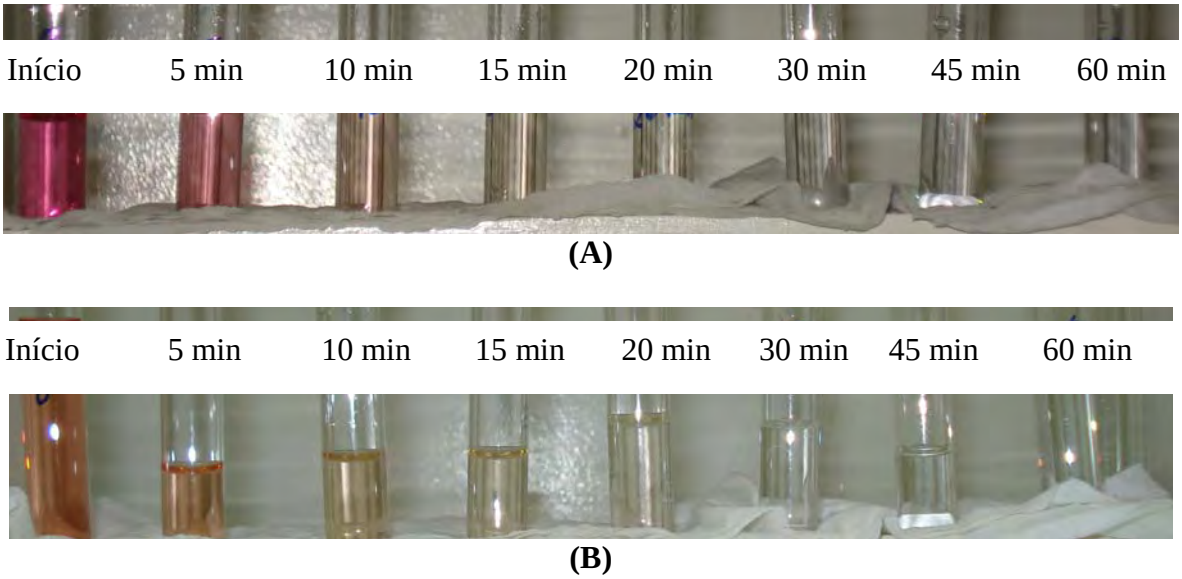


Figura 47: Fotografias da descoloração das soluções dos corantes (A) vermelho Drimaten e (B) vermelho Sellaset em soluções contendo o surfatante Tamol® e dicromato de potássio em Na_2SO_4 no pH 2,0, em diferentes tempos de fotoeletrocatálise.

Estas fotografias mostram a descoloração gradual das soluções dos corantes vermelho Drimaren e vermelho Sellaset em função do tempo de fotoeletrocatálise, culminando na total descoloração do corante após 60 min de fotoeletrocatálise. Estas fotos comprovam que a fotoeletrocatálise é uma técnica eficiente para a remoção da cor das soluções contendo corantes.

Os espectros de absorbância registrados para essas amostras das soluções fotoeletrocatalisadas são apresentados na Figura 48.

O monitoramento da mudança das bandas em λ = 516 nm, para o corante vermelho Drimaren, e em λ = 496 nm para o corante vermelho Sellaset, mostra total descoloração dos corantes, assim como total desaparecimento do sinal espectrofotométrico para Cr(VI) após 1 h de fotoeletrocatálise. Os resultados são melhores visualizados na Figura 49 e Figura 50, respectivamente.

A porcentagem de degradação do corante vermelho Drimaren e de vermelho Sellaset na solução contendo dicromato de sódio e Tamol®, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, indica 99,1% e 98,7% de remoção da cor, respectivamente.

No entanto, a porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) foi de 99,0% para a solução de corante vermelho Drimaren contendo Tamol® e dicromato de potássio, Figura 49-B, e de 99,7% para a solução de corante vermelho Sellaset contendo Tamol® e dicromato de potássio, Figura 50-B**.**

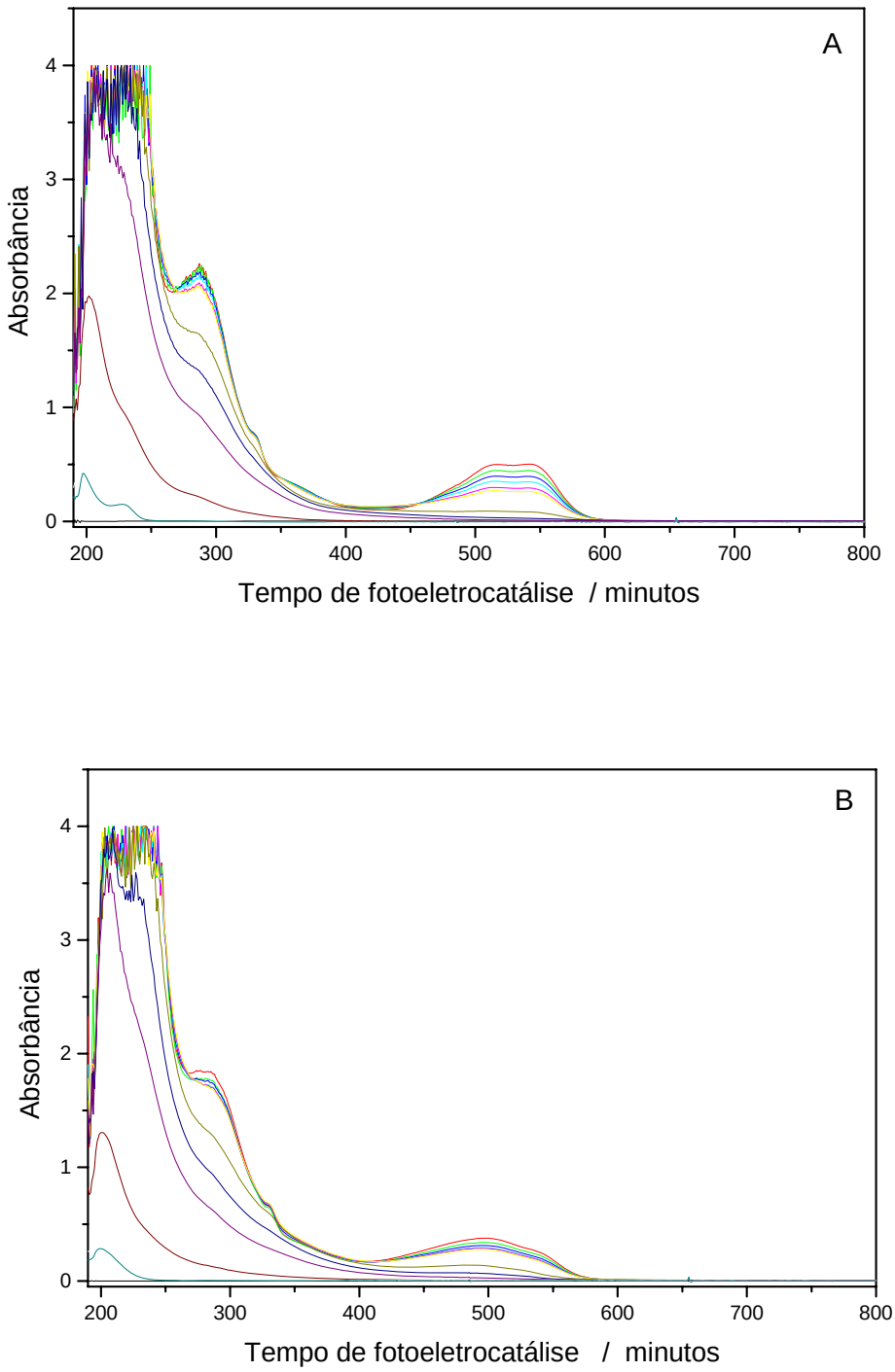


Figura 48: Efeito da fotoeletrocatálise sobre os espectros de absorção na região UV-Vis de (A) 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren e (B) 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset ambos na presença de 0,009% (m/v) de Tamol® e de $4{,}8 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0, sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Tempo de fotoeletrocatálise (–) 1min, (–) 2 min, (–) 3 min, (–) 4 min, (–) 5 min, (–) 10 min, (–) 15 min, (–) 20min, (–) 30min, (–) 45min e (–) 60min.

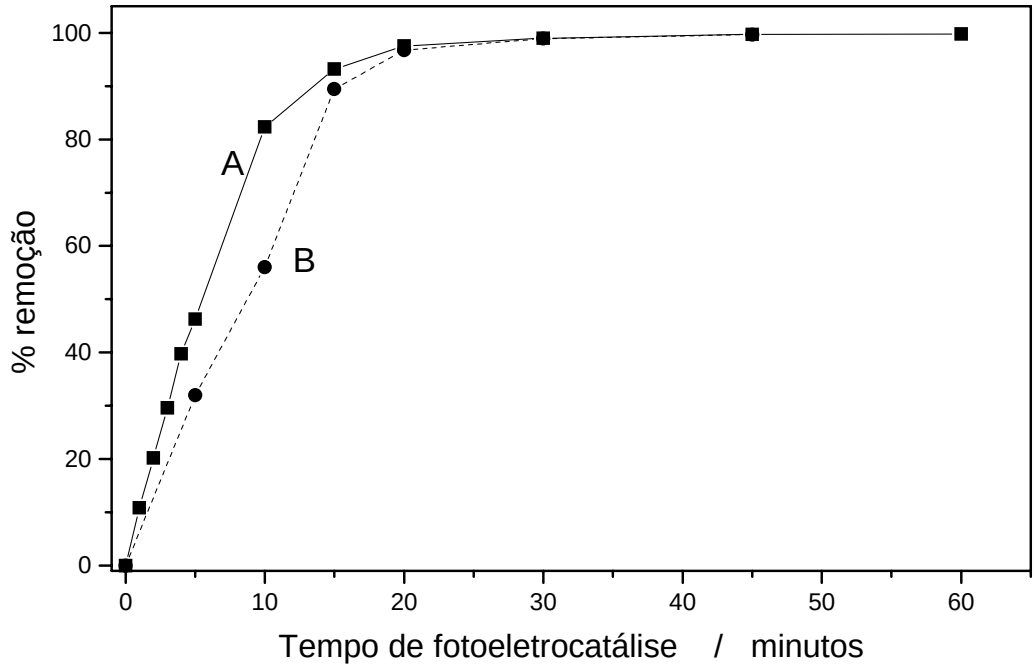


Figura 49: (A) Porcentagem de remoção da coloração (λ = 516 nm) da solução de 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren contendo $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisada por 60 min sob potencial de + 1,0 V e (B) Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da mesma solução fotoeletrocatalisadas tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm.

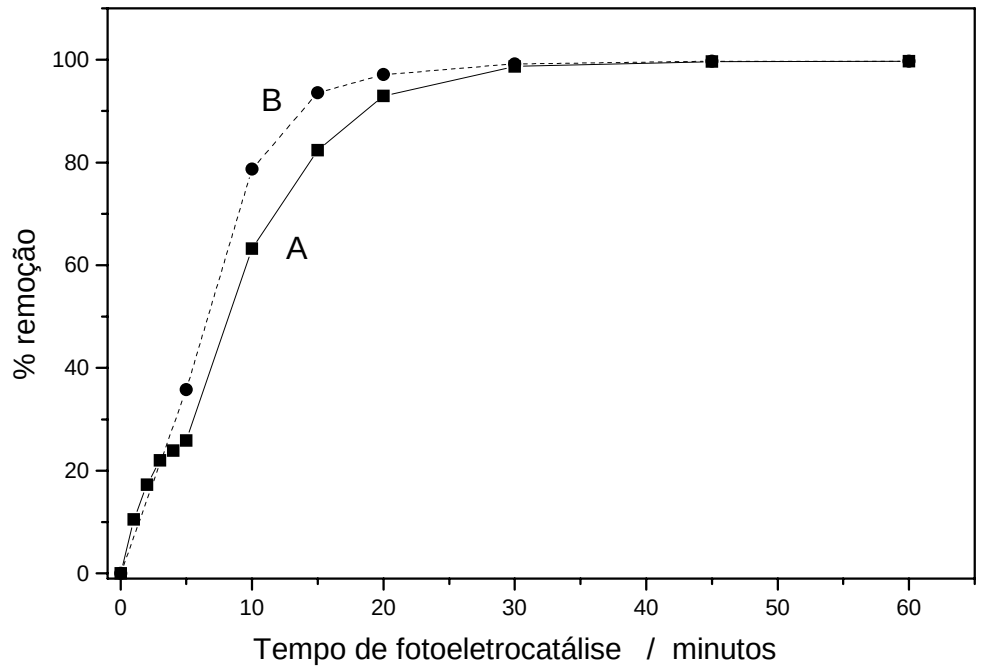


Figura 50: (A) Porcentagem de remoção da coloração (λ = 496 nm) da solução de 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset contendo $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisada por 60 min sob potencial de + 1,0 V e (B) Porcentagem de redução de Cr(VI) a Cr(III) das amostras da mesma solução fotoeletrocatalisada, tratadas com difenilcarbazida e analisadas no λ = 540 nm.

Esses resultados sugerem que a técnica de fotoeletrocatálise é eficiente tanto para diminuir a concentração de crômio hexavalente, quando na presença do corante vermelho Drimaren ou vermelho Sellaset e do surfatante Tamol® em meio de sulfato de sódio quanto de outros compostos orgânicos.

A cinética de degradação do cromóforo das soluções individuais de 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren ou de 0,003% (m/v) de vermelho Sellaset ambas contendo $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} foi determinada através da relação ln $[A_t/A_0]$ *vs* tempo de fotoeletrocatálise, Figura 51, tomando-se para tal o decréscimo da absorbância em λ = 516 nm referente ao comprimento de onde de máxima absorção do corante vermelho Drimaren e λ = 496 nm referente ao comprimento de onde de máxima absorção do corante vermelho Sellaset.

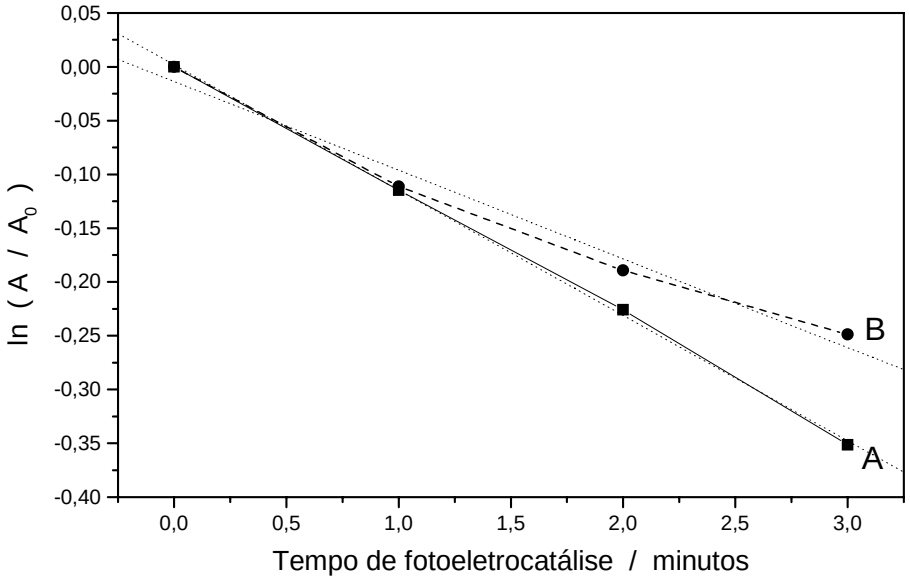


Figura 51: Gráfico de ln (A_t/A_0) versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de (A) corante vermelho Drimaren (λ = 516 nm) e (B) corante vermelho Sellaset (λ = 496 nm), ambas as soluções contendo dicromato de potássio e o surfatante Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0 V.

Nessas condições experimentais, observa-se também um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação dos corantes, como mostra a Figura 51. Os valores das constantes de velocidade de oxidação fotoeletrocatalítica dos corantes vermelho Drimaren e vermelho Sellaset (k) obtidos foram de - 0,1165 min^{-1} (516 nm) e - 0,0825 min^{-1} (496 nm), respectivamente.

A completa mineralização dos corantes e do surfatante nas soluções fotoeletrocatalisadas foi monitorada pelo acompanhamento da redução do carbono orgânico total (COT). A análise das amostras de soluções individuais de 0,003% (m/v) de corante

vermelho Drimaren ou de 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset ambas contendo $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,0, foram realizadas sob potencial de + 1,0 V e monitoradas por análises de COT em um analisador de carbono. Os resultados são apresentados na Figura 52.

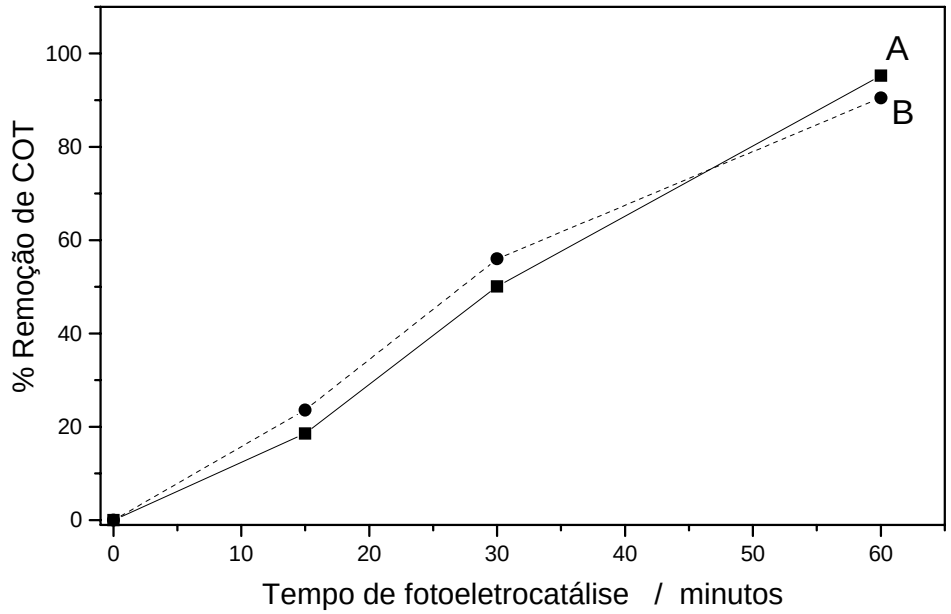


Figura 52: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para as soluções de (A) 0,003% (m/v) de corante vermelho Drimaren e (B) 0,003% (m/v) de corante vermelho Sellaset, ambas contendo, $4{,}8x10^{-5}$ mol L^{-1} de dicromato de potássio + 0,009% (m/v) de Tamol® em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisadas por 60 min.

Na Figura 52 observa-se que na solução de corante vermelho Drimaren contendo dicromato de potássio e Tamol® há uma remoção de 95,2% no COT, seguido de 90,5% para o corante vermelho Sellaset. Indicando que o método constitui uma excelente alternativa para tratamento de efluentes contendo corantes ácidos, mesmo na presença de Cr(VI) ou surfatantes.

4.1.3. Considerações Gerais

A degradação fotoeletrocatalítica do corante ácido vermelho 151 na presença de Cr(VI) e do surfatantes Tamol® em sulfato de sódio tem máxima eficiência em pH = 2,0. Nessas condições é possível obter 100% de remoção do cromóforo concomitantemente a uma redução de 98,5% na concentração de Cr(VI), após 60 min de fotoeletrocatálise.

Os resultados obtidos pela análise de Carbono Orgânico Total para as soluções de dicromato de potássio, contendo o corante ácido vermelho 151 e o surfatante Tamol® em meio de sulfato de sódio, submetidas aos processos fotolítico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico, mostraram 94,6% de remoção de COT, após 60 min de degradação fotoeletrocatalítica. Esses resultados comprovam a eficiência do método que, quando comparados à fotólise e fotocatálise, indicam valores de 44,8% e 70,4% de remoção de COT, respectivamente. Desse modo, pode-se concluir que, embora a fotólise e a fotocatálise estejam quebrando a ligação do cromóforo e de alguns centros aromáticos presentes na estrutura do corante e do surfatante, estes continuam em solução sem serem convertidos a CO_2 sendo que, talvez, um tempo maior de análise fosse necessário para a possível mineralização dessas substâncias químicas presentes na solução.

A degradação fotoeletrocatalítica dos corantes vermelho Drimaren e vermelho Sellaset, também foi investigada, usando-se eletrodos nanoroporos de Ti/TiO_2 sob potencial de + 1,0 V e irradiação ultravioleta, em solução de Na_2SO_4 contendo o surfatante Tamol® e dicromato de potássio. Os resultados indicam a remoção de 99,1% e 98,7% da coloração dos dois corantes estudados, além de promover a redução de 99,0% e 99,7% de Cr(VI), respectivamente. A análise da remoção do COT para as soluções de corante vermelho Drimaren e vermelho Sellaset fotoeletrocatalisadas apresentou uma remoção de 95,2% e de 90,5% do COT, após 60 min de análise.

Esses resultados indicam que o processo fotoeletrocatalítico desenvolvido está conduzindo à quase total mineralização dos corantes e do surfatante presentes na solução. Outro ponto a ressaltar é o curto tempo de tratamento requerido para atingir esses objetivos, 60 min. Além disso, observa-se que o método pode ser uma excelente alternativa para a redução de Cr(VI) no contra-eletrodo concomitantemente com a oxidação do corante no anodo, se for gerado no efluente devido a processos químicos que oxidem Cr(III), presentes nas águas residuais da maioria dos processos envolvidos em curtumes.

4.2. Aplicações da técnica de fotoeletrocatálise na degradação de corantes dispersos: laranja, rubi e vermelho dispersil

Nessa segunda parte do trabalho, investigou-se a possibilidade de usar o método fotoeletrocatalítico baseado no sistema Ti/TiO_2 sob irradiação UV e potencial de + 1,0V para o tratamento de outro tipo de efluente oriundo de uma indústria têxtil que promove a tintura

de poliéster com corantes dispersos. As amostras foram coletadas pela indústria, com a colaboração do Sr. Eugênio Witew, responsável pelo tratamento do efluente da indústria Malhas Vêneto – Farroupilha, RS, e estocadas em geladeira em frascos de polietileno sem contato com a luz. Amostras dos principais corantes utilizados na tintura, no dia da coleta do efluente, foram utilizadas como substâncias padrão em todos os experimentos e designados por corante dispersil: laranja, rubi e vermelho. Para efeito de comparação, esses corantes foram, separadamente, também submetidos ao tratamento fotoeletrocatalítico.

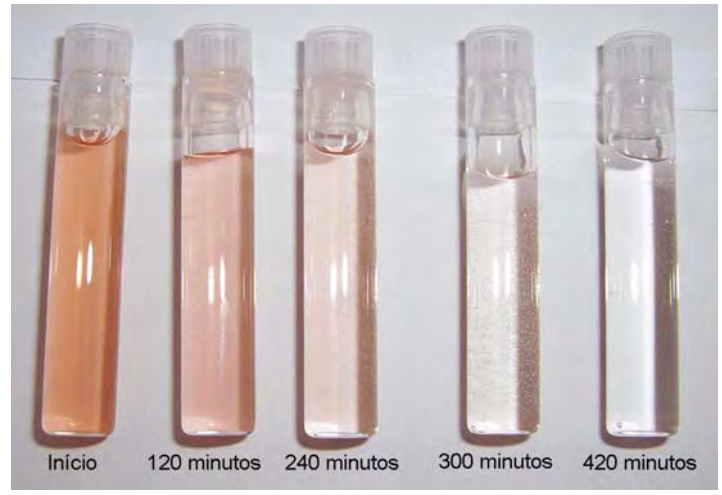
A degradação dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil foram testadas individualmente, usando-se a técnica de fotoeletrocatálise em eletrodo de Ti/TiO_2, sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Para isso utilizou-se soluções de 0,0077% (m/v) do corante laranja dispersil; 0,0072% (m/v) do corante rubi dispersil e 0,0092% (m/v) do corante vermelho dispersil, preparadas de acordo com instruções da indústria e tratadas em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 9,26 sem correção.

A Figura 53 mostra as respectivas fotografias das soluções dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, removidas da célula fotoeletrocatalítica em intervalos de tratamento de 0 a 480 min de fotoeletrocatálise.

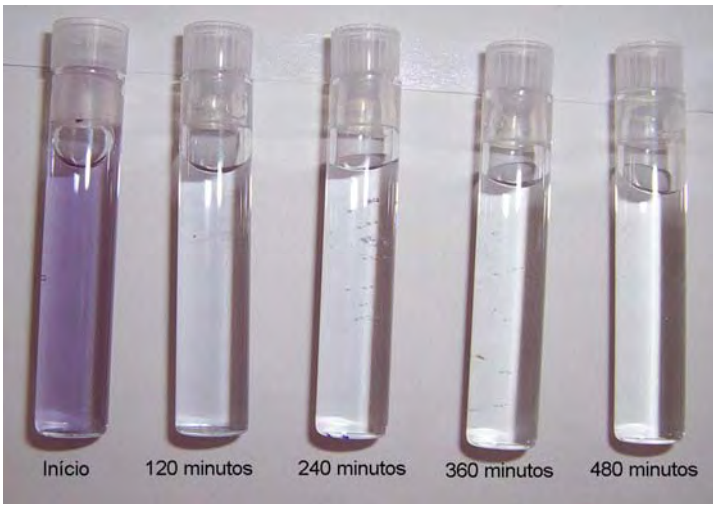
Observa-se total descoloração das soluções dos corantes laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil após o tratamento fotoeletrocatalítico. Os espectros de UV-Vis, Figura 54-I, II e III, obtidos para os corantes laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil, caracterizam-se por bandas de adsorção específicas e são apresentadas na Tabela 5.

As bandas na região do visível no comprimento de onda de 461, 618 e 592 nm para os corantes laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil, respectivamente, podem ser atribuídas aos centros cromóforos e foram utilizadas para acompanhar a descoloração de cada corante. As bandas internas em λ = 230 nm são atribuídas à presença do surfatante (contaminante proposital em corantes dispersos comerciais). Estes corantes são usados para tingimento de fibras sintéticas e usualmente são aplicados na presença de surfatantess auxiliares à formação de emulsão. As demais bandas em 280 a 346 nm podem ser atribuídas aos centros aromáticos presentes nas moléculas dos corantes.

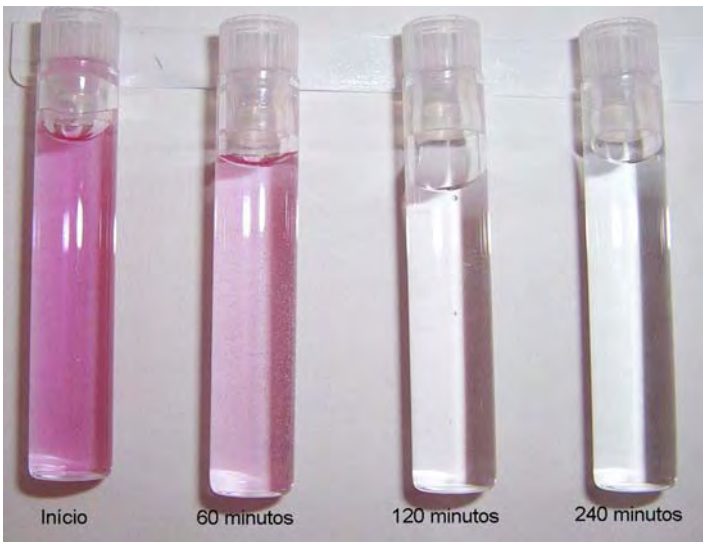
A mudança nos espectros de UV-Vis obtidos para as amostras dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil fotoeletrocatalisados entre 0 a 480 min, são mostradas nas Figura 55, 56 e 57, respectivamente.



A



B



C

Figura 53: Fotografias da descoloração das soluções dos corantes (A) laranja dispersil, (B) rubi dispersil e (C) vermelho dispersil em pH 9,26 em diferentes tempos de fotoeletrocatálise.

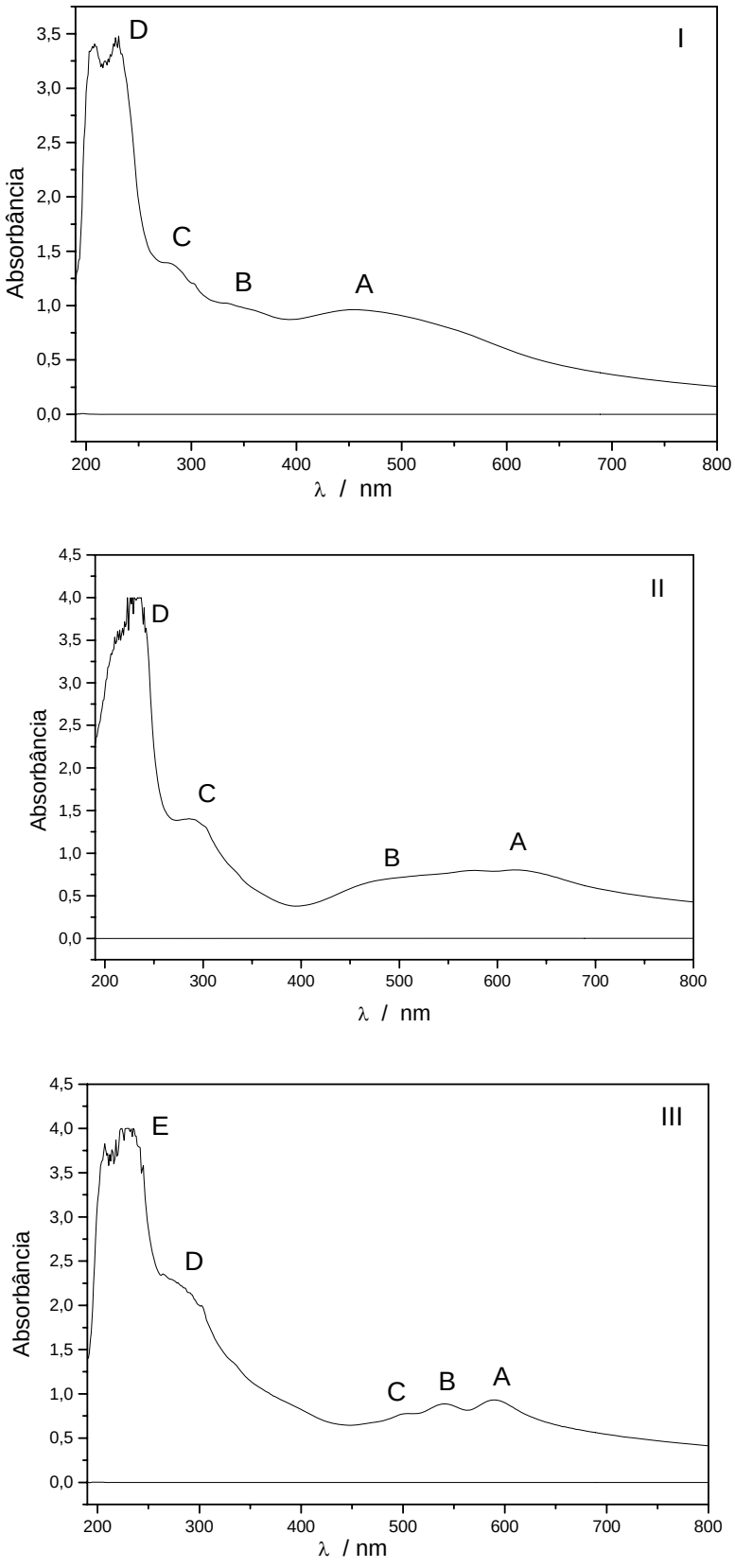


Figura 54: Espectros de absorção na região UV-Vis de (I) 0,0077% (m/v) do corante laranja dispersil, (II) 0,0072% (m/v) do corante rubi dispersil e (III) 0,0092% (m/v) do corante vermelho dispersil, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 9,26.

Tabela 5: Principais bandas de absorção dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil.

Corantes	λ/ nm				
	A	**B**	**C**	**D**	**E**
Laranja dispersil	461	346	280	230	-
Rubi dispersil	618	493	292	230	-
Vermelho dispersil	592	540	498	292	230

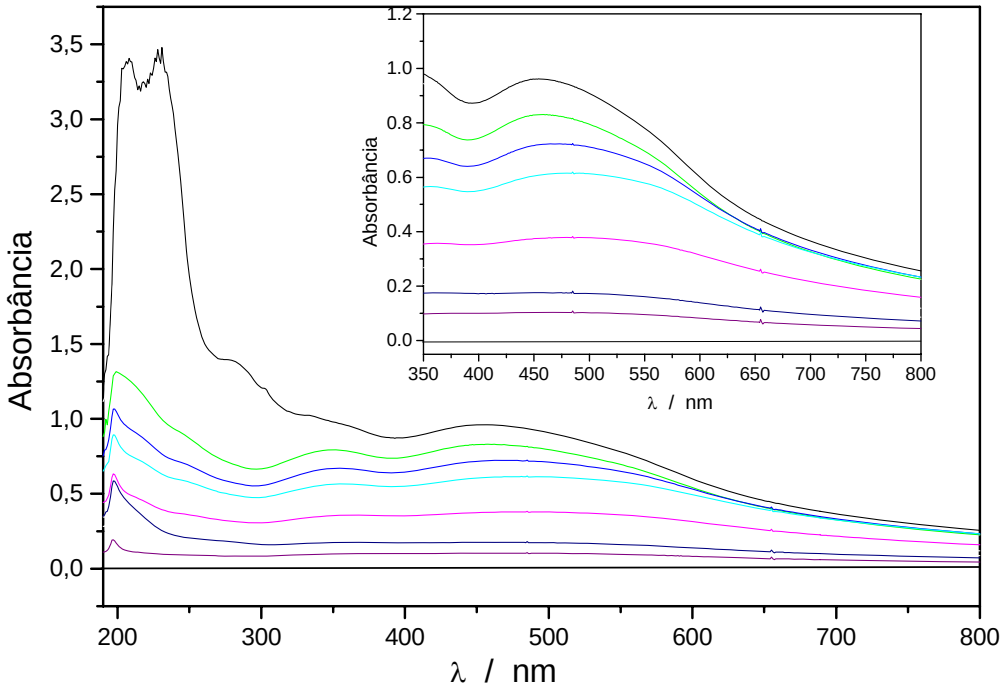


Figura 55: Espectros de absorção, na região de 200 a 800nm, de 0,0077% (m/v) de corante laranja dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e durante 480 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 60 min; (–) 120 min; (–) 240 min; (–) 300 min; (–) 420 min e (–) 480 min.

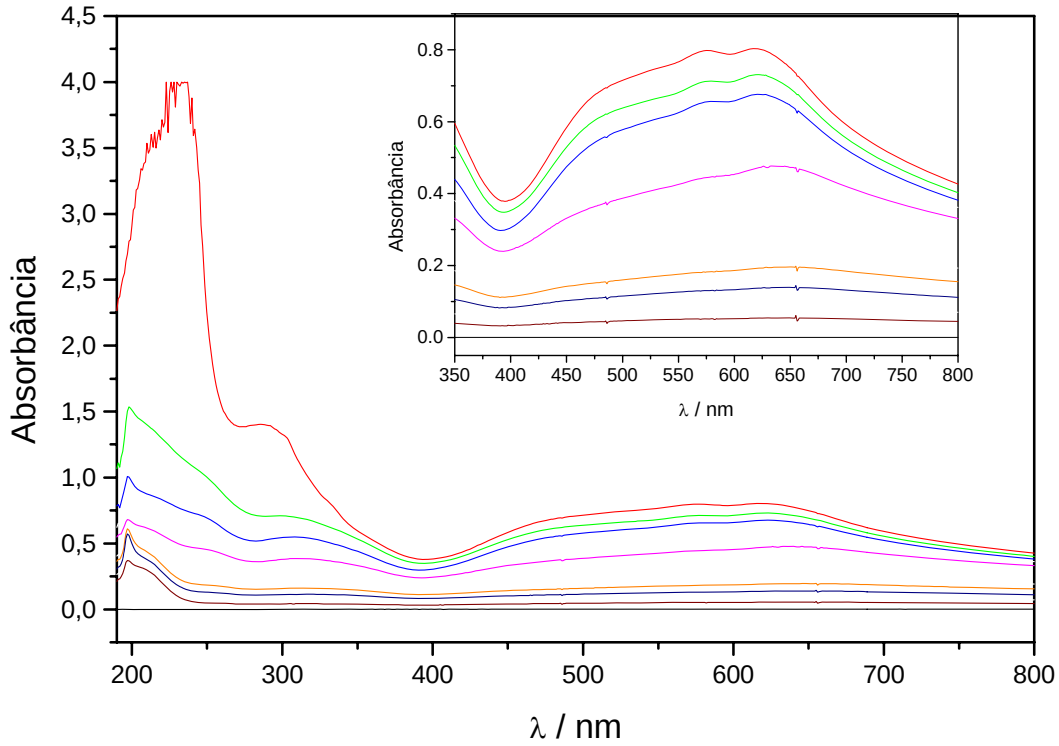


Figura 56: Espectros de absorção, na região de 200 a 800nm, de 0,0072% (m/v) de corante rubi dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e durante 480 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 60 min; (–) 120 min; (–) 240 min; (–) 300 min; (–) 420 min e (–) 480 min.

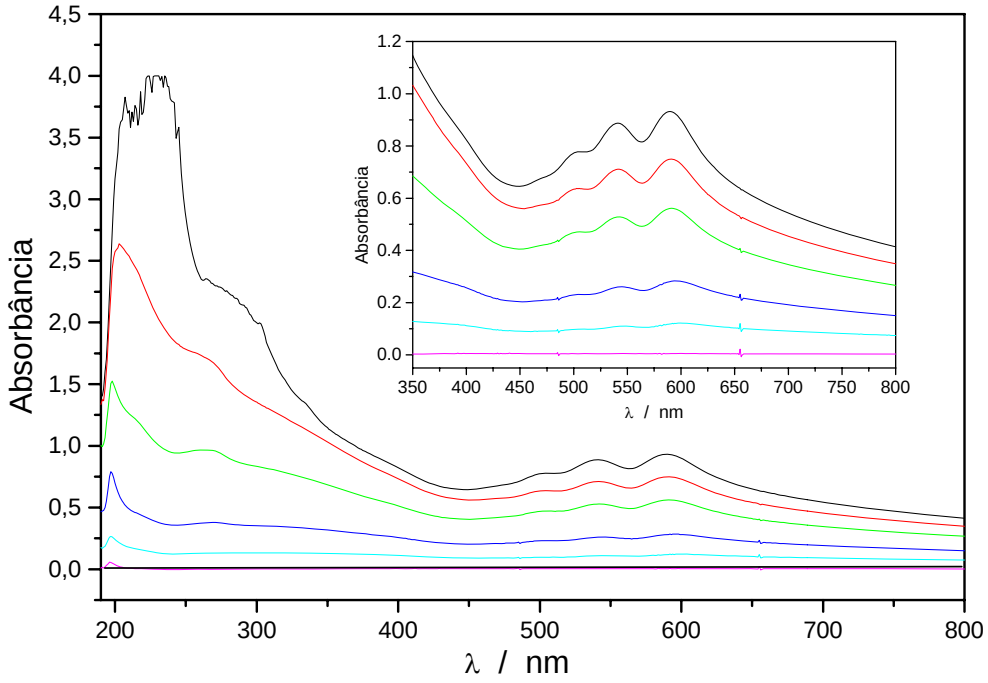


Figura 57: Espectros de absorção, na região de 200 a 800nm, de 0,0092% (m/v) de corante vermelho dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e durante 240 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) 0 min; (–) 30 min; (–) 60 min; (–) 90 min; (–) 120 min e (–) 240 min.

Nessas Figuras observa-se que a oxidação fotoeletrocatalítica dos corantes promove a diminuição de todas as bandas de absorção do cromóforo, monitoradas em 461, 618 e 592 nm para os corantes laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil, respectivamente, cuja porcentagem de descoloração é apresentada na Figura 58.

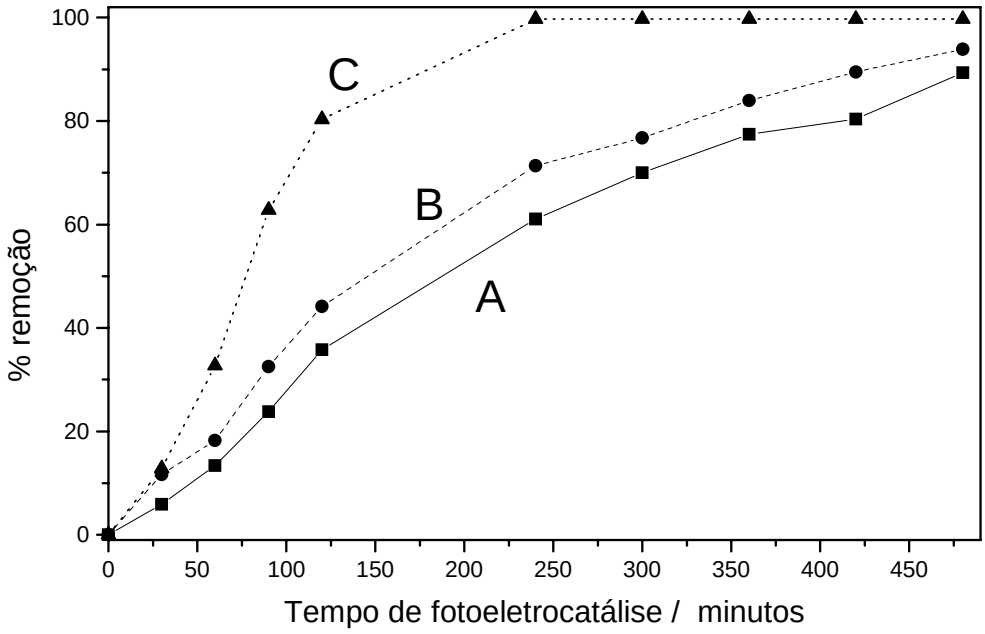


Figura 58: Porcentagem de remoção da coloração dos corantes (A) Laranja Dispersil no λ = 461 nm, (B) Rubi Dispersil no λ = 618 nm e (C) Vermelho Dispersil no λ = 592 nm tratados após 480 min de fotoeletrocatálise para os corantes laranja e rubi dispersil e 240 min de fotoeletrocatálise para o corante vermelho dispersil.

Na Figura 58 observa-se que a porcentagem de descoloração para os corantes laranja dispersil e rubi dispersil é de 90% e 94%, respectivamente, após 480 min de fotoeletrocatálise e de 99,8% para o corante vermelho dispersil após 240 min de fotoeletrocatálise.

Do mesmo modo, observa-se na Figura 59 que, a banda em 230 nm, atribuída ao surfatante, também diminui com o tempo de fotoeletrocatálise e desaparece totalmente após 480 min, para os corantes laranja e rubi dispersil, e após 240 min para o corante vermelho dispersil, mostrando que a estrutura do corante pode influenciar no tempo de tratamento requerido para a total degradação do surfatante. É interessante notar que nenhum subproduto foi detectado na região do UV-Vis durante a degradação fotoeletrocatalítica dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil.

As cinéticas de degradação dos corantes laranja dispersil, rubi dispersil e vermelho dispersil foram determinadas através da relação ln $[A_t/A_0]$ *vs* tempo, tomando-se para tal o decréscimo da absorbância em λ = 461 nm e 280 nm para o corante laranja dispersil,

em λ = 618 nm e 292 nm para o corante rubi dispersil e em λ = 592 nm e 292 nm para o corante vermelho dispersil, como mostra a Figura 60.

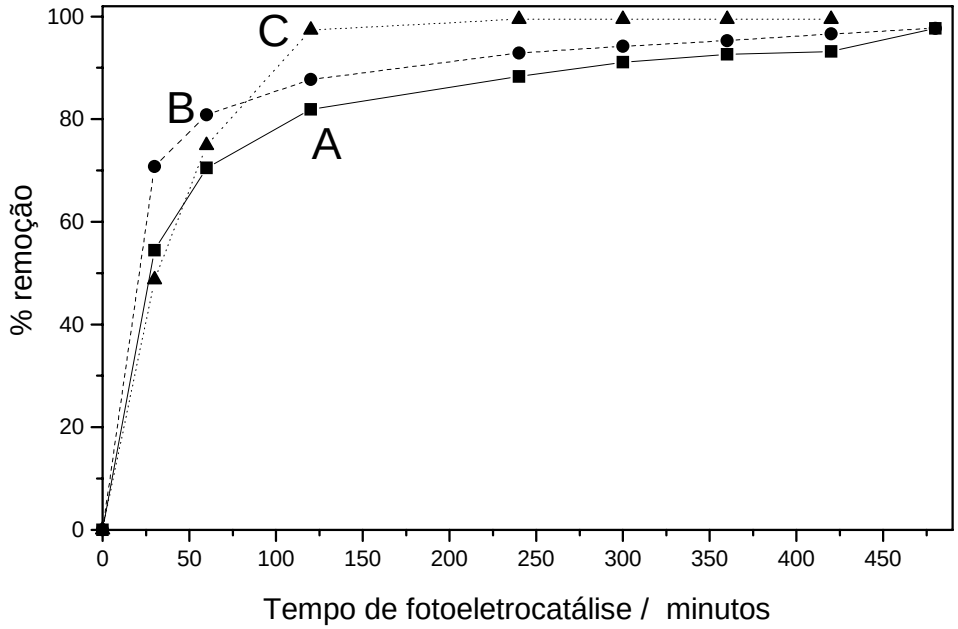


Figura 59: Porcentagem de remoção dos centros aromáticos do surfatante e do corante em 230 nm para os corantes (A) Laranja Dispersil, (B) Rubi Dispersil e (C) Vermelho Dispersil tratados após 480 min de fotoeletrocatálise para os corantes laranja e rubi dispersil e 240 min de fotoeletrocatálise para o corante vermelho dispersil.

Relações lineares entre ln $[A_t/A_0]$ foram obtidas, indicando uma cinética de pseudo-primeira ordem para a descoloração do cromóforo, com constantes de velocidade dada por k = 0,005 min^{-1} (461nm), k = 0,006 min^{-1} (618nm) e k = 0,017 min^{-1} (592nm), para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, respectivamente. Por outro lado, a oxidação dos aromáticos presentes nas moléculas dos corantes ocorrem também segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem com constantes de velocidade dada por k = 0,005 min^{-1} (280nm), k = 0,006 min^{-1} (292 nm) e k = 0,02 min^{-1} (292 nm), para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, respectivamente.

Os resultados obtidos mostram que, nessas condições experimentais, o processo de fotoeletrocatálise é eficiente na remoção da cor e os valores das constantes de velocidade encontrados seguem a seguinte ordem: corante vermelho dispersil > corante rubi dispersil > corante laranja dispersil.

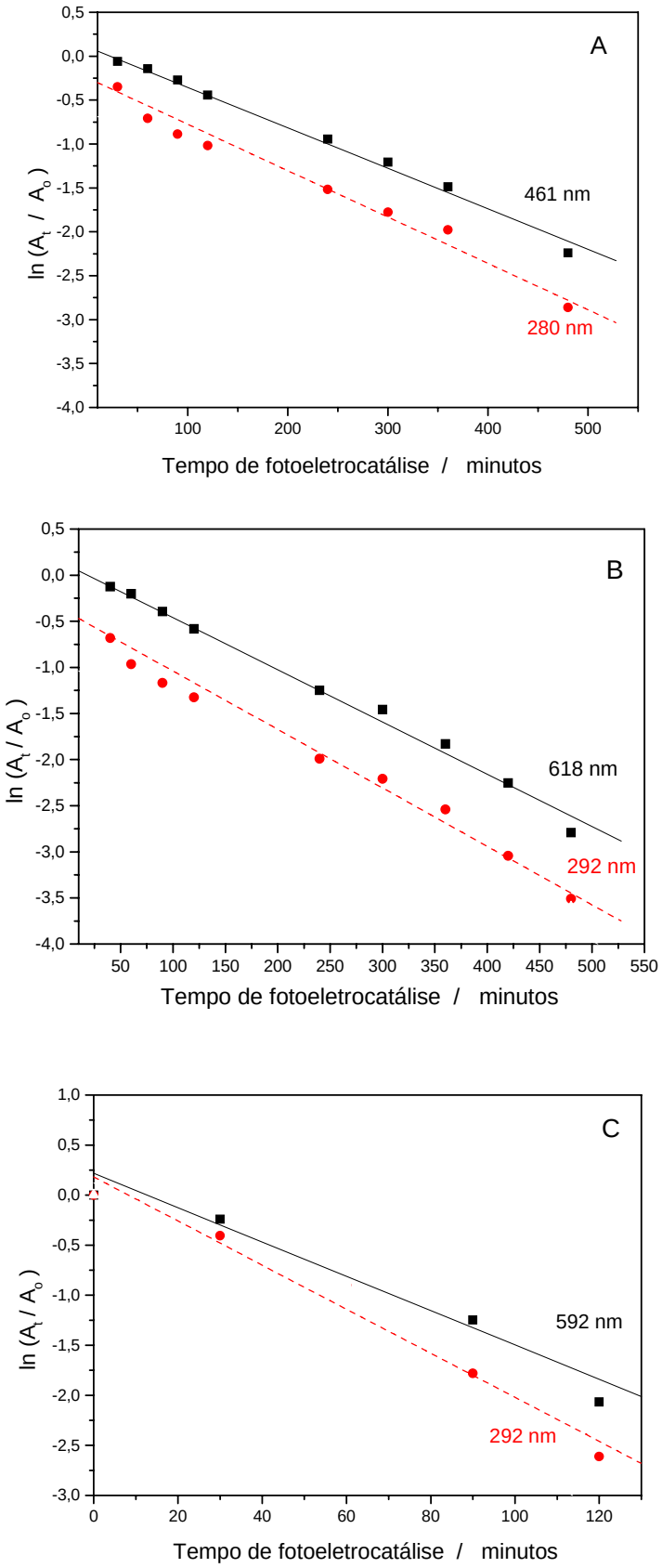


Figura 60: Gráficos de ln (A_t/A_0) versus tempo de fotoeletrocatálise dos corantes (A) laranja dispersil (B) rubi dispersil e (C) vermelho dispersil, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob potencial de + 1,0 V.

4.2.1. Remoção de Carbono Orgânico Total para os Corantes Laranja, Rubi e Vermelho Dispersil.

As amostras das soluções dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} submetidas à oxidação fotoeletrocatalítica em diferentes tempos de fotoeletrocatálise foram monitoradas por análises de COT em um analisador de carbono.

A Figura 61 A, B e C mostra os valores de COT obtidos para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, respectivamente. Um máximo de remoção do COT obtido foi de 62,7%; 45,2% e 61,3%, respectivamente. Embora a remoção da coloração dos corantes: laranja, rubi e vermelho dispersil tenha sido 95%, 97% e 99,8%, respectivamente, os resultados de COT mostraram que a mineralização não foi completa, porém, bastante expressiva para os corantes vermelho e laranja dispersil. Esses resultados podem ser atribuídos à presença do surfatante na solução, e não de resíduos do corante propriamente dito.

Por isso, a seguir, investigou-se a possibilidade de seguir a degradação dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil por CLAE-DAD que poderia separar melhor os produtos e subprodutos da fotoeletrocatálise.

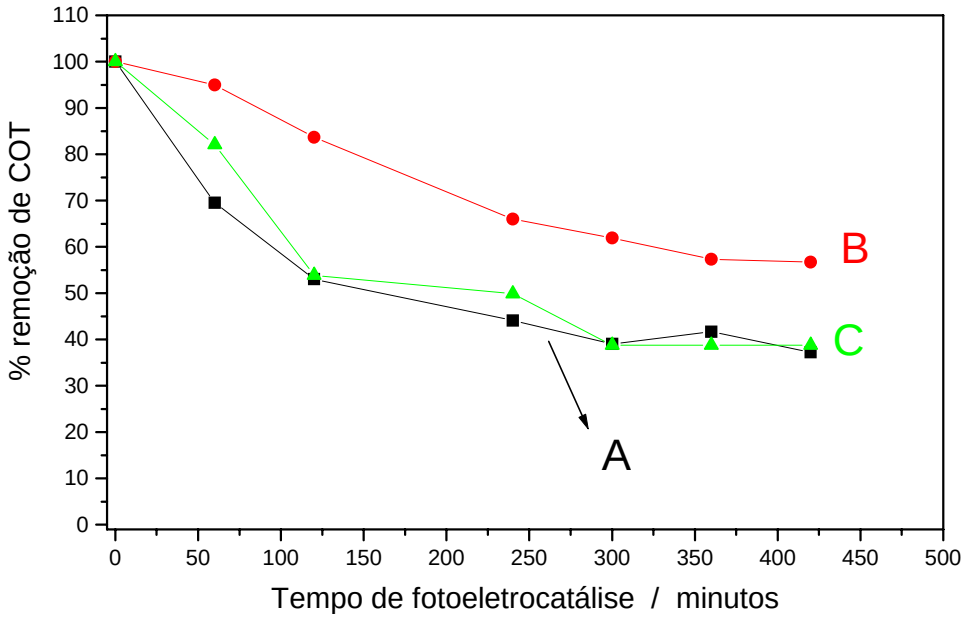


Figura 61: Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para os corantes (A) laranja dispersil, (B) rubi dispersil e (C) vermelho dispersil em 0,1 mol L^{-1} submetidos a fotoeletrocatalises durante 480 min.

4.2.2. Análise cromatográfica das soluções fotoeletrocatalisadas dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil.

As melhores condições experimentais para a separação e identificação por CLAE-DAD dos corantes dispersil: laranja, rubi e vermelho, nas concentrações de 0,0077% (m/v); 0,0036% (m/v) e 0,0046% (m/v), respectivamente, foram: temperatura do forno = 40 ºC e razão de 1,0 mL min^{-1}. A fase estacionária utilizada foi a C-18 e fase móvel de 80:20, como pode ser visualizado na Figura 62.

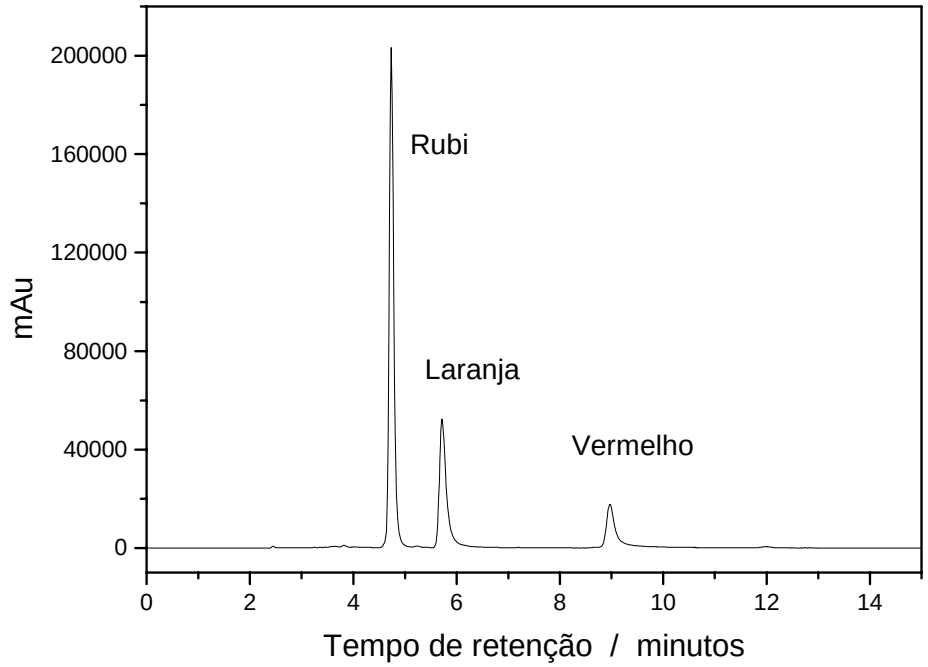


Figura 62: Cromatogramas CLAE-DAD para 0,0077%; 0,0036% e de 0,0046% (m/v) dos seguintes corantes laranja, rubi e vermelho dispersil. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}. (λ de 200 a 800 nm).

Utilizando-se as melhores condições experimentais, construiu-se uma curva analítica para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil. As Figuras 63 A, B e C apresentam as respectivas curvas de calibração usando as áreas do pico correspondentes aos cromatogramas obtidos a partir das seguintes condições especificadas: Fase móvel: 80:20 acetonitrila/água, T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1} e tempo de corrida de 15 min.

As espécies foram analisadas segundo o tempo de retenção e os respectivos espectros de absorção previamente investigados. Os corantes foram injetados em triplicata, sendo cada injeção correspondente a uma concentração determinada. Para uma maior precisão foi utilizado o injetor automático.

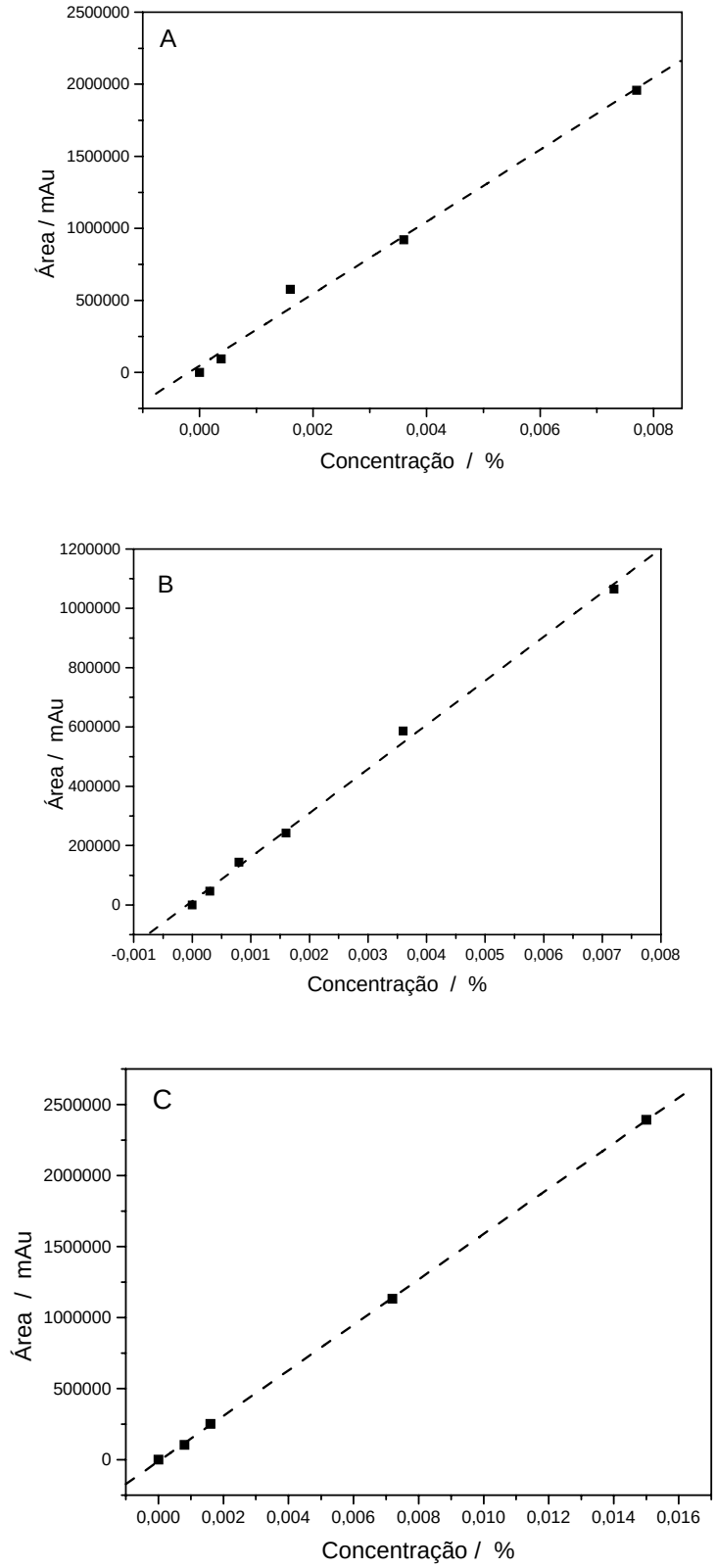


Figura 63: Curvas analíticas obtidas através de valores médios das áreas do pico dos corantes (A) laranja no λ = 461 nm; (B) rubi no λ = 618 nm e (C) vermelho dispersil no λ = 592 nm, pela técnica CLAE-DAD. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida de 15 min, fase estacionária C-18.

As equações dessas curvas analíticas foram de A = 46100,76 + 2,50x10^8 C e R = 0,996, corante laranja dispersil, A = 12802,6 + 1,49x10^8 C e R = 0,998 para o corante rubi e de A = 10721,22 + 1,6x10^8 C e R = 0,999 para o corante vermelho disperil. Em que A = área (mAU), C = concentração (mol L^{-1}) e R = coeficiente de correlação linear. Com sensibilidade de 2,50x10^8, 1,49x10^8 e 1,6x10^8 e desvio padrão de 1,04x10^{-3}, 4,86x10^{-4} e 2,11x10^{-4}, para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, respectivamente.

Na Figura 64, está ilustrado o cromatograma correspondente às amostras de 0,0077% de corante laranja dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisadas em intervalos de tempo de 0 a 480 min sobre anodos de Ti/TiO_2 e sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV.

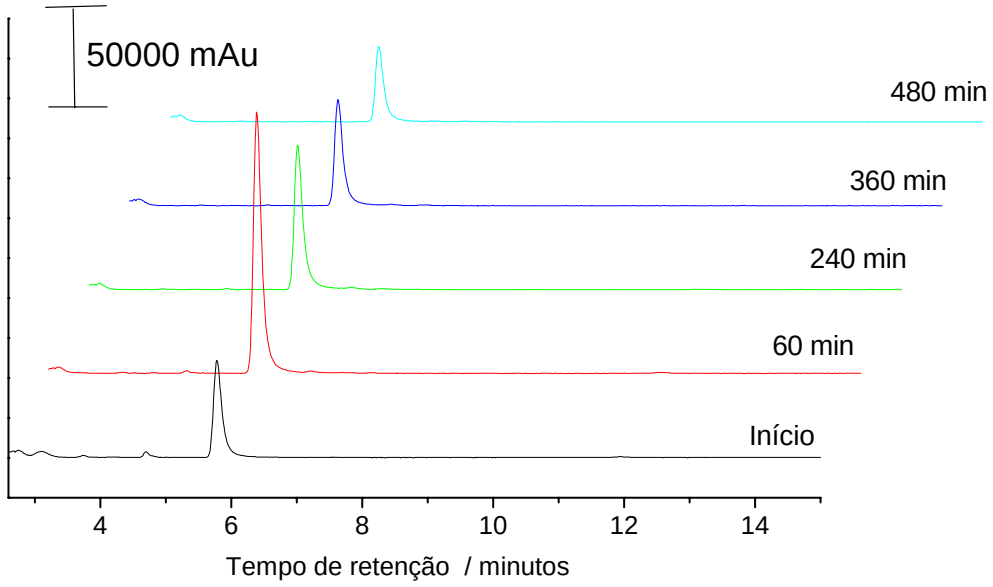


Figura 64: Cromatograma CLAE-DAD de 0,0077% (m/v) de corante laranja dispersil fotoeletrocatalisado por 480 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 466 nm.

Na Figura 64, observa-se nos cromatogramas para o corante original um pico bem definido no t_r = 5,8 min. Os respectivos valores correspondentes à área do pico em cada amostra fotoeletrocatalisada são mostrados na Figura 65.

Em ambas as figuras observa-se que, nos 60 min iniciais de fotoeletrocatálise, ocorre um aumento da área do pico referente ao corante laranja dispersil, isso, possivelmente, se deve à quebra das micelas do surfatante que libera o corante para a fotoeletrocatálise. Isto é comprovado posteriormente pela sucessiva diminuição da área do pico relativo ao corante após 120 min. Os resultados indicam que nessas condições entre 60 e 480 min observa-se a porcentagem de redução do pico.

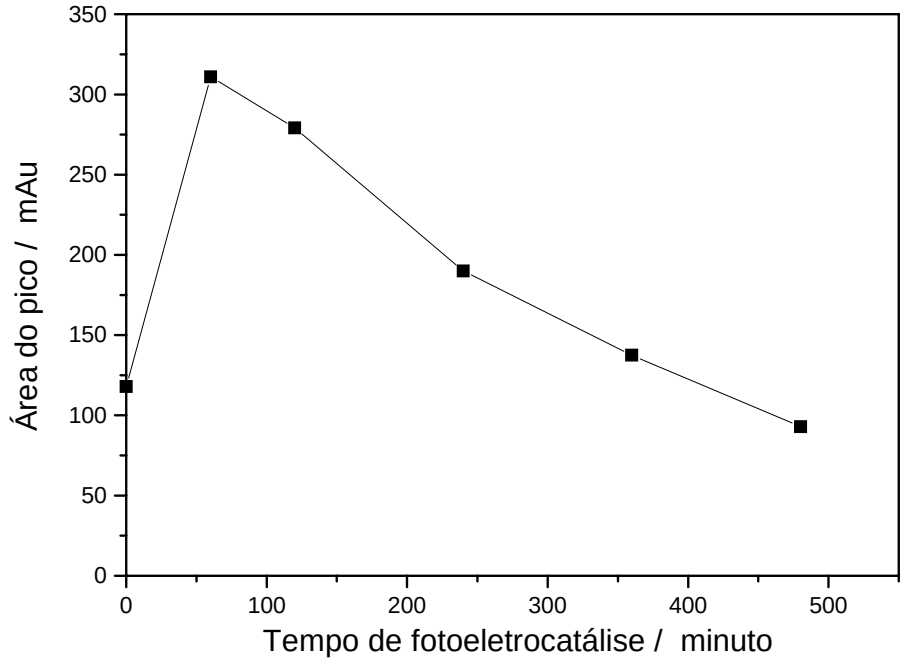


Figura 65: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante laranja dispersil pela técnica CLAE –DAD *vs.* tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/ Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 466 nm).

De acordo com a curva de calibração obtida para a solução de corante laranja dispersil, Figura 63-A, a concentração do corante laranja dispersil, no intervalo de 0 - 480 min de fotoeletrocatálise diminuiu de 0,0077% (m/v) para 0,0002% (m/v).

Na Figura 66, está ilustrado o cromatograma CLAE-DAD correspondente à fotoeletrocatálise de 0,0072% do corante rubi dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} sobre anodo de Ti/TiO_2 e sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV. Nessa figura observa-se um pico bem definido no t_r = 4,8 min., esse pico diminui lentamente com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise sucessivamente e permanece constante após 350 min de fotoeletrocatálise, como pode ser observado na Figura 67. Nenhum outro pico foi visualizado durante a fotoeletrocatálise do corante rubi dispersil.

De acordo com a curva de calibração obtida para a solução de corante rubi dispersil, Figura 63-B, pode-se estimar o valor da concentração do corante rubi, no intervalo de 0 – 480 min de fotoeletrocatálise, a concentração diminuiu de 0,0072% (m/v) para 0,00015% (m/v).

Na Figura 68, está ilustrado o cromatograma CLAE-DAD correspondente à fotoeletrocatálise de 0,0092% de corante vermelho dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} sobre anodo de Ti/TiO_2, e sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV.

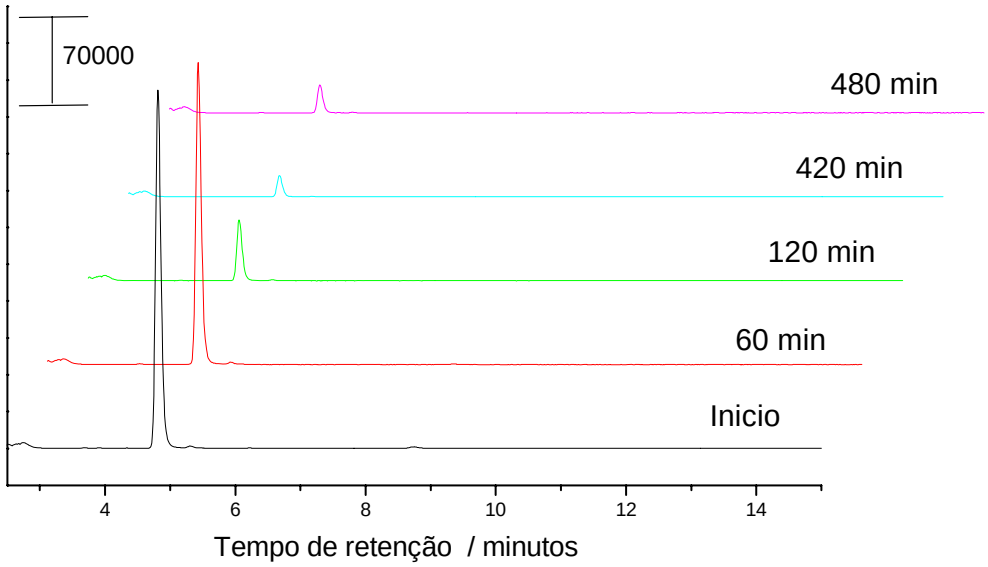


Figura 66: Cromatograma CLAE-DAD de 0,0072% (m/v) de corante rubi dispersil fotoeletrocatalisado por 480 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 618 nm.

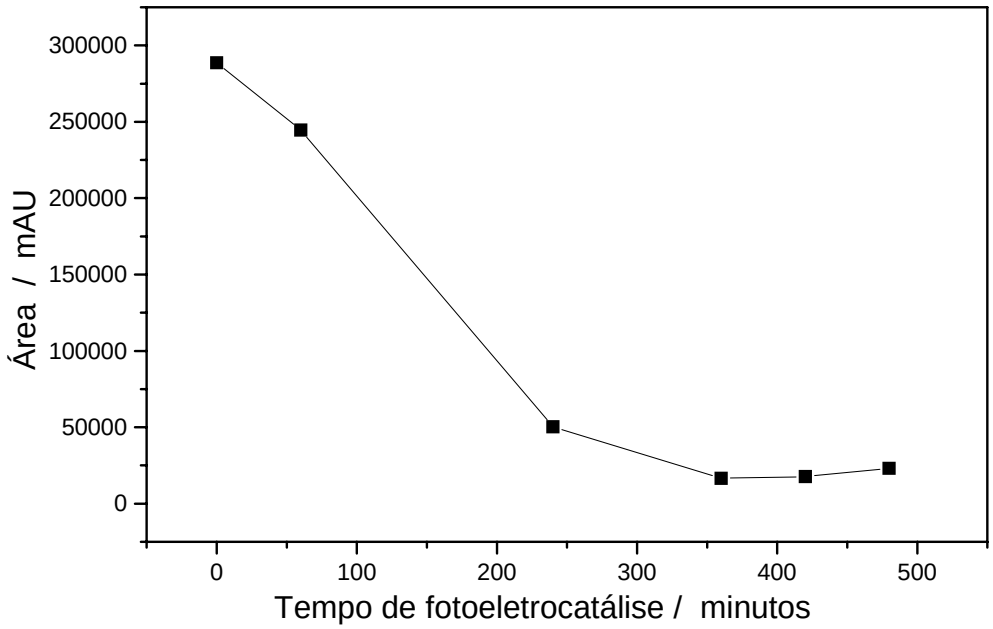


Figura 67: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante rubi dispersil pela técnica CLAE –DAD *vs.* tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/ Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 618 nm).

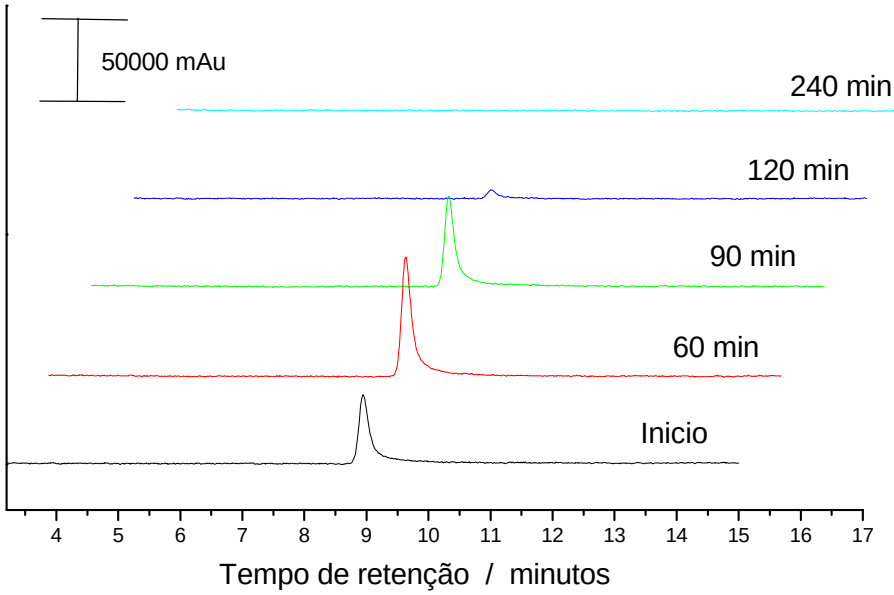


Figura 68: Cromatograma CLAE-DAD de 0,0072% (m/v) de corante vermelho dispersil fotoeletrocatalisado por 240 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 592 nm.

Na Figura 68, observa-se no cromatograma para o corante original um pico bem definido no t_r = 8,8 min. Os respectivos valores correspondentes à área do pico em cada amostra fotoeletrocatalisada são mostradas na Figura 69. Em ambas as figuras observa-se que, nos 60 min iniciais de fotoeletrocatálise, ocorre um aumento da área do pico referente ao corante vermelho dispersil, isso, possivelmente, deve estar relacionado com a quebra das micelas do surfatante que libera o corante para a fotoeletrocatálise. Isto também pôde ser comprovado posteriormente pela sucessiva diminuição da área do pico relativo ao corante após 90 min. Os resultados indicam que nessas condições entre 90 e 240 min observa-se a maior porcentagem de redução do pico.

De acordo com a curva de calibração obtida para a solução de corante vermelho dispersil, Figura 63-C, pode-se estimar o valor da concentração do corante vermelho, no intervalo de 0 – 240 min de fotoeletrocatálise, a concentração diminuiu de 0,0072% (m/v) para 0% (m/v).

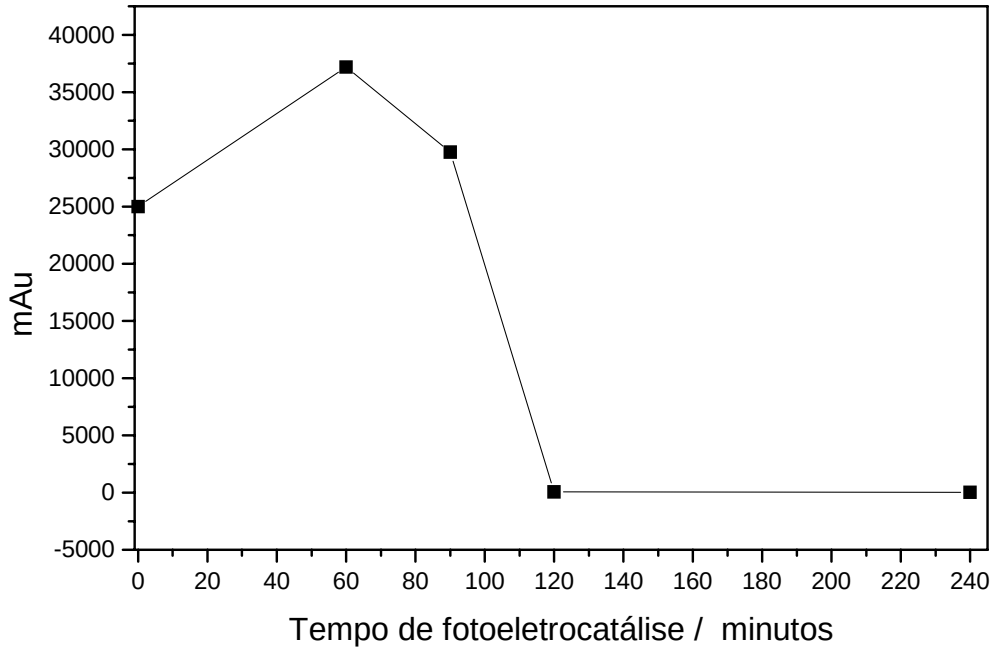


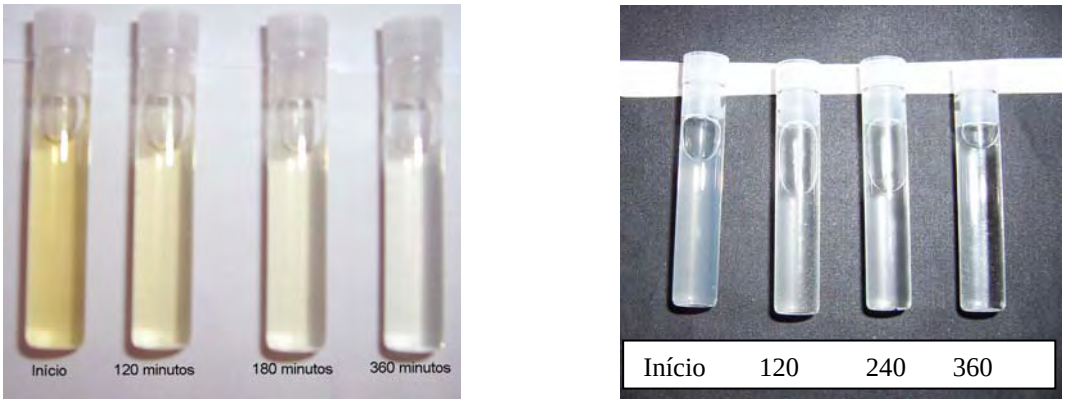
Figura 69: Gráfico dos valores médios das áreas do pico do corante vermelho dispersil pela técnica CLAE –DAD *vs.* tempo de fotoeletrocatálise. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/ Água, Temperatura do forno = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, tempo de corrida = 15 min, fase estacionária C-18. (λ = 592 nm).

4.2.3. Fotoeletrocatálise aplicada no tratamento de amostras de efluentes da indústria têxtil contendo corantes dispersos.

Amostras dos dois efluentes coletados e fornecidos por uma indústria de Farroupilha – RS, denominados de Marrom e Branco, foram tratados com Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sem qualquer outra diluição, e por fotoeletrocatálise. As amostras foram removidas da célula fotoeletrocatalíticas, durante intervalos de tempo controlados, e são mostradas na Figura 70. Em adição a descoloração foi monitorada espectrofotometricamente na região de 200 a 800 nm e os respectivos espectros são ilustrados nas Figuras 71-I e 71-II. As respectivas bandas de máxima absorção do efluente são apresentados na Tabela 6.

Ambos os efluentes apresentam bandas bem definidas na região do ultravioleta. O efluente Marrom apresenta uma absorção na região do visível em 440 nm, cujo comprimento de onda foi utilizado para acompanhar a descoloração do efluente. Embora o efluente Branco não apresente bandas de absorção bem definidas em toda a faixa visível do espectro, vide Figura 71-II ampliada, a absorção no comprimento de onda de 440 nm foi escolhida também para o acompanhamento da descoloração desse efluente. As bandas nos λ = 232 e 223 nm são atribuídas à presença do surfatante presente nos efluentes derivados dos banhos de tintura

durante as várias etapas de tingimento do tecido. Bandas em 273 e 285 nm podem ser atribuídas aos aromáticos presentes nos efluentes.



A B

Figura 70: Fotografias da descoloração das soluções dos efluentes (A) Marrom e (B) Branco em diferentes tempos de fotoeletrocatálise.

Tabela 6: Principais bandas de absorção dos efluentes Marrom e Branco.

Efluentes	**λ/ nm**			
	A	**B**	**C**	**D**
Marrom	440	285	232	-
Branco	440	273	223	203

A mudança nos espectros de UV-Vis obtidos para as amostras dos efluentes Marrom e Branco em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} sob potencial de + 1,0 V, em anodos de Ti/TiO_2, removidas em intervalos de tempo de fotoeletrocatálise controlados é mostrada nas Figuras 72 A e B, respectivamente.

Observa-se na Figura 72 que, no intervalo de 0 e 360 min, a banda em 230 e 223 nm, para os efluentes Marrom e Branco, respectivamente, atribuída ao surfatante, diminuiu com o tempo de fotoeletrocatálise e desapareceu totalmente após 360 min. Do mesmo modo, a banda em 285 nm, atribuída aos aromáticos presentes nas moléculas do efluente Marrom, também diminuiu sucessivamente com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise. É interessante notar que nenhum pico ou banda extra foi identificado, sugerindo que nenhum subproduto que absorva na região de 200 a 800 nm foi formado durante a degradação fotoeletrocatalítica do efluente Marrom; por outro lado, para o efluente Branco pode-se observar que, nos 120 min finais do tratamento fotoeletrocatalítico, a absorbância no λ = 273 nm aumenta com o

aumento do tempo de fotoeletrocatálise, indicando que alguns intermediários devam estar sendo formados durante a fotoeletrocatálise.

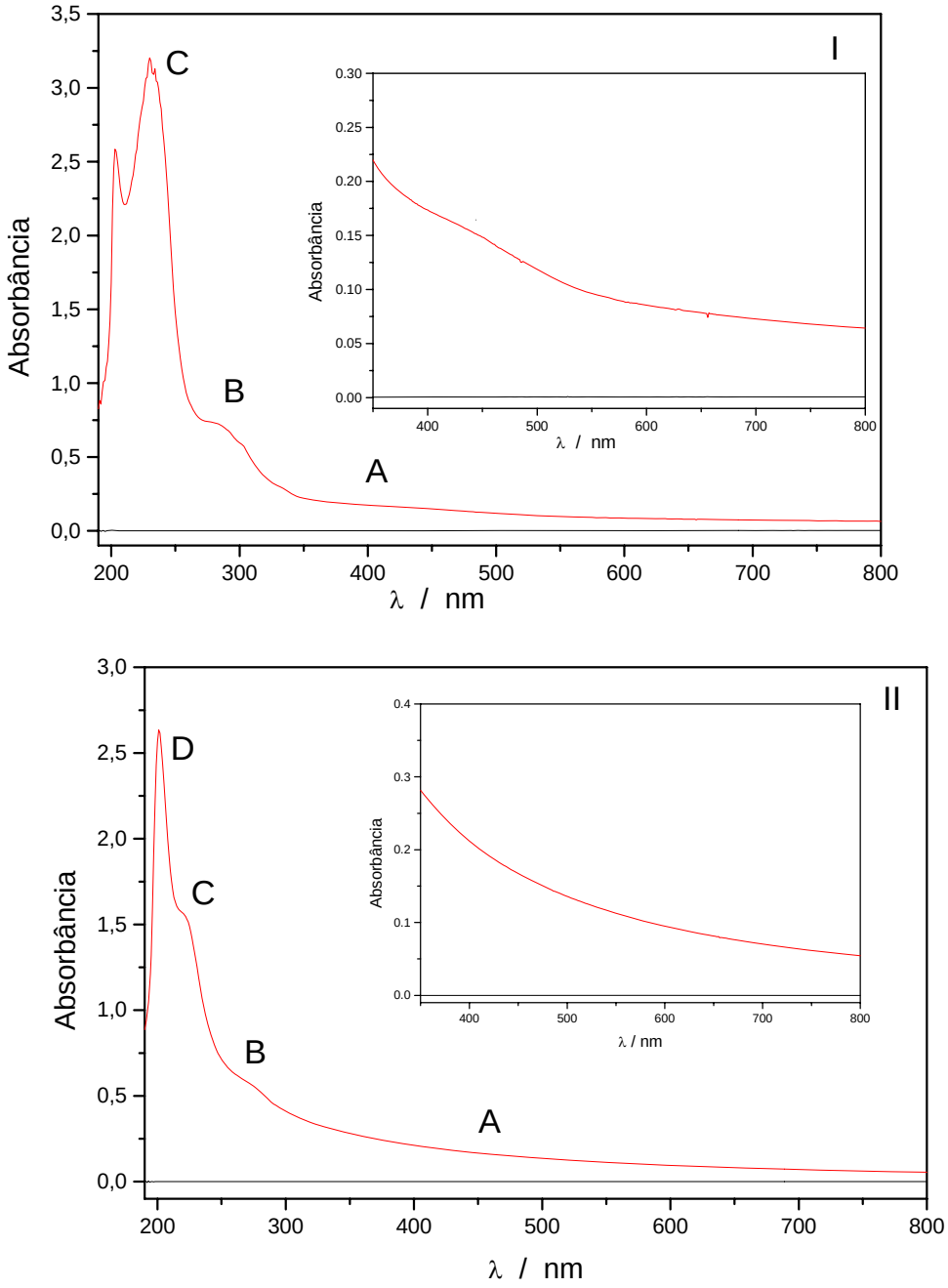


Figura 71: Espectros de absorção na região UV-Vis do efluente (I) Marrom e (II) Branco, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

Observa-se, ainda na Figura 72, que a banda no λ = 440 nm para o efluente Marrom diminui sucessivamente com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise até máxima supressão após 360 min. Porém para o efluente Branco observa-se que nos 60 min iniciais de fotoeletrocatálise a banda em 440 nm aumenta de intensidade com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise. Isso, possivelmente se deve à formação de novas espécies orgânicas

intermediárias durante o processo fotoeletrocatalítico. A porcentagem de descoloração dos efluentes Marrom e Branco, após 360 min de fotoeletrocatálise, foi de 89% e de 80% respectivamente.

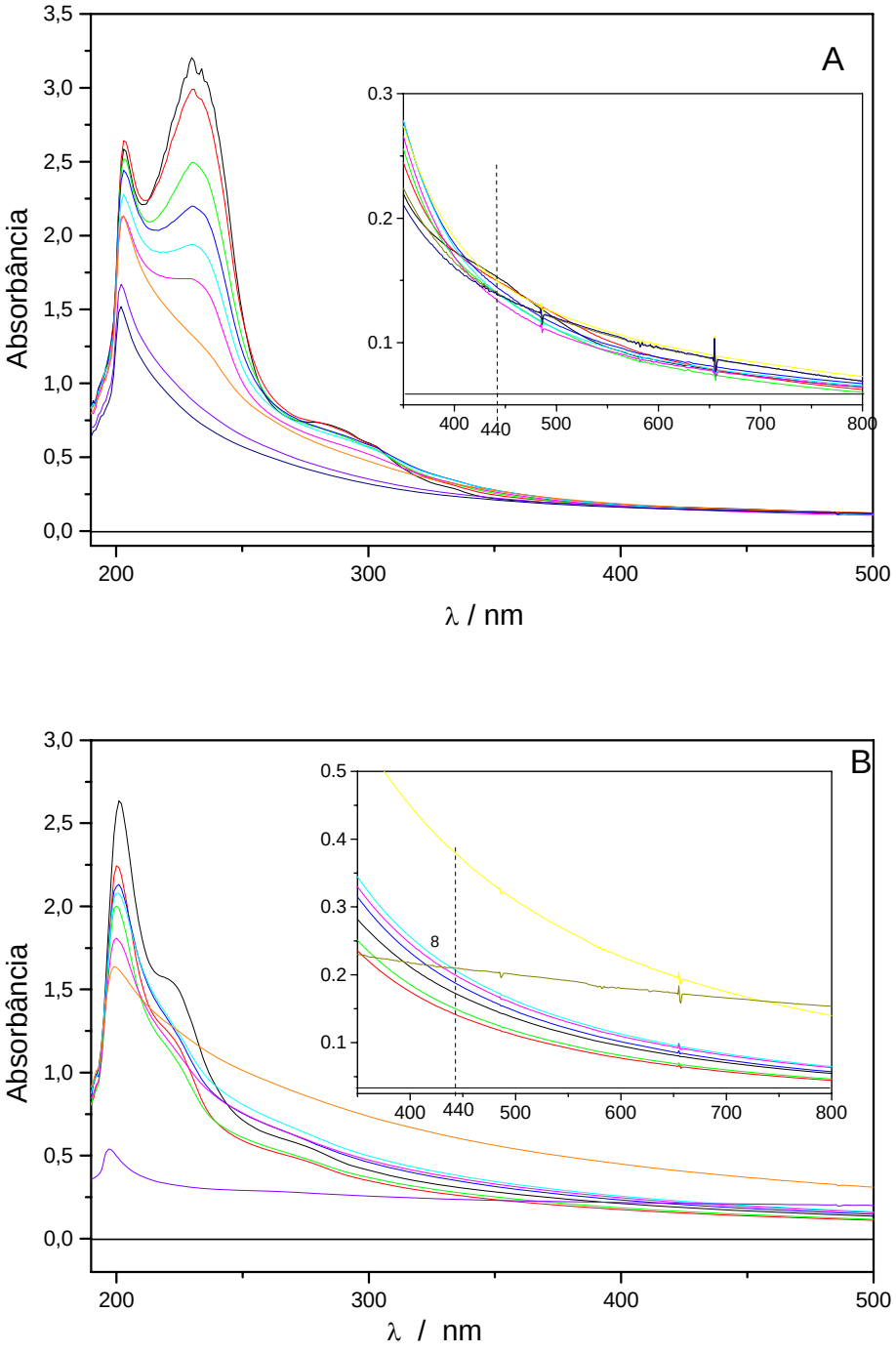


Figura 72: Espectros de absorção na região UV-Vis dos efluentes (A) Marrom e (B) Branco ambos em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e após 360 min de degradação fotoeletrocatalítica em potencial de +1,0 V. Tempo de fotoeletrocatálise: (–) início; (–) 10 min; (–) 30 min; (–) 60 min; (–) 90 min; (–) 120 min; (–) 180 min; (–) 300 min e (–) 360 min.

4.2.3.1. Identificação dos Componentes dos efluentes Marrom e Branco em amostras Fotoeletrocatalisadas pela Técnica de Cromatografia Líquida de alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos.

Amostras das soluções dos efluentes Marrom e Branco em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} fotoeletrocatalisadas sob anodos de Ti/TiO_2 no potencial de + 1,0 V foram coletadas em intervalos de tempo de fotoeletrocatálise controlados e o material foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os respectivos cromatogramas são apresentados na Figura 73, curva A e B.

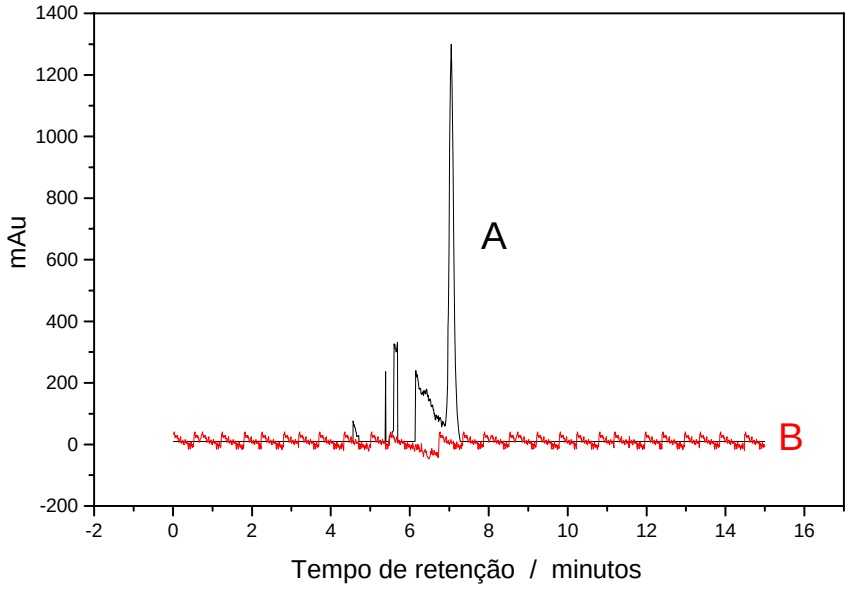


Figura 73: Cromatograma CLAE – DAD da solução de efluente Marrom fotoeletrocatalisado por 360 min. Fase móvel: 80% Acetonitrila / 20% Água. T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}, λ = 230 nm. Tempo de fotoeletrocatálise: A = antes do tratamento e B = após 360 min.

A amostra original do efluente Marrom, Figura 73, apresenta um pico nos tr = 8,93. Esse pico foi analisado em relação aos padrões dos corantes: laranja, rubi e vermelho dispersil e não foi identificado como sendo o pico desses corantes, portanto, esses picos devem ser, provavelmente, de alguma substância presente no efluente.

Na Figura 74, está ilustrado o cromatograma CLAE-DAD correspondente do efluente Branco em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} sobre anodo de Ti/TiO_2 e sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV.

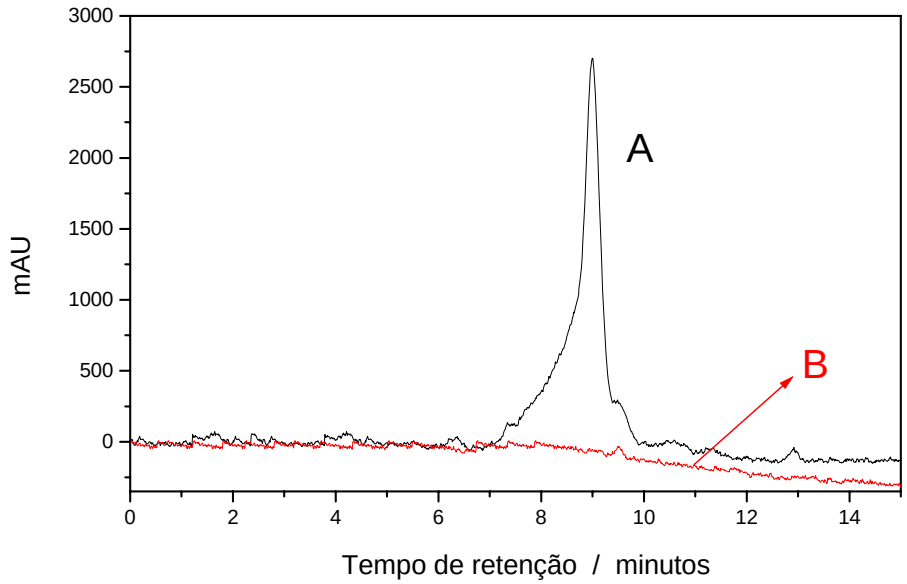


Figura 74: Cromatograma CLAE – DAD da solução de efluente Branco fotoeletrocatalisado por 360 min. Fase móvel: 80:20 Acetonitrila/Água. T = 40 ºC, fluxo = 1,0 mL min^{-1}. Tempo de fotoeletrocatálise: A = antes do tratamento e B = após 360 min.

Na Figura 74, observam-se dois picos nos t_r = 9,0 min e um pequeno pico no t_r = 12,9 min que desaparece rapidamente nos primeiros 60 min de fotoeletrocatálise. O pico no t_r = 9,0 min, diminui rapidamente nos 60 min iniciais de fotoeletrocatálise com total supressão desse pico após 120 min de fotoeletrocatálise. Esses picos foram analisados em relação aos padrões dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, e o pico no tr = 9,0 min foi identificado como sendo do corante vermelho dispersil e de acordo com a curva de calibração obtida para a solução de corante vermelho dispersil, Figura 63-B, pôde-se estimar o valor da concentração do corante vermelho dispersil presente no efluente Branco e o valor encontrado foi de 0,0009% (m/v). O pico no t_r = 12,9 min, provavelmente, é de alguma substância presente no efluente que é rapidamente oxidada nos primeiros 60 min iniciais de fotoeletrocatálise.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das leis ambientais. Os efluentes gerados nas diversas fases no processo têxtil apresentam teores de contaminantes distintos, e variáveis, característicos a cada tipo de preparação e tingimento. Com o objetivo de avaliar a eficiência da técnica fotoeletrocatalítica para a descoloração e degradação de efluentes têxteis durante o tratamento fotoeletrocatalítico

alguns parâmetros físico-químicos foram monitorados para as amostras dos efluentes Marrom e Branco coletadas durante as análises.

A Tabela 7 mostra os parâmetros físico-químicos das soluções dos efluentes Marrom e Branco fotoeletrocatalisados por 360 min.

Tabela 7: Parâmetros físico-químicos da degradação das soluções dos efluentes Marrom e Branco, em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} antes e após 360 min de fotoeletrocatálise sobre anodos de Ti/TiO_2 e sob potencial de + 1,0 V.

Parâmetros Físico-químicos	**Efluente**			
	Marrom		**Branco**	
	Antes	**Após**	**Antes**	**Após**
% Descoloração	-	89	-	80
DQO / ppm	3900	1850	3264	1020
% COT	-	49,8	-	46,8
Condutividade / $mScm^{-2}$	11,31	10,93	15,56	16,05
pH	9,03	4,62	9,43	4,20

Na Tabela 7 observa-se que, embora a percentagem de descoloração dos efluentes Branco e Marrom tenham sido altas, 80 e 89% respectivamente, a análise de carbono orgânico total mostrou que a mineralização dos efluentes, Marrom e Branco, não foi total, ficando em torno de 49,8% e 46,8%, respectivamente. Esses resultados de COT indicam que os produtos da oxidação têm natureza orgânica e por isso uma baixa mineralização, devido provavelmente à formação de intermediários nas soluções dos efluentes Marrom e Branco. Por outro lado, a análise de DQO mostrou uma redução da matéria orgânica em torno de 53% para o efluente Marrom e 69% para o efluente Branco. Esses resultados são satisfatórios uma vez que houve uma redução de mais de 50% da matéria orgânica em relação à solução dos efluentes originais. A condutividade das soluções dos efluentes Marrom e Branco permaneceu praticamente constante durante todas as análises. No entanto, o pH inicialmente estava em torno de 9,0 para ambos os efluentes e após o tratamento o pH caiu para 4,5. Essa diminuição no pH ocorre para manter o equilíbrio entre o H^+ que se forma no fotoanodo, equações 13 e 14, e de OH^- no cátodo durante a fotoeletrocatálise, como mostrado anteriormente na equação 15.

4.2.4. Considerações Gerais

A técnica de fotoeletrocatálise, utilizando-se eletrodos de Ti/TiO_2, conduziu a uma descoloração de 95%; 97% e 99,8% das soluções dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, respectivamente. Os resultados de COT mostraram uma mineralização de 62,7%; 43,3% e de 61,25% após fotoeletrocatálise para os corantes laranja, rubi e vermelho dispersil, respectivamente. A descoloração dos corantes laranja, rubi e vermelho dispersil segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

A análise cromatográfica, para os corantes laranja e vermelho dispersil, mostrou que, nos 60 min iniciais de fotoeletrocatálise, ocorre um aumento da área do pico referente a esses corantes. Isso, possivelmente, se deve à quebra das micelas do surfatante que libera o corante para a fotoeletrocatálise. Isto é comprovado, posteriormente, pela sucessiva diminuição da área do pico relativo em 120 e 90 min, respectivamente, para os corantes laranja e corante vermelho dispersil.

A análise cromatográfica para o corante rubi dispersil mostrou que o pico referente a esse corante diminuiu lenta e sucessivamente com o aumento do tempo de fotoeletrocatálise e permanece constante, após 350 min de fotoeletrocatálise. Nenhum outro pico foi visualizado durante a fotoeletrocatálise do corante rubi dispersil. A concentração do corante rubi, no intervalo de 0 - 480 min de fotoeletrocatálise, diminuiu de 0,0072% (m/v) para 0,00015% (m/v).

A técnica de fotoeletrocatálise também se mostrou eficiente para a remoção da coloração dos efluentes Marrom e Branco, embora a mineralização não tenha sido completa após 360 min de fotoeletrocatálise. A análise de DQO mostrou uma redução da matéria orgânica em torno de 53% para o efluente Marrom e 69% para o efluente Branco. Esses resultados mostraram-se satisfatórios, considerando-se que esses efluentes já eram pré-tratados. A condutividade das soluções dos efluentes Marrom e Branco permaneceu praticamente constante durante todas as análises.

Pode-se observar, nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência a presença de 0,0009% (m/v) do corante vermelho dispersil na amostra original do efluente Branco que foi rapidamente oxidado nos primeiros 60 min iniciais de fotoeletrocatálise. Para o efluente Marrom, observou-se, na análise cromatográfica, a presença de pequenos picos, provavelmente, de algumas substâncias presentes no efluente. Esses picos diminuíram lentamente com o aumento de tempo de fotoeletrocatálise.

4.3. Redução fotoeletrocatalítica de BrO_3^- sobre Ti/TiO_2.

A possível aplicação da técnica fotoeletrocatalítica no estudo da redução de bromato foi inicialmente investigada submetendo-se eletrodos de Ti/TiO_2 a valor de potencial negativo de - 0,25 V *vs.* eletrodo de calomelano saturado (ECS) sob presença e ausência de luz UV. Solução contendo 0,25 mg L^{-1} de bromato em 7,28 x 10^{-3} mol L^{-1} de NaCl foi usada para estes experimentos, no pH = 7,0. Para efeito de comparação foi monitorada a diminuição da concentração de bromato e a produção concomitante de Br^-, e as soluções de ambos os compartimentos: anódico e catódico. A Figura 75 mostra os resultados destes experimentos.

A Figura 75 sugere que, no compartimento catódico, na presença da irradiação, a redução de bromato é significativa. Provavelmente, nessas condições, os elétrons fotoexcitados podem reduzir bromato a brometo no compartimento do eletrodo de trabalho, enquanto as lacunas são, então, removidas para o compartimento do contra-eletrodo. Este sistema produz uma redução de 70% de bromato a brometo, confirmada pela formação de 25% de brometo, respectivamente.

Durante os experimentos foi observado, também, um aumento no valor do pH da solução do compartimento do eletrodo de trabalho de 6,8 para 7,8, e concomitante diminuição do pH no compartimento do contra eletrodo de 6,8 para 4,0. Isso poderia ser explicado pelas equações 34, 35 e 36. A reação em cada compartimento da célula conduz à geração de H^+ no contra-eletrodo de Pt e à produção de HO^-, devido à evolução de hidrogênio, no eletrodo de trabalho.

Reações químicas que ocorrem no compartimento do eletrodo de trabalho (catódico):

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h_{bv}^+ + e_{bc}^- \qquad (34)$$

$$2BrO_3^- + e_{bc}^- \rightarrow 2Br^- + 3\,O_2 \qquad (35)$$

e no compartimento do contra eletrodo de Pt (anódico) sem irradiação:

$$2H_2O \rightarrow 4e^- + O_2(g) + 4H^+ \qquad (36)$$

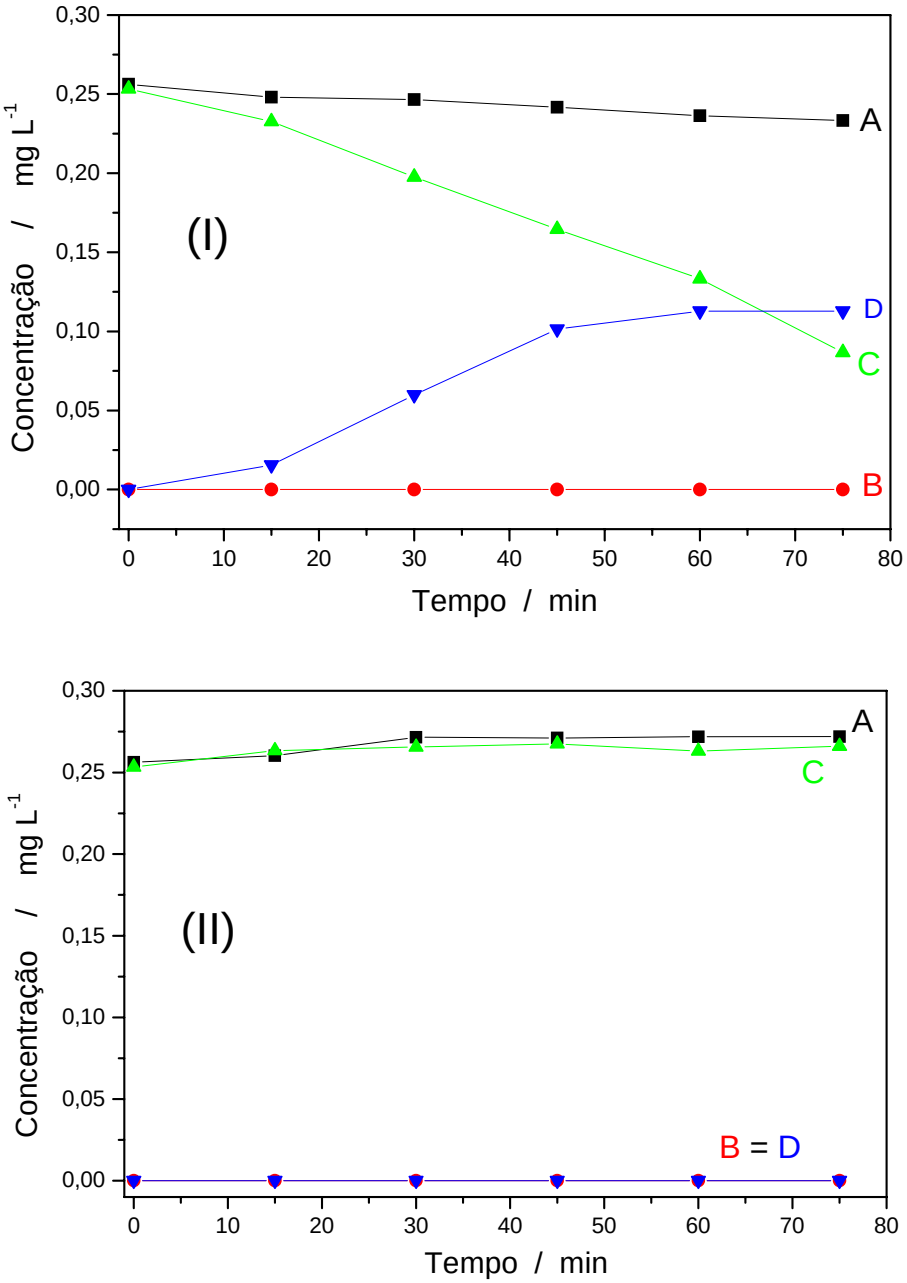


Figure 75: Efeito do processo eletroquímico (sem luz, curvas A e B) e fotoeletrocatalítico (com luz, curvas C e D), em ambos sob potencial de -0,20 V *vs.* ECS, para solução de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em $7{,}28x10^{-3}$ mol L^{-1} NaCl. A = [BrO_3^-], sem luz; B = [Br^-], sem luz; C = [BrO_3^-], com luz e D = [Br^-], com luz; em ambos os compartimentos: I = Análise do compartimento do eletrodo de trabalho e II = Análise do compartimento do contra-eletrodo.

A seguir, estudou-se o efeito do potencial de + 0,85 V *vs.* ECS sobre a redução de 0,25 mg L^{-1} de bromato. A Figura 76 indica o índice de redução de bromato e produção de brometo na presença e ausência de luz UV-Vis. Para isso, utilizou-se a solução de 0,25 mg L^{-1} de bromato em 7,28 x 10^{-3} mol L^{-1} NaCl, no pH = 7,0. Para efeito de comparação também foi

monitorada a produção concomitante de Br^-, e as soluções de ambos os compartimentos: anódico e catódico.

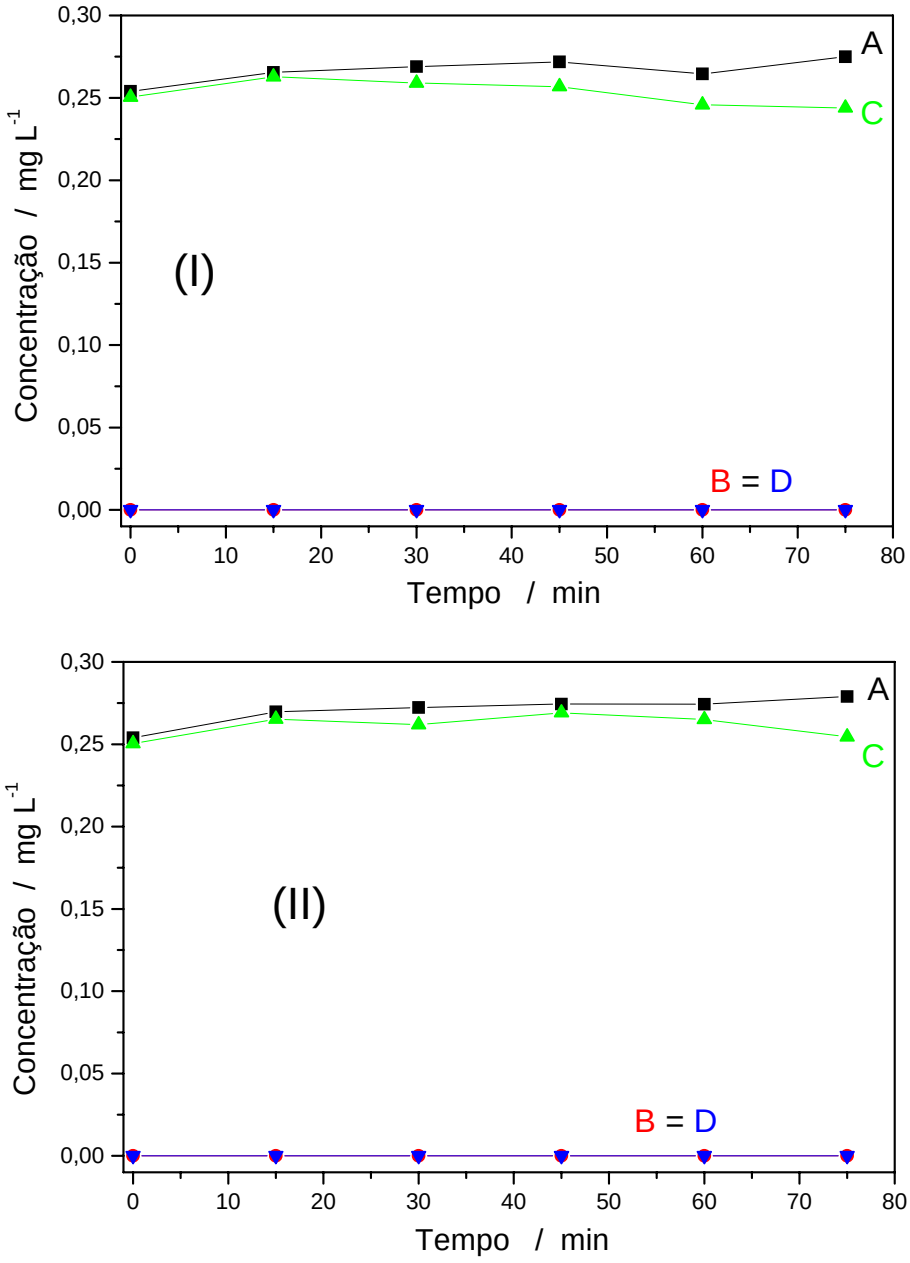


Figura 76: Efeito do processo eletroquímico (sem luz, curvas A e B) e fotoeletrocatalítico (com luz, curvas C e D), em ambos os casos aplicando-se um potencial de + 0,85 V *vs.* ECS, para a conversão fotoeletrocatalítica de de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl. A = sem luz, BrO_3^-; B = sem luz, Br^-; C = com luz, BrO_3^- e D = com luz, Br^-, em ambos os compartimentos: I = Análise do compartimento do eletrodo de trabalho e II = Análise do compartimento do contra-eletrodo.

A performance de cada tratamento, com respeito à diminuição na concentração de bromato e brometo, como uma função do tempo de análise fotoeletrocatalítica, mostra que, quando um potencial positivo é aplicado no eletrodo de trabalho, não há significativa redução

de bromato a brometo nem na presença e nem na ausência de irradiação UV-Vis, em nenhum dos compartimentos do eletrodo de trabalho ou contra-eletrodo durante os 75 min de análise. Também não foi observado mudanças significativas nos valores de pH, atestando que não houve reação eletroquímica ou fotoeletroquímica envolvendo a evolução de O_2 ou H_2 em ambos os compartimentos.

4.3.1. Efeito do potencial aplicado na remoção de BrO_3^- por Redução Fotoeletrocatalítica.

Considerando que o potencial aplicado exerce um efeito na redução de bromato sobre eletrodos nanoporosos de Ti/TiO_2, investigou-se mais efetivamente o efeito do potencial aplicado na remoção de BrO_3^- e formação de Br^-. Os experimentos fotoeletrocatalíticos foram realizados testando-se a solução de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em $7{,}28x10^{-3}$ mol L^{-1} de NaCl, durante 75 min de fotoeletrocatálise e potenciais aplicados de - 0,6 V; - 0,4 V; - 0,20 V; - 0,10 V; + 0,40 V; + 0,60 V; e + 0,85 V *vs.* ECS, Figura 77.

A Figura 77 mostra a variação na concentração de bromato nos compartimentos do eletrodo de trabalho (I) e contra-eletrodo (II), respectivamente. Alíquotas foram removidas do cátodo (compartimento do eletrodo de TiO_2) e do anodo (eletrodo de Pt), durante 75 min de tratamento fotoeletrocatalítico. Nessa figura foi possível observar que a concentração de íon bromato diminui em função do tempo de fotoeletrocatálise e é bastante influenciada pelo potencial aplicado.

Para melhor compreensão do efeito do potencial aplicado sobre a porcentagem de redução de BrO_3^-/Br^- foi feito um gráfico dos diferentes potenciais aplicados *vs.* a porcentagem de redução de BrO_3^- , durante os 75 min de fotoeletrocatálise, como pode ser observado na Figura 78. Os resultados comprovam que a melhor porcentagem de redução de bromato ocorre no potencial de - 0,20 V *vs.* ECS, onde máxima diminuição na concentração de BrO_3^- foi obtida.

Esses resultados sugerem que quando um potencial de - 0,20 V *vs.* ECS é aplicado ao eletrodo de TiO_2, esse promove a redução de bromato na superfície do TiO_2, o qual é fotoativo nesse potencial. Nessa região de potencial o gradiente de potencial não é suficientemente positivo para direcionar as lacunas à superfície do eletrodo, concomitantemente não há a produção de radicais hidroxila, proveniente da água, como ocorre em um processo de fotoeletrocatálise convencional (MARTIN, 1994; NOGUEIRA e

JARDIM, 1998, HEPEL e LUO, 2001). Ou seja, em potencias maiores que - 0,20 V *vs.* ECS há um grande aumento da fotocorrente, Figura 80, devido ao gradiente de potencial, onde as lacunas positivas (h^+) são direcionadas à superfície do eletrodo. E nessas condições, o processo preponderante deve ser a oxidação da água e a geração de radicais hidroxilas, não ocorrendo à redução do bromato.

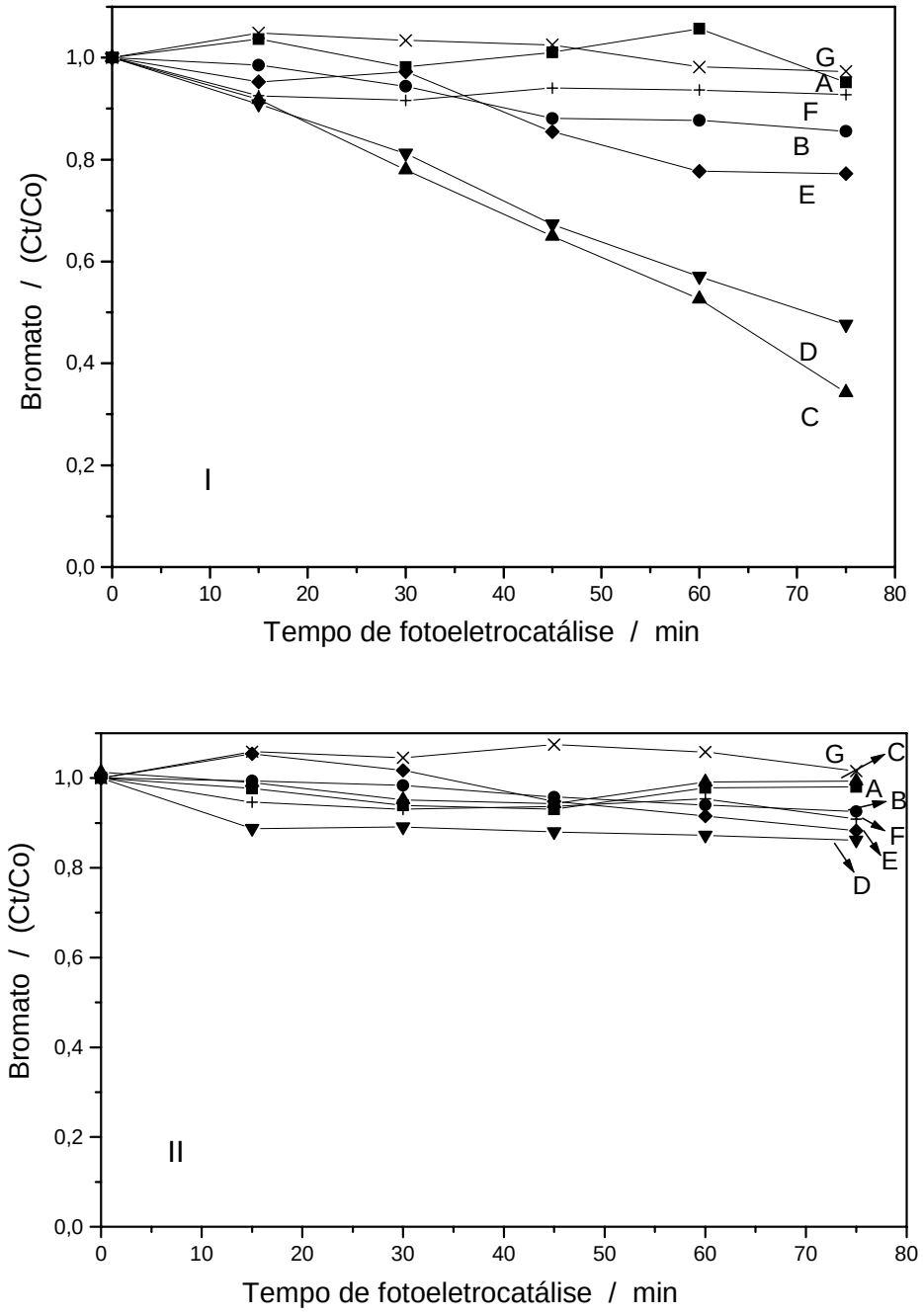


Figura 77: Experimentos fotoeletrocatalíticos mostrando a remoção de bromato I = do compartimento do eletrodo de trabalho e II = do compartimento do contra eletrodo, durante 75 min de análise como uma função do potencial aplicado *vs.* ECS. Concentração inicial de bromato foi de 25 mg L^{-1} em $7{,}28x10^{-3}$ mol L^{-1} NaCl, pH = 7,0. Sendo A = - 0,60 V; B = - 0,40V; C = - 0,20 V; D = - 0,10 V; E = + 0,20 V; F = + 0,60 V e G = + 0,85 V.

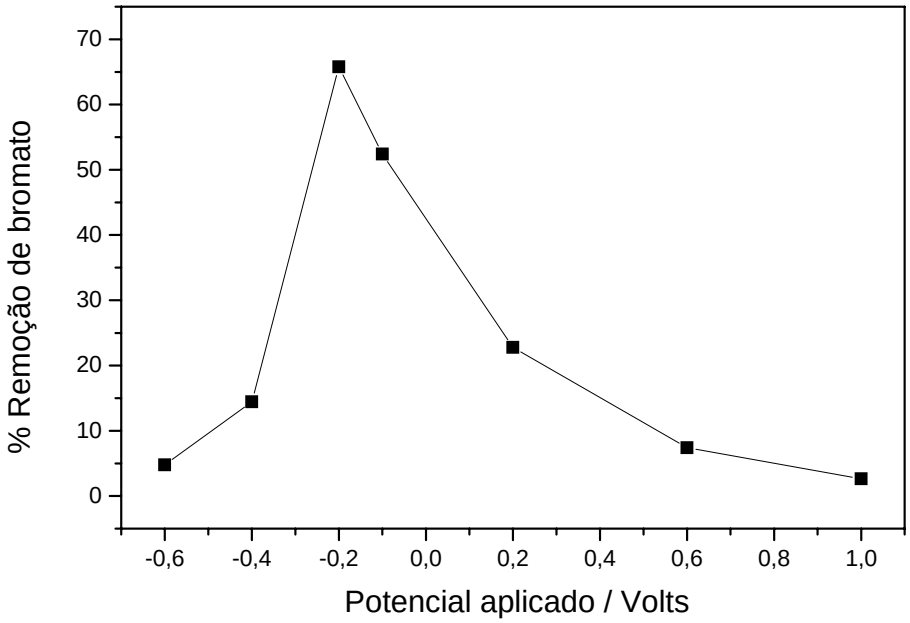


Figura 78: Perfil da remoção de bromato do compartimento do eletrodo de trabalho durante 75 min de experimentos de redução fotoeletrocatalítica, como uma função do potencial aplicado *vs*. ECS. Concentração inicial de bromato foi de 0,25 mg L^{-1} em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, pH = 7,0.

No entanto, sob potencias mais negativos que - 0,20 V, aplicados no eletrodo de TiO_2, a redução de bromato pelos elétrons formados por fotoeletrocatálise pode competir com o processo de oxidação evidenciando significativa diminuição da concentração de bromato na superfície do eletrodo.

A cinética de redução do íon bromato à brometo a partir de solução de 0,25 mg L^{-1} de bromato em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, sob irradiação UV e potencial de - 0,2V, foi determinada através da relação ln [C_t/C_0] *vs* tempo, como mostra a Figura 79. A constante de velocidade foi de primeira-ordem, com valor de k = 0,0106 min^{-1}.

Os resultados confirmam que a conversão da redução de íon bromato foi altamente sensível ao potencial aplicado e houve uma rápida diminuição da concentração de íons bromato quando o eletrodo de Ti/TiO_2 é submetido à potencial negativo. Os melhores resultados foram obtidos em potencial de - 0,20 V o qual promove 70% de redução da concentração de bromato. Por outro lado, o processo de redução de bromato no compartimento do contra-eletrodo (anodo) é negligenciável a qualquer potencial aplicado. Confirmando que, a redução de BrO_3^-/Br^-, necessita da combinação do potencial negativo e da irradiação da luz UV-Vis no eletrodo de filme fino de TiO_2.

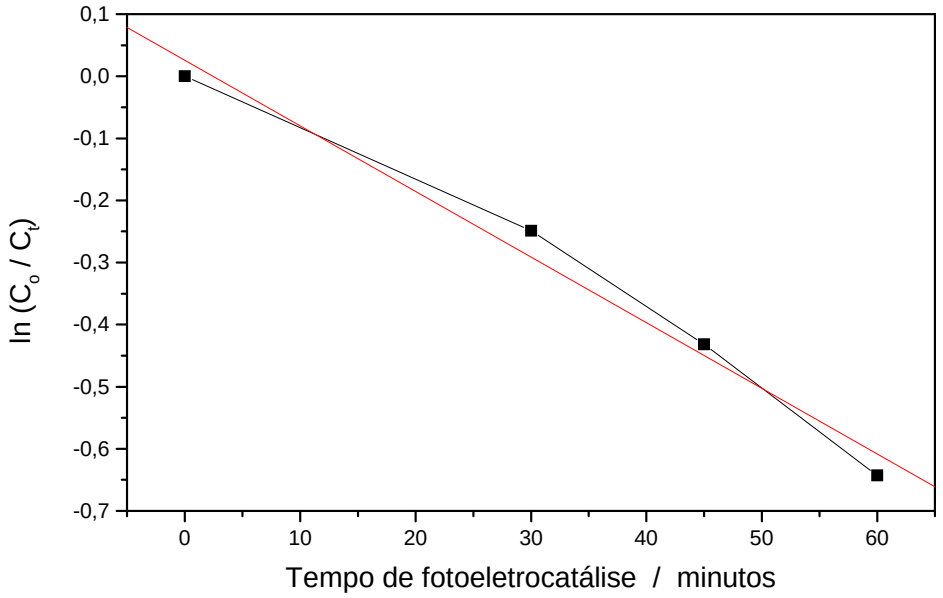


Figura 79: Gráficos de ln (C_t/C_0) versus tempo de fotoeletrocatálise da solução de 0,25 mg L^{-1} de BrO_3^- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, sob potencial de - 0,2V *vs.* ECS.

Considerando-se que a atividade fotoeletrocatalítica do catalisador depende do processo de adsorção do analito, curvas de voltametria com varredura linear foram registradas para o eletrodo poroso de TiO_2 em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, Figura 80, sob ausência e presença de diferentes concentrações de bromato.

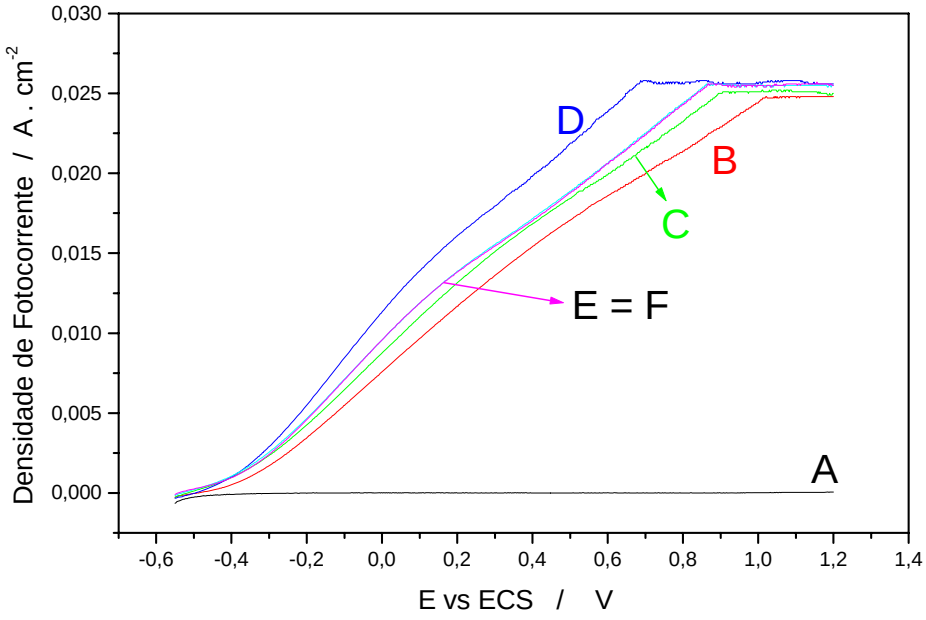


Figura 80: Curva da fotocorrente gerada como uma função do potencial aplicado, para a solução de BrO3- em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl no pH = 7,0 e em diferentes concentrações de BrO_3^-. A = na ausência de luz UV-Vis (somente 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl) e B = na presença de luz (somente 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl), C = 0,10 mol L^{-1} BrO_3^-, D = 0,25 mol L^{-1} BrO_3^-, E = 0,40 mol L^{-1} BrO_3^- e F = 0,50 mol L^{-1} BrO_3^-. Experimentos de voltametria linear (LSV), potencial de -0,55 a + 1,2 V vs. ECS, velocidade de varredura de 10 mV/s.

Observa-se na Figura 80, curva A, obtida para a solução contendo apenas NaCl que há um aumento na fotocorrente para potenciais aplicados, maiores do que - 0.55 V, quando o eletrodo de trabalho é irradiado com luz UV-Vis. As diferenças de correntes entre os experimentos realizados na presença e na ausência de luz mostram que o eletrodo é inativo na ausência de fotoexcitação. Esses resultados são consistentes com outros trabalhos encontrados na literatura com respeito à irradiação do semicondutor de Ti/TiO_2 (FUJISHIMA et al., 1972; KANG et al., 2000).

No entanto, observa-se nas curvas B à E da Figura 80 que os valores de fotocorrentes, tomados no potencial de - 0,20 V *vs.* ECS, aumentam conforme a concentração de BrO_3^- aumenta em solução (de 0 a 0,25 mg L^{-1}), como pode ser observado na Figura 81. Isso ocorre, provavelmente, pois nessa região de potencial há rápida redução de bromato na superfície do eletrodo de TiO_2 pelo elétron da banda de condução, de acordo com a equação 35. O processo difere do observado no processo de fotoeletroquímica convencional, onde há a competição do orgânico com o radical hidroxila pela lacuna presente na superfície do eletrodo de Ti/TiO_2, observando-se nítida diminuição da fotocorrente quando aumenta-se a espécie orgânica. No caso do Ti/TiO_2 funcionando como fotocátodo, os elétrons na superfície do eletrodo de TiO_2 encontram-se disponíveis para reduzir todo o bromato que chega à superfície do eletrodo.

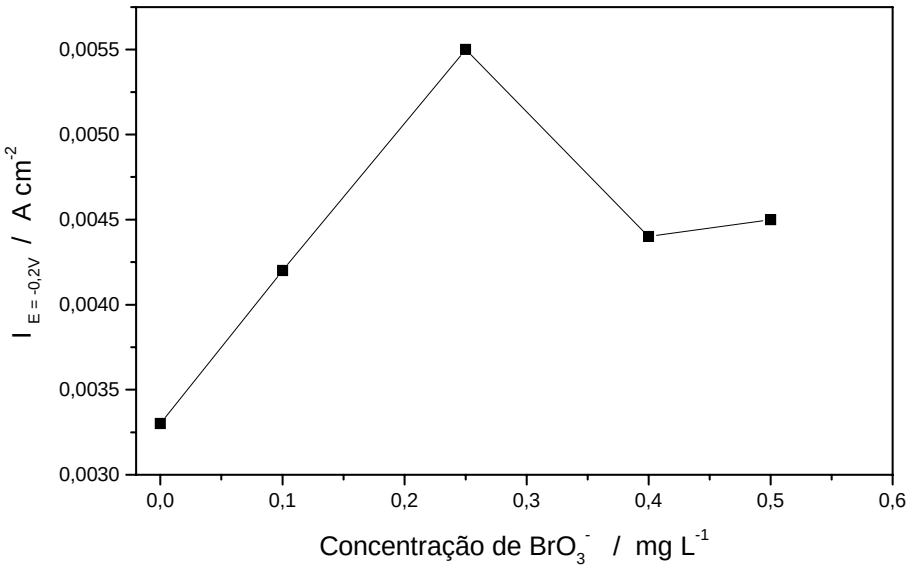


Figura 81: $I_{(E = -0,2V)}$ vs variação da concentração de bromato, dados derivados da Figura 80, tomados no E = - 0,2 V *vs.* ECS.

4.3.2. Eficiência das técnicas de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise na redução de bromato.

Amostras da solução de bromato, pH = 7,0, submetidas apenas aos processos de fotólise e de fotocatálise, foram comparadas nas mesmas condições experimentais com as soluções de 250 mg L^{-1} de bromato em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, fotoeletrocatalisadas por 75 min aplicando-se potencial de - 0,20 V *vs.* ECS.

Três condições distintas foram investigadas: a fotólise: operando apenas com irradiação UV; o tratamento fotocatalítico: usando luz UV-Vis e eletrodo de filme fino de Ti/TiO_2 (fotocatálise irradiada, mas sem a aplicação do potencial) e tratamento fotoeletrocatalítico, usando ambos, eletrodo de Ti/TiO_2 irradiado com luz UV-Vis e potencial de - 0,20 V vs ECS.

Alíquotas das soluções fotolisadas, fotocatalisadas e fotoeletrocatalisadas foram retiradas em intervalos de tempo controlados e analisadas por cromatografia iônica, antes e após 75 min de fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatálise, cujo decaimento da concentração de bromato (no compartimento do eletrodo de trabalho - cátodo) *vs.* tempo de reação podem ser observados na Figura 82.

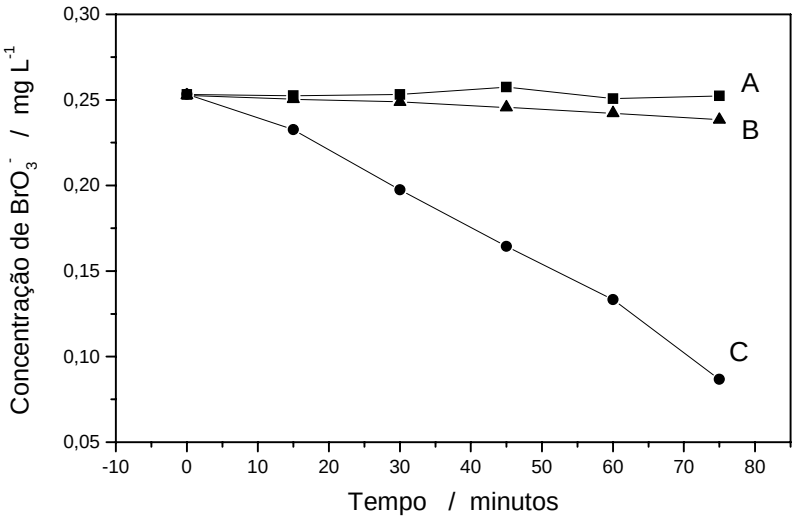


Figura 82: Porcentagem de redução de BrO_3^- a Br^-, no compartimento do eletrodo de trabalho (cátodo) das amostras da solução de 0,25 mg L^{-1} de bromato em 7,28x10^{-3} mol L^{-1} NaCl, pH = 7,0. (A) fotolisada, (B) fotocatalisada e (C) fotoeletrocatalisada por 75 min sob potencial de - 0,20 V *vs.* ECS.

Após 75 min de tratamento fotoeletrocatalítico (Figura 82 curva B), a concentração de íon bromato alcança 0,075 mg L^{-1} quando 150 mL da solução de bromato é fotoeletrocatalisadas potencial de - 0.2 V *vs.* ECS e iluminação UV. Esse valor é próximo do

valor limite para água potável e indica que o método poderia ser utilizado para esse fim. Valores negligenciáveis de concentração de bromato de 1,16% e 0,2% foram obtidos para a remoção de bromato por fotocatálise (Figura 82, curva C) e tratamento fotolítico (Figura 82, curva A), respectivamente, após 75 min. Dessa forma é possível concluir que esses resultados ilustram que a redução de bromato pelo procedimento fotoeletrocatalítico é mais efetivo do que a soma da degradação fotocatalítica e fotolítica. Pela simples aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho, Ti/TiO_2, observa-se um aumento significante na eficiência da atividade fotocatalítica do eletrodo de Ti/TiO_2, aumentando, consequentemente, a velocidade de reação para a redução de bromato.

4.3.3. Considerações Gerais

As melhores condições experimentais para a redução de bromato a brometo ocorrem quando um potencial de -0,2 V *vs.* ECS é aplicado ao eletrodo de trabalho, porque a redução é induzida fotoeletrocataliticamente e não eletroquimicamente, uma vez que, o eletrodo não é fotoativo sem a irradiação UV.

A redução de bromato atingiu valores máximos de 70% e a geração de brometo alcançou 25%, após 75 min de tratamento.

Futuros estudos deverão ser conduzidos para diferentes concentrações de bromato e presença de outros íons inorgânicos como interferentes no método. Do mesmo modo, tempos mais longos de fotoeletrocatálise deverão ser efetuados, visando a ampliar a eficiência do método.

5.0. CONCLUSÕES

A técnica de fotoeletrocatálise mostrou-se eficiente para a degradação das soluções dos corantes ácidos: ácido vermelho 151; vermelho Drimaren e vermelho selasset na presença do surfatante Tamol® e do dicromato de potássio. Os resultados apresentaram completa remoção dos corantes: ácido vermelho 151, vermelho Drimaren, vermelho Sellaset, bem como do surfatante Tamol® e 98,5% de redução de Cr(VI) a Cr(III) após 60 min de fotoeletrocatálise em pH = 2,0. Enquanto a mineralização máxima obtida nesse pH foi em média de 94,6% após 60 min de fotoeletrocatálise. Estes resultados sugerem que a técnica de fotoeletrocatálise pode ser uma alternativa excelente para a redução de Cr(VI) no contra eletrodo concomitantemente com a oxidação do corante e do surfatante no fotoanodo.

A técnica de fotoeletrocatálise foi aplicada, também, para a degradação de dois efluente industriais contendo corante disperso. Os resultados obtidos mostraram descoloração 95%, 97%, e 99,8% de remoção dos corantes dispersos: laranja, rubi e vermelho dispersil, sendo que a porcentagem de mineralização foi de 62,71%; 43,31% e 61,25%, respectivamente. Completa remoção da coloração das soluções dos efluentes foram conseguidas após 360 min de fotoeletrocatálise enquanto a mineralização máxima dependeu das condições reacionais para cada processo. 89% e 80% da remoção da cor e 49,8% e 46,8% de completa mineralização foram obtidas após 360 min de fotoeletrocatálise dos respectivos efluentes em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} denominados por marrom e branco em eletrodos de Ti/TiO_2 e sob potencial de + 1,0 V. Pela análise da demanda química de oxigênio (DQO) obteve-se mais de 50% da remoção da matéria orgânica após o tratamento de fotoeletrocatálise somando isso aos demais resultados a técnica de fotoeletrocatálise mostrou-se eficiente para o tratamento dos efluentes industriais.

Numa terceira etapa do trabalho, foi investigada a redução fotoeletrocatalítica da solução de bromato. As melhores condições experimentais para a redução de bromato a brometo ocorrem quando um potencial de -0,2 V é aplicado ao eletrodo de trabalho. A redução de bromato a brometo e a formação de brometo alcançaram valores máximos de 65% e 25%, respectivamente.

Deste modo, pode-se concluir que a técnica de fotoeletrocatálise é um método eficiente para a remoção de orgânicos e inorgânicos do efluente industrial, podendo ser aplicada para a oxidação e redução de poluentes.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. T.; TAHA, S.; CHAABANE, T.; CABON, J.; MAACHI, R.; DORANGE, G. Treatment of the tannery effluents from a plant near Algiers by nanofiltration (NF): experimental results and modeling. **Desalination**, v. 165, p. 155-160, 2004.

ALATON, I. A. Homogenous photocatalytic degradation of a disperse dye and its dye bath analogue by silicadodecatungstic acid. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 167-176, 2004.

ALCÂNTRA, M. R.; DALTIN, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, p. 320-330, 1996.

ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. B116, p. 57-64, 2004.

AMAT, A. M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A.; SEGU, S. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. **Solar Energy**, v. 77, p. 559-566, 2004.

ARAVINDHAN, R.; SARAVANABHAVAN, S.; THANIKAIVELAN, P.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. A chemo-enzymatic pathway leads towards zero discharge tanning. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 1217-1227, 2007.

ARSLAN, I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 85, p. 229-241, 2001.

ARSLAN-ALATON, I.; ALATON, I. Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, p. 98-107, 2007.

ARSLAN-ALATON, I.; ERDINC, E. Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry. **Water Research**, v. 40, p. 3409-3418, 2006.

ASAMI, M.; AIZAWA, T.; MORIOKA, T.; NISHIJIMA, W.; TABATA, A.; MAGARA, Y. Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC). **Water Research**, v. 33, p. 2797-2804, 1999.

ATKINS, P. W.; TRAPP, C. A. **Physical chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1994. 715 p.

BACSA, R. R.; GRÄTZEL, M. Rutile formation in hydrothermally crystallized nanosized titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, p. 2185-2188, 1996.

BAIZER, M. M.; LUND, H. **Organic electrochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1983. 1550 p.

BARAL, S. S.; DAS, S. N.; RATH, P.; CHAUDHURY, G. R. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Biochemical Enginnering Journal**, v. 31, p. 216-222, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications.** New York: John Wiley & Sons, 1980. 718 p.

BELLUATI, M.; DANESI, E.; PETRUCCI, G. ROSELLINI, M. Chlorine dioxide desinfection technology to avoid bromate formation in desalinated seawater in potable waterworks. **Desalination**, v. 230, p. 312-318, 2007.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, p. 477-482, 2002.

BISCHOFF, B. L.; ANDERSON, M. A. Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO_2). **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 1772-1778, 1995.

BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogênea**. Buenos Aires: Digital Grafic, 2001. 164 p.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F. **Detergentes naturais e sintéticos**: um guia técnico. Londrina: Editora UEL, 1999. 131 p.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. **Introdução a engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 318.

BUITRÓN, G.; QUEZADA, M.; MORENO, G. Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 143-149, 2004.

BUTLER, R.; GODLEY, A.; LYTTON, L.; CARTMELL, E. Bromate environmental contamination: review of impact and possible treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 193-217, 2005.

BUTLER, R.; EHRENBERG, S.; GODLEY, A. R.; LAKE, R.; LYTTON, L.; CARTMELL, E. Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor. **Science of the Total Environment**, v. 366, p.12-20, 2006.

CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. TiO_2-mediated photoelectrocatalytic purification of water. **Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 3, p. 270-276, 1998.

CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes. **Journal of Environment Engineer**, v. 125, p. 906-912, 1999.

CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Effects of the pH and applied potential on photocurrent and oxidation rate of saline solutions of formic acid in a photoeletrolytic reactor. **Environment Science Technology**, v. 34, p. 3343-3451, 2000.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of reactive blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, p. 431-439, 2005.

CHO, Y.; KYUNG, H.; CHOI, W. Visible light activity of TiO_2 for the photoreduction of CCl_4 and Cr (VI) in the presence of nonionic surfactant (Brij). **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 52, p. 23-32, 2004.

CHU, W.; MA, C. W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, v. 34, p. 3153-3160, 2000.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17 nd ed. Washington, DC.: APNA, 1989. Método 3500-Cr B.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para a tipologia têxtil**. Recife, 2001. 125 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.** Disponível em: <www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 26 jul. 2008.

DAI, Q.; ZANG, Z.; HE, N.; LI, P.; YUAN, C. Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide and its application as a photocatalyst for the wastewater treatment. **Materials Science and Engineering***:* C, v. 8-9, p. 417-423, 1999.

DAKIKY, M.; NEMCOVA, I. Aggregation of o,o' – dihydroxy azo dyes III. effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electronic spectra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4''-sulfophenyl)-5-pyrazolone]. **Dyes and Pigments**, v. 44, p. 181-193, 2000.

DAKIKY, M.; MANASSRA, A.; KAREEM, M. A.; JUMEAN, F.; KHAMIS, M. Acid alizarin violet interactions with surfactants: ionization and thermodynamic parameters in buffered cationic, anionic and nonionic surfactant solutions. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 101-113, 2004.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquosos. **Química Nova**, v. 28, p. 433- 437, 2005.

DAS, D. P.; PARIDA, K.; DE, B. R. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titânia pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 245, p. 217-224, 2005.

ESPANTALEÓN, A. G.; NIETO, J. A.; FERNÁNDEZ, M.; MARSAL, A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 105-110, 2003.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R.; CONCEIÇÃO, L. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 131-134, 2007.

FIGUEIREDO, J. M.; NOGUEIRA, C. A.; PEDROSA, F.; GUIMARÃES, J. **Setor dos Curtumes**: guia técnico. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, 2000.

FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. New York: Elsevier, 1988. 519 p.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 5358, 1972.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemical and Photobiology A**: Chemical, v. 141, p. 47-56, 2001.

GKIKA, E.; TROUPIS, A.; HISKIA, A.; PAPACONSTANTINOU, E. Photocatalytic reduction of chromium and oxidation af organics by polyoxometalates. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 62, p. 28-34, 2006.

GÖKÇEN, F.; ÖZBELGE, T. A. Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red-151 solutions and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 114, p. 99-104, 2005.

GÖKÇEN, F.; ÖZBELGE, T. A. Pre-ozonation of aqueous azo dye (acid red-151) followed by activated sludge process. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, p. 109-115, 2006.

GOLOB, V.; TUSEK, L. VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes. **Dyes and Pigments**, v. 40, p. 211-217, 1999.

GONÇALVES, M. E. P.; CAMÕES, M. F.; PAIVA, J. M.; BENOLIEL, M. J.; CARNEIRO, R. N. Validação do método de determinação simultânea dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica em águas de consumo humano. **Química Nova**, v. 27, p. 503-507, 2004.

GREEN, J. M.; SOKOL, C. Using color to decolorize dyeing plant waste-water. **American Dyestuff Reporter**, v. 74, p. 50**,** 1985.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUARATINI, C. C. I.; FOGG, A. G.; ZANONI, M. V. B. Assessment of the application of cathodic stripping voltammetry to the analysis of diazo reactive dyes and their hydrolysis products. **Dyes and Pigments**, v. 50, p. 211-221, 2001.

GUSTAVSON, K. H. **The chemistry and reactivity of collagen**. Yorkshire: Edward Arnold Publishers, 1992. p. 43, 136-140.

HEPEL, M.; LUO, J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO_3. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 729-740, 2001.

HIDAKA, H.; ZHAO, J.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photodegradation of surfactante. 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyldodecyldimethylammonium chlorid on the TiO_2 Surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 2226-2230, 1992.

HIDAKA, H.; NOHARA, K.; ZHAO, J.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photodegradation of surfactants XIV. Formation of NH_4^+ and NO_3^- ions for the photocatalyzed mineralization of nitrogen-containing cationic, non-ionic and amphoteric surfactants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 91, p. 145-152, 1995a.

HIDAKA, H.; ASAI, Y.; ZHAO, J.; NOHARA, K.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photoelectrochemical decomposition of surfactants on TiO_2/TCO particulate film electrode assembly. **Journal of Physical Chemical**, v. 99, p. 8244-8248, 1995b.

HIDAKA, H.; AJISAKA, K.; HORIKOSHI, S.; OYAMA, T.; TAKEUCHI, K.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Comparative assessment of the efficiency of TiO_2/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods: Photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 138, p. 185-192, 2001.

HORIKOSHI, S.; WATANABE, N.; ONISHI, H.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO_2 immobilized fiberglass cloth. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 37, p. 117-129, 2002.

HORVÁTH, O.; BODNÁR, E.; HEGYI, J. Photoassisted oxidative degradation of surfactants and simultaneous reduction of metals intitanium dioxide dispersions. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical Engineering Aspects, v. 265, p. 135- 140, 2005.

HU, Y.; YUAN, C. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols. **Journal of Crystal Growth**, v. 274, p. 563-568, 2005.

IBANEZ, J. G. Saneamento ambiental por métodos eletroquímicos. I – Tratamento de soluções aquosas. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 45-48, 2002.

IWASAKI, M.; HARA, M.; KAWADA, H.; TADA, H.; ITO, S. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 224, p. 202-204, 2000.

JIANG, D.; ZHAO, H.; JIA, Z.; CAO, J.; JOHN, R. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO_2 film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiololy A**: Chemistry 144, p. 197-204, 2001.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, p. 47-52, 1999.

KAMINSKI, R. C.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2175-2180, 2005.

KANG, T. S.; CHUN, K. H.; HONG, J. S.; MOON, S. H.; KIM, K. J. Enhanced stability of photocurrent-voltage curves in Ru(II)-dye-sensitized nanocrystalline TiO2 electrodes with carboxylic acids. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 3049-3053, 2000.

KHAMIS, M.; BULOS, B.; JUMEAN, F.; MANASSRA, A.; DAKIKY, M. Azo dyes interactions with surfactants. Determination of the critical micelle concentration from acid-base equilibrium. **Dyes and Pigments**, v. 66, p. 179-183, 2005.

KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Photoelectrolyte degradation of formic acid (HCOOH) using a porous TiO_2 thin film electrode. **Environment Science and Tecnology**, v. 28, p. 479-483, 1994.

KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Solution factors affecting the photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO_2 thin film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 94, p. 221-227, 1996.

KIRAN, B.; KAUSHIK, A.; KAUSHIK, C. P. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium. **Chemical Enginnering Journal**, v. 126, p. 147-153, 2007.

KIRISITS, M. J.; SNOEYINK, V. L.; KRUITHOF, J. C. The reduction of bromate by granular activated carbon. **Water Research**, v. 34, p. 4250-4260, 2000.

KIRISITS, M. J.; SNOEYINK, V. L.; INAN, H.; CHEE-SANFORD, J. C.; RASKIN, L.; BROWN, J. C. Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters. **Water Research**, v. 35, p. 891-900, 2001.

KOLEKAR, Y. M.; PAWAR, S. P.; GAWAI, K. R.; LOKHANDE, P. D.; SHOUCHE, Y. S.; KODAM, K. M. Decolorization and degradation of disperse blue 79 and acid orange 10, by Bacillus fusiformis KMK5 isolated from the textile dye contaminated soil. **Bioresource Technology**, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.073. In press.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. A review. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 49, p. 1-14, 2004.

KUMAR, B. G. P.; MIRANDA, L. R.; VELAN, M. Adsorption of bismark brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. B126, p. 63-70, 2005.

KUMAR, K. N. P.; KUMAR, J.; KEIZER, K. Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol–gel-derived nanostructured titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 1396-1400, 1994.

KUMAR, K. N. P.; KEIZER, K.; BURGRAAF, A. J.; OKUBO, T.; NAGAMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, v. 358, p. 48-50, 1992.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LANGLET, M.; KIM, A.; AUDIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3945-3953, 2003a.

LANGLET, M.; KIM, A.; AUDIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols. **Thin Solid Films**, v. 429, p. 13-21, 2003b.

LEHMANN, D. **Vade-mécum do curtidor**. 4. ed. São Paulo: Basf, 2004. 150 p.

LIMA, R. O. A.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing

plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, p. 53-60, 2007.

LIN, S. H.; LIU, W. Y. Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. J**ournal of Environmental Engineering**, v. 120, p. 437-446, 1994.

LIN, S. H.; PENG, F. C. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. **Water Research**, v. 30, p. 587-592, 1996.

LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, p. 1735-1741, 1999.

LOFRANO, G.; MERIÇA, S.; BELGIORNOA, V.; NAPOLIB, R. M. A. Fenton's oxidation of various-based tanning materials. **Desalination**, v. 211, p. 10-21, 2007.

MACEDO, L. C.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO_2: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 185, p. 86-93, 2007.

MACHADO, K. M. G.; COMPART, L. C. A.; MORAIS, R. O.; ROSA, L. H.; SANTOS, M. H. Biodegradation of reactive textile dyes by basidiomycetous fungi from brazilian ecosystems. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, p. 481-487, 2006.

MAGRI, R. **Estudo do comportamento fotoquímico e fotofísico do antraceno em sistemas mistos argila-surfactante**. 2005. 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.

MARTIN, S. T.; HERRMANN, H.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Time resolved-microwave conductivity Part 1. TiO_2 photoreactivity and size quantization. **Transition Faraday Society**, v. 91, p. 3315-3320, 1994.

MILLS, A.; BELGHAZI, A.; RODMAN, D. Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis. **Water Research**, v. 30, p. 1973-1978, 1999.

MINERO, C.; MARIELLA, G.; MAURINO, V.; VIONE, D.; PELIZZETTI, E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols an a titanium dioxide-fluoride system. **Langmuir**, v. 16, p. 8964-8972, 2000.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 762-811, 2006.

MOHAPATRA, P.; SAMANTARAY, S. K.; PARIDA, K. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titânia. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 170, p. 189-194, 2005.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro**: revisão bibliográfica no âmbito internacional. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003. 242 p.

NATALE, F. D.; LANCIA, A.; MOLINO, A.; MUSMARRA, D. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 381-390, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; RECH, C. M.; ZANONI, M. V. B.; CLAXTON, L. D.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. **Environmental Science &Technology**, v**.** 40, p. 6682-6689, 2006.

OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; SAKAGAMI, M. K.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. A. Chemical characterization of a dye processing plant effluent-Identification of the mutagenic components. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, p. 135-142, 2007.

ÖNDER, E.; KOPARAL, A. S.; ÖĞÜTVEREN, U. B. An alternative method for the removal of surfactants from water: electrochemical coagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 527-532, 2007.

ORTEGA, L. M.; LEBRUN, R.; NOËL, I. M.; HUNSLER, R. Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) fron tannery effluents. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 45-52, 2005.

OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophtalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5261-5269, 2005.

OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; CASTRO, F. J. V.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 871-877, 2006.

OYAMA, T.; AOSHIMA, A.; HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO_2 dispersions under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v.77, p. 525-532, 2004.

PAPADAM, T.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr (VI) in aqueous TiO_2 suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 186, p. 308-315, 2007.

PATEL, R.; SURESH, S. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 51-58, 2008.

PELDSZUS, S.; ANDREWS, S. A.; SOUZA, R.; SMITH, F.; DOUGLAS, I.; BOLTON, J.; HUCK, P. M. Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study. **Water Research**, v. 38, p. 211-217, 2004.

PEÑUELA, G. A.; BARCELÓ, D. Photosensitized degradation of organic pollutants in water: processes and analytical applications. **Trends in Analytical Chemistry**, v 17, p. 605-612, 1998.

PLESKOV, Y. U.; GUREVICH, Y. Y. **Semiconductor photoelectrochemistry**. New York: Constants Bureau, 1986.

POLTI, M. A.; AMOROSO, M. J.; ABATE, C. M. Chromium (VI) resistance and removal by actinomycete strains isolated from sediments. **Chemosphere**, v. 67, p. 660-667, 2007.

RAJAMANI, S.; RAVINDRANATH, E.; CHITA, T.; UMAMAHESWARI, B.; RAMESH, T.; SUTHANTHARARAJAN, R. Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater. **Desalination**, v. 164, p. 151-156, 2004.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAN, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R. ; XAVIER, J. L. N.; STREIT, K. F.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Application of photoelectrochemical electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 605-611, 2008.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY , M.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Photocatalytic decomposition of leather dye comparative study of TiO_2 supported on alumina and glass beads. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 148, p. 153-159, 2002.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3001-3008, 2004.

SÁNCHEZ, L.; ROMERO, E.; PENA, A. Photostability of methidathion in wet soil amended with biosolid and a surfactant under solar irradiation. **Chemosphere**, v. 59, p. 969-976, 2005.

SANTOS, A. M. M. M.; CORREA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; TURANO, C. **Panorama do setor do couro no Brasil. Informe setorial**. Disponível em: <www.bndes.gov.br>. Acesso em: 15 jun. 2008.

SAQUIB, M.; MUNNER, M. TiO_2-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 37-49, 2003.

SCHRANK, S. G; SANTOS, J. N. R.; SOUZA, D. S.; SOUZA, E. E. S. Decolourisation effects of vat green 01 textile dye and textile wastewater using H_2O_2/UV process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 186, p. 125-129, 2006.

SELCUK, H.; SENE, J. J.; SARIKAYA, H. Z.; BEKBOLET, M.; ANDERSON, M. A. An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 153-158, 2004.

SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. **Photocatalysis fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1989, 650 p.

SHEDE, P. N.; KANEKAR, P. P.; POLKADE, A. V.; DHAKEPHALKAR, P. K.; SARNAIK, S. S. Bacterial succession on raw buffalo hide and their degradative activities during ambient storage. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 62, p. 65-74, 2008.

SIRAJUDDI, D.; KAKAKHEL, L.; LUTFULLAH, G.; BHANGER, M. I.; SHAH, A.; NIAZ, A. Electrolytic recovery of chromium salts from tannery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 560-565, 2007.

SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. Decolourization of azodye solutions by fentons oxidation. **Water Research**, v. 29, p. 2206-2210, 1995.

SRIVASTAVA, S.; AHMAD, A. H.; THAKUR, I. S. Removal of chromium and pentachlorophenol from tannery effluents. **Bioresources Tecnology**, v. 98, p. 1128-1132, 2007.

SVANCARA, P.; FORET, K.; VYTRAS, A. Study on the determination of chromium as chromate at a carbon paste electrode modified with surfactants. **Talanta**, v. 64, p. 844-852, 2004.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Water Research**, v. 35, p. 2129-2136, 2001.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. Photocatalytic degradation of direct yellow 12 dye using UV/TiO_2 in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 53-60, 2006.

TRISTÃO, J. C.; MAGALHÃES, F.; CORIO, P.; SANSIVIERO, M. T. C. Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO_2 semiconductor composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 181, p. 152-157, 2006.

TROUPIS, A.; GKIKA, E.; TRIANTIS, T.; HISKIA, A.; PAPACONSTANTINUO, E. Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: Naphthol blue black. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 188, p. 272-278, 2007.

TSUBOY, M. S.; ANGELI, J. P. F.; MANTOVANI, M. S.; KNASMÜLLER, S.; UMBUZEIRO, G. A.; RIBEIRO, L. R. Genotoxic, mutagenic and cytotoxic effects of the commercial dye CI Disperse Blue 291 in the human hepatic cell line HepG2. **Toxicology in Vitro**, v. 21, p. 1650-1655, 2007.

UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H.; WARREN, S. H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAO, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**, v. 60, p. 55-64, 2005.

VIDAL, G.; NIETO, J.; COOMANA, C.; GAJARDO, M.; BORNHARDT, C. Unhairing effluents treated by an activated sludge system. **Journal of Hazardous Materials**, v. B112, p. 143-149, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, R.; VEDARAMAN, N.; SURIANARAYANAN, M.; MacFARLANE, D. R. Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid. **Talanta**, v. 69, p.1059-1062, 2006.

WEINBERG, H. S.; DELCOMYN, C. A.; UNNAM, V. Bromate in chlorinated drinking waters: occurrence and implications for future regulation. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 3101-3110, 2003.

WELCH, C. M.; NEKRASSOVA, O.; COMPTON, R. G. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications. **Talanta**, v. 65 p. 74-80, 2005.

WERT, E. C.; NEEMANN, J. J.; JOHNSON, D.; REXING, D.; ZEGERS, R. Pilot-scale and full-scale evaluation of the chlorine-ammonia process for bromate control during ozonation. **Ozone-Science & Engineering**, v. 29, p. 363-372, 2007.

XIE, Y. B.; LI, X. Z. Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO_2-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, p. 39-50, 2006.

XU, X. R.; LI, H. B.; GU, J. D. Simultaneous decontamination of hexavalent chromium and methyl tert-butyl ether by UV/TiO_2 process. **Chemosphere**, v. 63, p. 254-260, 2006.

XU, X. R.; LI, H. B.; WANG, W. H.; GU, J. D. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v. 57, p. 595-600, 2004.

YANG, C. L.; McGARRAHAN, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 127, p. 40-47, 2005.

YIMSIRIA, P.; MacKLEY, M. R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions:Matching experiment with modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3496-3505, 2006.

ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrode. **Journal of Photochemistryand Photobiology A**: Chemistry, v. 157, p. 55-63, 2003.

ZANONI, M.V. B.; SENE, J. J.; SELCUK, H.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic production of active chorine on nanocrystalline titanium. **Environment Science and Technology**, v. 38, p. 3203-3208, 2004.

ZHANG, H.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHAO, H.; ZHAO, Y. The removal of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant from water using silica/titania nanorods/nanotubes composite membrane with photocatalytic capability. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 8598-8604, 2006.

ZHANG, R.; GAO, L.; ZHANG, O. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO_2 prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium. **Chemosphere**, v. 54, p. 405-411, 2004.

ZHANG, T.; OYAMA, T.; HORIKOSHI, S.; ZHAO, J.; SERPONE, N.; HIDAKA, H. Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 42, p. 13-24, 2003.

ZHAO, X.; HARDIN, I. R. HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by Pleurotus ostreatus. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 322-325, 2007.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applicarions of organic dyes and pigments. 2nd ed. New York: V.C.H, 1991. 496 p.