

JOAQUIM YUJI USUKURA KIM

Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinada com ozonização.

**Araraquara
2018**

JOAQUIM YUJI USUKURA KIM

Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinada com ozonização.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin
Zanoni

Co-orientador: Dr. Guilherme Garcia Bessegato

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

K49d Kim, Joaquim Yuji Usukura
Degradação de filtros solares selecionados, ureia e
desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinada
com ozonização / Joaquim Yuji Usukura Kim. –
Araraquara : [s.n.], 2018
87 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin Zanoni
Coorientador: Guilherme Garcia Bessegato

1. Fotoeletroquímica. 2. Ozonização. 3. Filtro solar
(Cosméticos). 4. Ureia. 5. Candida. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinado com ozonização"

AUTOR: JOAQUIM YUJI USUKURA KIM

ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN

COORIENTADOR: GUILHERME GARCIA BESSEGATO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof^a. Dr^a MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. MARIA ANGELICA MARTINS COSTA
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. LUIS AUGUSTO MARTINS RUOTOLO
Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos

Araraquara, 08 de março de 2018

Dados Curriculares

Dados Pessoais

Nome: Joaquim Yuji Usukura Kim

Data de Nascimento: 05/08/1988

Naturalidade: Iguape – SP

Nacionalidade: Brasileiro

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Julia Yurie Usukura e Yeo Jin Kim

Endereço Profissional:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica

Rua Prof. Francisco Degni, 55, Quitandinha – Araraquara, 14800-900, SP – Brasil

E-mail: joaquimusukura@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2016 – 2018

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinado com ozonização.

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2010-2015

Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Determinação de ozônio indoor e outdoor em creches da cidade de Araraquara: utilizando amostradores passivos.

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Angélica Martins Costa

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1 – BORDIN, I. O.; KIM, J.; COSTA M.A.M; FRANCISCO, K.C.A.; Estudo da concentração de ozônio no ar em ambientes internos e externos de escolas, XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.

2 - BORDIN, I. O.; KIM, J.; COSTA, M.A.M.; FRANCISCO, K. C. A.; CARDOSO, A. A. Amostragem passiva da concentração de ozônio outdoor e indoor em escolas. Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - CONICT, 2016.

RESUMO

O uso de protetores solares para abrandar os efeitos danosos da radiação solar à pele humana leva à contaminação da água de piscinas, que pode ser prejudicial à saúde humana e ao ambiente. O presente trabalho investiga uma alternativa para o tratamento de piscinas usando a fotoeletrocatalise combinada à ozonização (FEC+O₃). A técnica baseia-se na geração de radicais hidroxila ([•]OH) que podem mineralizar os compostos orgânicos a CO₂ e H₂O. Neste trabalho, a 3-benzofenona, substância amplamente utilizada em protetores solares comerciais, foi usada como composto modelo para investigação da eficiência de tratamento por FEC+O₃. Monitorou-se também a degradação de ureia e a desinfecção da água usando o fungo *Candida parapsilosis*. Inicialmente, foram desenvolvidos reatores fotoeletrocatalíticos anulares de bolhas, onde os corantes Amarelo Ácido 1 e Azul de Metileno foram utilizados como modelos de poluentes coloridos. A melhor configuração do reator foi aquela utilizando fotoânodo de nanotubos de TiO₂, contra eletrodo de DSA com grande área geométrica, lâmpada UV-B de 36 W, borbulhador de vidro sinterizado e aplicação de 2,0 V no sistema fotoeletrocatalítico. A utilização deste reator promoveu a remoção de 100 % de 3-benzofenona após 20 min de tratamento de solução contendo 30,0 mg L⁻¹ em 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio sob irradiação UVB de 36 W, voltagem de 2,0 V e vazão de 3,85 × 10⁻⁴ mol min⁻¹ de O₃. Os resultados indicam que a remoção de carbono orgânico total atinge 90% após 120 min de tratamento. Do mesmo modo, a técnica alcança 100% de inativação de 1,0 × 10⁶ UFC mL⁻¹ de *Candida parapsilosis* após 45 min de tratamento e remoção de mais de 90% de COT após 120 min. Soluções com até 20,0 mg L⁻¹ de ureia não interferem na degradação do filtro solar, sendo que 50% de ureia é removida após 120 min de tratamento nestas condições experimentais. O método foi aplicado com sucesso em águas de piscina fortificadas com 3-BF 10,0 mg L⁻¹, ureia e *Candida parapsilosis* observando-se total degradação do filtro solar mesmo quando monitorado por LC-MS/MS, remoção de 90% de COT e total inativação do fungo.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalise acoplada a Ozonização, degradação de filtros solares, métodos de tratamento, desinfecção de água de piscina.

ABSTRACT

Sunscreens used to minimize the hazardous effect from solar radiation to the human skin leads to swimming pool water contamination, which can be harmful to the human health and environment. This work investigates an alternative to the water treatment of swimming pool using photoelectrocatalysis coupled with ozonation (PEC+O₃). The technique is based in the generation of hydroxyl radicals ([•]OH) capable of mineralize organic compounds to CO₂ and H₂O. Benzophenone-3 an amply used substance in commercial sunscreen used as model compound to investigate the PEC+O₃ treatment efficiency. Likewise, urea degradation was monitored and fungal water disinfection of *Candida parapsilosis*. Firstly, photoelectrocatalytic reactors coupled with ozonation process were developed and for this, Yellow Acid 1 and Methylene Blue dye were used as colorful pollutant models. The best reactor configuration was the one using TiO₂ nanotubes as photoanode in tube format with holes, auxiliary electrode made of DSA[®] with high geometric area, 36 W UVB emission lamp, sintered glass bubbler and 2,0 V applied voltage in the photoelectrocatalytic system. The reactor usage shows 100% removal of 3-benzophenone after 20 min treatment of solution containing 30.0 mg L⁻¹ in 0.01 mol L⁻¹ of sodium sulfate under UVB radiation, 2,0 V applied voltage and 3.85x10⁻⁴ mol min⁻¹ O₃ flow rate. The results indicate the removal of total organic carbon reach 90% after 120 minutes treatment. Likewise, the technique reached 100% of inactivation of 1.0x10⁶ CFU mL⁻¹ of *Candida parapsilosis* after 45 min treatment and more than 90% TOC removal after 120 min. Urea solutions up to 20.0 mgL⁻¹ did not interfered in sunscreen degradation, and 50% of urea is removed after 120 min treatment in these experimental conditions. The method was successfully applied in swimming pool water fortified with 10.0 mgL⁻¹ of benzophenone-3, urea and *Candida parapsilosis*, observing sunscreen total degradation even when monitored with LC-MS/MS with lower detection level, 90% TOC removal and fully fungal inactivation.

Keywords: Photoelectrocatalysis coupled to Ozonation, degradation of solar filters, methods of treatment, disinfection of pool water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas dos filtros solares A) avobenzona e B) octocrileno	18
Figura 2 – Estrutura química da 3-benzofenona	20
Figura 3 – Estrutura química da ureia.....	22
Figura 4 – Diagrama de energia para a fotocatalise representando a formação do par e^-/h^+	27
Figura 5 – A) Aplicação de um potencial, E , maior que o potencial de banda plana faz com que os elétrons foto gerados sejam conduzidos para o contra eletrodo. B) A formação do par e^-/h^+ gera radicais hidroxila utilizados na oxidação de matéria orgânica.....	29
Figura 6 – Representação do reator para fotoeletrocatalise com ozonização (A) - Cano de PVC de 10,1 cm de diâmetro com tampas adaptadas; (B) - Eletrodo de trabalho tubular de $NTTiO_2$; (C) - Eletrodo de tiras de $NTTiO_2$; (D) – Contra eletrodo de $DSA^{\circledR}$, (E) – Borbulhador de cerâmica; (F) - Lâmpada UVB de 36 W com suporte de vidro borosilicato; (G) – Reator montado utilizando o eletrodo tubular de $NTTiO_2$	34
Figura 7 – Espectro de emissão da lâmpada UVB de 36 W	36
Figura 8 – Representação das estruturas dos corantes utilizados para a otimização do reator fotoeletrocatalítico: A) Amarelo ácido 1 e B) Azul de metileno	36
Figura 9 – Reação entre ureia e 4-(dimetilamino)benzaldeído	38
Figura 10 – Representação dos borbulhadores testados: (A) borbulhador de cerâmica, (B) borbulhador de vidro sinterizado e (C) borbulhador de pedra mineral porosa.....	41
Figura 11 – Descoloração do corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando reator com ozônio na vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com os borbulhadores de cerâmica, vidro sinterizado e pedra mineral porosa.....	42
Figura 12 – Borbulhador de vidro sinterizado	42
Figura 13 – Gráfico de efeito da irradiação na descoloração do corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ por oxidação fotoeletrocatalítica utilizando lâmpadas UVC de 36 W e lâmpadas UVB de 36 W e 100 W.....	44
Figura 14 – Lâmpada utilizada no trabalho com emissão de radiação UVB de 36 W ...	44
Figura 15 (a) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV), da superfície dos nanotubos de TiO_2 (ampliação de 50000 vezes) e vista lateral dos nanotubos (ampliação de 25000 vezes); (b) difratograma de raios X da amostra de nanotubos de TiO_2 crescidos sobre substrato de titânio metálico. Os picos se referem aos <i>cards</i> JCPDS 21-1272 e 44-1294 para anatase e titânio, respectivamente.....	45

Figura 16 – Comparação da descoloração do corante AA1 por fotoeletrocatalise utilizando os eletrodos de NTTiO_2 tubular e de fitas. Condições: corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W	46
Figura 17 – Eletrodo tubular de nanotubos de TiO_2 com furos. Foto com visão externa e interna do eletrodo	47
Figura 18 – Efeito da fotoeletrocatalise (A), fotocatalise (B) e fotólise (C) sobre a descoloração do corante AM utilizando eletrodo tubular de NTTiO_2 . Condições: corante AM na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$ para FEC, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W	48
Figura 19 – Representação esquemática do eletrodo de NTTiO_2 com contra eletrodo de $\text{DSA}^{\circledR}$ de área geométrica de 218 cm^2	48
Figura 20 - Representação esquemática do eletrodo tubular de NTTiO_2 (A), contra eletrodo de $\text{DSA}^{\circledR}$ (B) e do reator montado utilizando o contra eletrodo de $\text{DSA}^{\circledR}$ com tiras ao redor do eletrodo tubular de NTTiO_2 (C).....	49
Figura 21 – Comparação da descoloração do corante AM por fotoeletrocatalise utilizando eletrodo de NTTiO_2 tubular com contra eletrodo de $\text{DSA}^{\circledR}$ de área de 109 cm^2 (A), 218 cm^2 (B) e 300 cm^2 (C). Condições: corante AM na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$ para FEC, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W	49
Figura 22 – Gráfico comparativo da descoloração do corante AA1 por fotoeletrocatalise utilizando eletrodo de NTTiO_2 tubular com contra eletrodo de $\text{DSA}^{\circledR}$ de área de 109 cm^2 (A) e 300 cm^2 (B). Condições: corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W	50
Figura 23 – Contra eletrodo de DSA com área superficial de 300 cm^2	51
Figura 24 – Fotografia do reator fotoeletroquímico anular de bolhas em operação	52
Figura 25 – Espectro de absorbância da 3-benzofenona ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) em meio aquoso	52
Figura 26 – Representação da ressonância por deslocalização eletrônica da 3-benzofenona.....	53

Figura 27 – Curva analítica para a 3-benzofenona nas concentrações de $4,38 \times 10^{-6}$, $2,19 \times 10^{-5}$, $1,09 \times 10^{-5}$, e $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda = 286 \text{ nm}$	53
Figura 28 – Espectro de absorção no UV-VIS monitorado em $\lambda = 286 \text{ nm}$, para a degradação de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por FEC para os tempos de 0 min, 1min, 2min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min. Voltagem aplicada de 2,0 V irradiação por lâmpada UVB de 36 W e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio.....	54
Figura 29 – Espectro de absorção no UV-VIS monitorado em $\lambda = 286 \text{ nm}$ para a degradação de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio utilizando FEC+O ₃ para os tempos de 0 min, 5 min, 15 min, 30 min, 45 min e 60min. Voltagem aplicada de 2,0 V, irradiação por lâmpada UVB de 36 W e vazão $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ de oxigênio e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio	55
Figura 30 – Degradação de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio por FEC e FEC+O ₃ . Voltagem aplicada de 2,0 V, irradiação por lâmpada UVB de 36 W e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio para a fotoeletrocatalise mais ozonização e $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio para a fotoeletrocatalise. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$	55
Figura 31 – Comparação de remoção de COT da solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio por fotoeletrocatalise mais ozonização. Irradiação por lâmpada UVB de 36 W, sem correção de pH, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio e com diferentes potenciais aplicados de 1,0 V, 1,5 V e 2,0 V	56
Figura 32 – Efeito da vazão de ozônio na ozonização na degradação de solução de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) O ₃ $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) O ₃ $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ C) O ₃ $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$	57
Figura 33 – Efeito da vazão de ozônio no acoplamento de FEC e ozonização na degradação de solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) FEC+O ₃ $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) FEC+O ₃ $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ C) FEC+ O ₃ $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$	58
Figura 34 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT na solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) O ₃ $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) O ₃ $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ 60	

Figura 35 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT na solução de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) FEC+O ₃ 1,25 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹ B) FEC+O ₃ 3,85 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹ C) FEC+ O ₃ 6,35 × 10 ⁻⁴ L min ⁻¹	60
Figura 36 – Percentagem de degradação de solução de 30,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por, lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH utilizando as técnicas de (A) fotoeletrocatalise com vazão de 1.0L.min ⁻¹ de O ₂ e (B) fotoeletrocatalise mais ozonização de vazão de 3,85 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹ de O ₃ . Monitorado por UV-VIS em λ = 286 nm.....	61
Figura 37 – Percentagem de remoção de COT de solução de 30,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por, lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH utilizando as técnicas de (A) fotoeletrocatalise com vazão de 1.0L.min ⁻¹ de O ₂ e (B) fotoeletrocatalise mais ozonização de vazão de 3,85 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹ de O ₃	62
Figura 38 - Gráfico de obtenção da constante de velocidade de degradação da 3-benzofenona utilizando a razão dos logaritmos naturais da absorbância no tempo t e no tempo 0.	62
Figura 39 - Curva analítica para a ureia nas concentrações de 3,33×10 ⁻⁵ a 0,5×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	64
Figura 40 – Percentagem de degradação de solução 20,0 mg L ⁻¹ de ureia A) 10,0 mg L ⁻¹ de ureia B) 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em presença de 20,0 mg L ⁻¹ de ureia C) e 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em presença de 10,0 mg L ⁻¹ . As soluções foram feitas em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de 1,25 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V	65
Figura 41 – Percentagem de remoção de COT de solução de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona com adição de 10,0 mg L ⁻¹ de ureia A) e 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona com adição de 20,0 mg L ⁻¹ de ureia B) em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por, lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de 1,25 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V	66
Figura 42 – A) Contagem microbiana de <i>C. parapsilosis</i> em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando	

fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V.....	67
Figura 43 – Percentagem de remoção de COT de solução de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona com adição de $1,0 \times 10^6$ UFC mL ⁻¹ do fungo <i>Candida parapsilosis</i> em solução 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V.....	68
Figura 44 – Espectro no UV-Vis da amostra real de água de piscina sem adição de 3-benzofenona A) e para a degradação de amostra real de água de piscina com fortificação de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona com tratamento nos tempos 0 B), 15 min C), 30 min D), 45 min E), 60 min F), 90 G) e 120 min H).....	69
Figura 45 – Percentagem de degradação de solução de amostra real de piscina, monitorado por espectrofotometria UV-VIS, com fortificação de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286$ nm.....	69
Figura 46 – Cromatograma de monitoramento de reação selecionada do decaimento da 3-benzofenona nos tempos t= 0 min (A), 15 min (B), 30 min (C), 45 min (D).....	70
Figura 47 – Espectro de massas da 3-benzofenona em água de piscina com o íon precursor 229 m/z e o íon fragmento 151 m/z.....	70
Figura 48 – Percentagem de degradação de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona fortificada em água de piscina, monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência acoplado à espectro de massas, , durante tratamento por FEC+O ₃ . Condições: irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH, vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V.....	71
Figura 49 – Percentagem de remoção de COT de amostra real de piscina com fortificação de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em solução 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V.....	72
Figura 50 – Comparação entre diferentes técnicas na degradação de solução de 10,0 mg L ⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L ⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W, exceto ozonização pura, sem correção de pH. Fotólise (A), fotocatalise com eletrodo de de nanotubos de TiO ₂ (B), fotoeletrocatalise com eletrodo de nanotubos	

de TiO_2 (C), fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de O_3 (D) e ozonização utilizando vazão de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de O_3 (E). Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$ 73

Figura 51 – Comparação entre diferentes técnicas na remoção de COT na solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W, exceto ozonização pura, sem correção de pH. Fotólise (A), fotocatalise com nanotubos de TiO_2 (B), fotoeletrocatalise com eletrodo de nanotubos de TiO_2 (C), fotoeletrocatalise mais ozonização de vazão de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de O_3 (D) e ozonização utilizando vazão de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de O_3 (E)74

Figura 52 – Figura de mérito para as diferentes técnicas no tratamento para a degradação de 3-BF utilizando a energia elétrica por ordem ($\text{kW h m}^3 \text{ ordem}^{-1}$) para o tempo de 20 min e comparado com a eficiência para a mineralização de cada técnica em 1 h de tratamento.77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Gradiente utilizado na eluição da cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas. Solução A) água com 0,1% de ácido fórmico e Solução B) metanol.	40
Tabela 2 – Configuração otimizada do reator.	51
Tabela 3. Constantes de velocidade para ozonização e FEC acoplada à ozonização.	59
Tabela 4 - Constantes de velocidade de degradação da 3-benzofenona para a fotoeletrocatalise e fotoeletrocatalise mais ozonização.	63
Tabela 5 – Constantes de velocidade para as diferentes técnicas utilizadas na degradação de 3-benzofenona.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-BF – 3-benzofenona

AA1 – Amarelo ácido 1

ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas

AM – Azul de metileno

CI – Carbono inorgânico

COT – Carbono orgânico total

CT – Carbono total

DMSO – Dimetilsulfóxido

DSA® - Ânodo dimensionalmente estável

e^-/h^+ - elétron-buraco

FEC – Fotoeletrocatalise

LC-MS/MS - Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas

NTTiO₂ – Nanotubos de TiO₂

PBS – Tampão fosfato salina

POA – Processo Oxidativo Avançado

PVC – policloreto de vinila

UFC – Unidades formadoras de colônias

UV – Ultravioleta

UVA – Ultravioleta A

UVB – Ultravioleta B

UVC – Ultravioleta C

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Filtros solares.....	17
1.1.1	Impacto dos filtros solares à saúde e ambiente.....	18
1.2	Tratamento de águas de piscina.....	21
1.3	Eletrólise para geração de cloro <i>in situ</i>	23
1.4	Tratamento com ozônio	24
1.5	Processos oxidativos avançados	25
1.6	Fotólise	26
1.7	Fotocatálise heterogênea.....	27
1.8	Fotoeletrocatalise heterogênea.....	28
1.9	Combinação da fotoeletrocatalise e ozonização.....	30
2	OBJETIVOS.....	32
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1	Preparação do eletrodo de nanotubos de TiO ₂ (NTTiO ₂).....	33
3.2	Montagem do reator	35
3.3	Otimização do reator fotoeletrocatalítico.....	36
3.4	Amostra real de água de piscina.....	37
3.5	Preparação das soluções de filtros solares	37
3.6	Preparação da suspensão de <i>C. parapsilosis</i>	37
3.7	Reação colorimétrica da ureia.....	38
3.8	Procedimentos de análise.....	38
3.8.1	Espectrometria de UV-VIS	38
3.8.2	Carbono Orgânico Total (COT).....	39
3.8.3	Contagem de unidades formadoras de colônias	39
3.8.4	Cromatografia Líquida acoplada à espectrometria de massas	40

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Construção do reator de fotoeletrocatalise acoplado à ozonização.....	41
4.1.1	Escolha do borbulhador para injeção de ozônio no reator	41
4.1.2	Otimização da irradiação luminosa no processo fotoeletrocatalítico	43
4.1.3	Fotoânodo de NTTiO_2	45
4.1.4	Descoloração do corante azul de metileno.....	47
4.1.5	Efeito da área geométrica contra eletrodo.....	48
4.2	Reator otimizado com sistema fotoeletrocatalítico acoplado à ozonização	51
4.3	Degradação da 3-benzofenona com reator fotoeletrocatalítico com e sem ozonização	52
4.4	Efeito da voltagem aplicada.....	56
4.5	Efeito da vazão de ozônio no tratamento de 3-benzofenona por fotoeletrocatalise acoplada à ozonização.....	57
4.6	Efeito da concentração inicial de 3-benzofenona	60
4.7	Degradação de ureia na presença de 3-benzofenona por FEC+O₃.....	63
4.8	Desinfecção de águas contaminadas por <i>Candida parapsilosis</i> por fotoeletrocatalise mais ozonização	66
4.9	Aplicação do método em água de piscina	68
4.10	Comparação da eficiência entre as técnicas de fotólise, fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e fotoeletrocatalise mais ozonização	72
4.11	Cálculo do consumo energético (energia elétrica por ordem)...	75
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
6	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 Filtros solares

O uso de protetores solares tem a função primordial de diminuir a incidência de câncer de pele, que representa alto custo social e financeiro para a sociedade¹. Os filtros solares podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos atuando temporariamente contra a radiação ultravioleta (UV) proveniente do sol, a qual pode ser subdividida em radiação UVC (100 – 280 nm), UVB (280 – 320 nm) e UVA (320 – 400 nm). A radiação UVC é em sua maior parte absorvida pela atmosfera terrestre, no entanto as radiações UVB e UVA atingem a superfície e podem causar riscos à saúde humana tais como queimaduras, fotoenvelhecimento, dermatoses e câncer de pele ².

Os filtros solares orgânicos são compostos aromáticos conjugados a um grupo carbonila que atuam pela absorção de fótons altamente energéticos da radiação UV. A energia absorvida é transferida para elétrons que são promovidos a um estado excitado da molécula e que posteriormente voltam ao estado fundamental liberando a energia na forma de calor ^{3,4}. Os filtros solares orgânicos são diversos e são classificados de acordo com suas características químicas, sendo as principais aquelas portadoras de grupos: *para*-amino benzoatos, salicilatos, cinamatos, benzofenonas, dibenzoil metanos e derivados de cânfora ⁵. Dentre os 53 filtros solares orgânicos aprovados mundialmente para uso humano destaca-se a avobenzona como um dos filtros solares mais empregados para a proteção contra a radiação UVA com comprimento de absorção máximo de 365 nm, cuja estrutura química é mostrada na Figura 1A. No entanto a avobenzona, um derivado dos dibenzoil metano, apresenta instabilidade na presença de luz e, por ser facilmente degradada, é comum nas composições comerciais a adição de octocrileno ^{5,6}, com estrutura química representada na Figura 1B. Sob efeito da radiação solar, a concentração remanescente de avobenzona é de apenas 25% enquanto com a adição de 3% de octocrileno na formulação é possível preservar 91% da avobenzona ⁷. A combinação dessas

duas substâncias são usadas em diferentes protetores solares comerciais e apresentam a maior proteção em relação a outros filtros solares ⁶.

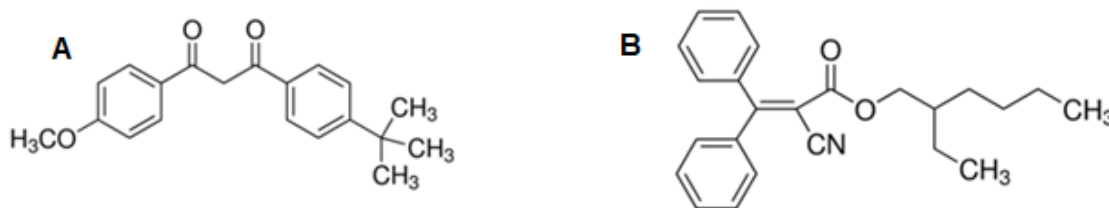


Figura 1 – Estruturas químicas dos filtros solares A) avobenzona e B) octocrileno

Fonte: do autor.

Os filtros solares inorgânicos são óxidos de metais semicondutores (ZnO_2 e TiO_2) que atuam fisicamente por reflexão, refração e espalhamento da radiação ultravioleta ⁵. Devido a essas propriedades são denominados como bloqueadores solares, no entanto podem absorver a radiação UV. Os filtros inorgânicos são responsáveis pelo aspecto opaco e branco da maioria dos protetores solares disponíveis no mercado reduzindo o seu valor estético enquanto cosmético. Nos anos mais recentes estes filtros são utilizados na forma de micro e nanopartículas de ZnO e TiO_2 que vão atuar como absorvedores de radiação UV análogos aos filtros orgânicos, não apresentando o aspecto dos filtros solares convencionais e aumentando a aceitação do produto ^{2,4,5}.

1.1.1 Impacto dos filtros solares à saúde e ambiente

Os filtros solares têm sido alvo de crescente preocupação ambiental e carecem de estudos mais conclusivos quanto aos impactos ambientais ⁸. A presença destes produtos em águas superficiais é um desafio, pois cerca de 50% destes são liberados para a água logo após o primeiro mergulho. Quando não convenientemente tratados, estes compostos podem alcançar estações de tratamento de água que geralmente não conseguem eliminá-los totalmente além de poder gerar compostos organoclorados mais nocivos quando na presença de cloro ^{9,10}. A preocupação com esses compostos é relativamente recente e tem crescido devido aos avanços da química analítica que tem permitido a detecção

de compostos de protetores solares em água doce ou do mar e em sedimentos. Ainda muito deve ser investigado a respeito de sua origem e destino, seus metabólitos resultantes da degradação por radiação solar UV e possíveis efeitos à biota e ao ser humano ¹¹.

Os riscos relacionados ao uso de filtros solares ainda apresentam controvérsias. Muitos destes compostos possuem alta lipofilicidade com coeficiente de partição ($\log K_{ow}$) entre 4 e 8 e alta estabilidade, tornando-os danosos pela capacidade de bioacumular nos organismos vivos e potencial para biomagnificar ¹², isto é, o aumento da concentração da substância quanto maior for o nível trófico do organismo na cadeia alimentar.

Estudos de efeitos toxicológicos em peixes ^{12,13}, ratos ¹⁴ e sapos ¹² in vitro e/ou in vivo mostram que muitos filtros solares comumente usados podem atuar como desreguladores endócrinos. Isto é, podem por exemplo atuar diretamente na alteração do equilíbrio envolvido nas funções hormonais em diferentes formas como: na biossíntese, metabolismo, transporte e mecanismo de ação; podem alterar o código genético e afetar o desenvolvimento pré-natal ¹⁵.

Os possíveis efeitos toxicológicos dos protetores solares em matrizes ambientais podem estar associados a uma potencialização dos efeitos entre diferentes filtros solares, uma vez que a formulação destes compostos é baseada na junção de dois ou mais filtros solares diferentes que assim podem absorver em maior extensão de comprimentos de onda que compreendem desde as radiações UVA a UVB. Testes in vitro mostraram efeitos aditivos, ou seja, ocorre combinação e soma dos efeitos adversos causados pelos filtros solares. Dessa forma, mesmo que as concentrações individuais dos poluentes na natureza sejam menores que as concentrações necessárias para observar efeitos negativos em organismos in vitro, os filtros solares em conjunto na natureza podem desencadear efeitos adversos e aumentar a atividade estrogênica de outros tipos de desreguladores endócrinos de forma sinérgica ¹⁶. Adicionalmente, em águas cloradas de piscinas, locais onde o uso do proteção solar é necessário, os filtros solares orgânicos podem gerar produtos organoclorados que estão relacionados a possíveis danos à saúde ¹⁷.

Dentre os filtros solares utilizados, a 3-benzofenona, representada na Figura 2, é um dos compostos que mais tem causado preocupação devido a seu largo emprego como componente de protetores solares e seus possíveis danos à saúde e ambiente. Além do uso como filtro solar, a 3-benzofenona é uma substância encontrada naturalmente em flores e tem como principal uso a sua utilização na formulação de protetores solares, mas pode também ser usada como fotoiniciador em reações poliméricas, aditivo alimentar e como fixador de perfumes. No Brasil, é regulamentada pelo Ministério da Saúde conforme RDC N° 69, de 23 de março de 2016, sendo permitida a concentração máxima de 10% na formulação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes ¹⁸, dentre eles os protetores solares comerciais.

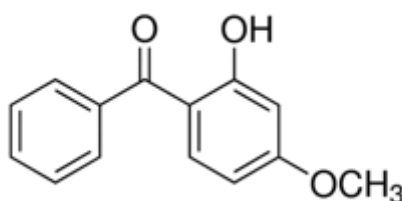


Figura 2 – Estrutura química da 3-benzofenona
Fonte: do autor.

Em um estudo realizado por Wang *et al.* (2017)¹⁹, os autores mostraram que, a partir de amostras de águas coletadas em duas estações de tratamento, podem ser descartados anualmente 6,1 toneladas de 3-BF em águas residuárias. Além disto, conseqüentemente, são lançadas em águas superficiais 1,6 toneladas de 3-BF não tratadas. Em um estudo realizado anteriormente, constatou-se que a maior concentração de 3-BF em águas naturais foi encontrada na área costeira das Ilhas Virgens, alcançando valores de 1.4 mg L⁻¹ ²⁰.

A presença de 3-BF em animais silvestres é recorrente e segundo a literatura a presença de filtros solares em tecidos do fígado, músculos e guelras de espécimes de tainha (*Mugil liza*) em áreas urbanizadas da Baía de Guanabara na cidade do Rio de Janeiro. Além da BF-3 também foi observado a ocorrência de 4-hidroxibenzofenona e a 4,4-dihidroxibenzofenona, dois conhecidos

metabólitos de degradação da 3-BF. Os compostos foram detectados em concentrações médias de $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. O órgão de maior exposição, o fígado, apresentou uma concentração média de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de BF-3, o estudo estima que a ingestão diária média de filtros solares a partir do consumo desses peixes seria de $4,8 \text{ } \mu\text{g}$ por quilograma de peso corporal e de $26,2 \text{ } \mu\text{g}$ por quilograma de fígado ²¹.

A biotransformação da 3-BF também é motivo de preocupação em relação à saúde dos seres humanos ^{22,23}. O exame de urina humana de 10.232 indivíduos durante o período de 10 anos nos Estados Unidos apontou presença de 3-BF em pelo menos 96% das amostras ²⁴. Estudo realizado com gestantes e seus fetos também indicaram a presença simultânea dos diferentes filtros solares do grupo das benzofenonas tanto em urina das gestantes como no soro fetal. A concentração da 3-benzofenona em soro fetal atingiu de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,16 \text{ mg L}^{-1}$ na urina materna ²³. Outro estudo indica a ocorrência de 3-BF em concentração máxima de $0,256 \text{ mg L}^{-1}$ em urinas de crianças norueguesas de escolas infantis no verão e até $0,196 \text{ mg L}^{-1}$ no inverno ²⁴.

Deste modo, no presente trabalho escolheu-se investigar novos métodos de degradação da 3-benzofenona considerando a sua alta empregabilidade na formulação de diversos protetores solares comerciais e sua alta persistência no ambiente e no organismo humano.

1.2 Tratamento de águas de piscina

Para controlar possíveis infecções e doenças aos usuários de piscinas a água é tratada com bastante rigor, almejando principalmente a desinfecção da água e eliminação de micro-organismos provenientes de contaminação por fezes, saliva, urina, sangue e resíduos de pele e cabelo ²⁵. Além dos problemas com resíduos de filtro solar e micro-organismos a ocorrência de ureia (H_2NCONH_2), cuja estrutura química está representado na Figura 3, em água de piscina é preocupante. Usualmente a ureia está presente nas águas das piscinas por ser o principal componente da urina e do suor, a qual apresenta baixo índice de degradação em seus tratamentos usuais ²⁶. Estudo mostrando a

concentração de ureia em piscinas de ambiente fechado na França indica valores entre 1,0 a 3,7 mg L⁻¹ ²⁶.

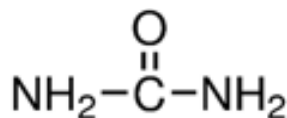


Figura 3 – Estrutura química da ureia
Fonte: do autor.

Águas de piscinas podem facilmente apresentar micro-organismos como micobactérias não-tuberculosas, gênero de bactérias bacilares e patogênicas, que apresentam resistência à cloração e são responsáveis por doenças oportunistas principalmente em crianças e idosos, podendo causar doenças pulmonares e outras infecções ²⁷. Também é comum encontrar diversas espécies de fungos em piscinas cobertas, mesmo quando tratadas com processos de cloração. Estudo realizado com amostras de água de seis piscinas diferentes mostraram a presença de 45 espécies de fungos com unidades formadoras de colônias, chegando num valor máximo de 170 UFC mL⁻¹. Dentre estes fungos observou-se que 25 eram patogênicos ²⁸. Há ainda uma crescente preocupação com a própria água de abastecimento para encher as piscinas, pelo material orgânico eliminado pelos usuários e pela utilização de produtos de cuidado pessoal e pelas condições ambientais ao redor da piscina. A recirculação e reutilização da água também é um fator que pode ajudar a acumular contaminantes. Em análise de carbono orgânico total feita em piscinas sob diferentes condições foi encontrado uma variação de 5,2 a 124,8 mg C L⁻¹, com média de 32,8 mg C L⁻¹. Estes dados são relevantes e indicam que as pessoas que utilizam piscinas estão em contato com micro poluentes de diversas origens ²⁵. Dentre as diferentes formas de tratamento de água em piscina a cloração é a forma mais usualmente aplicada fazendo a utilização de desinfetantes clorados, tais quais, cloro gasoso, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, hipoclorito de lítio e isocianurato de cloro. No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estipula que o cloro residual deve ser mantido entre 0,8 e 3,0 mg L⁻¹ (NBR 10818 de 2016) ²⁹. A cloração tem como base a adição de cloro e consequente formação de ácido hipocloroso (HOCl), agente sanitizante e gerador de íons hipoclorito (OCl⁻) que possui a característica de inativar micro-

organismos. No entanto, o excesso de cloro é conhecido por reagir com a matéria orgânica e gerar subprodutos de desinfecção tais como organoclorados, que são prejudiciais à saúde humana ³⁰.

A formação dos subprodutos de desinfecção e seus danos à saúde é reportado na literatura. Os organoclorados podem causar problemas respiratórios diagnosticados em estudos *in vivo* com roedores que nadaram em água de piscina clorada por doze semanas, neste caso os animais apresentaram sangramento nasal e ocular, queda e maior opacidade dos pelos e danos hepáticos ³¹. Testes de genotoxicidade demonstraram que águas de piscinas apresentam potencial genotóxico em células ovarianas de hamsters ²⁵. Em humanos, várias pesquisas evidenciam a relação dos subprodutos de degradação à problemas respiratórios. Pessoas que trabalham em escolas de natação apresentaram índices superiores de doenças respiratórias em comparação à média populacional. O caso mais grave foi dos instrutores de natação com vários relatos de problemas respiratórios como sinusite, bronquite e inflamação na garganta ³². A análise de proteínas específicas do pulmão de crianças relacionou um maior efeito toxicológico, causado por subprodutos de desinfecção, no epitélio pulmonar para quanto maior fosse a frequência em recreação em piscinas, podendo desencadear asma e alergias ³³.

1.3 Eletrólise para geração de cloro *in situ*

Outra opção para a utilização de cloração em piscinas é a geração eletroquímica de oxidantes *in situ* ³⁴. Neste caso a produção de cloro ativo ocorre a partir da oxidação de cloreto de sódio em água com concentração de 3 a 6 g L⁻¹ ao aplicar-se uma voltagem entre eletrodos. Nestas condições experimentais o cloreto da água é oxidado eletroquimicamente na superfície de um ânodo pela seguinte reação: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$. O cloro então é hidrolisado a ácido hipocloroso: $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$. Pode ocorrer ainda em menor concentração a formação de ozônio e peróxido de hidrogênio ³⁰. A utilização desse tratamento apresentou menores impactos perceptíveis a curto prazo a saúde, tais como irritação nos olhos, problemas respiratórios, irritação na pele e

otite ³⁵. No entanto, vale ressaltar que a produção de subprodutos de reação da eletrólise de cloreto de sódio apresenta níveis semelhantes aos métodos tradicionais de cloração ³⁶ e ainda pode apresentar maiores concentrações de organobromados, já que o sal utilizado nesses equipamentos apresenta percentual considerável de íons bromo ³⁰.

1.4 Tratamento com ozônio

O ozônio é um forte oxidante com potencial de oxidação de 2,07 V, é solúvel em água com ocorrência natural na troposfera por reações fotoquímicas entre óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis na presença de radiação UV ³⁷. O ozônio pode ser gerado *in situ* a partir de descargas de corona que são descargas elétricas produzidas nas proximidades de um eletrodo ³⁸. O ozônio em meio ácido ou neutro reage diretamente com substâncias orgânicas através de reações seletivas (reações conhecidas como ozonólise) gerando ácidos carboxílicos como produtos finais. As ligações mais susceptíveis ao ataque seletivo do ozônio são as ligações duplas de carbono, grupos OH, CH₃ e OCH₃ e átomos carregados negativamente como N, P, O e S ^{39,40}. Dessa forma, o ozônio reage rapidamente por exemplo com grupos fenóis, aminas e olefinas, no entanto a ozonólise dificilmente ocorre com grupos fortemente retiradores de elétrons como grupos nitro ⁴¹.

A ozonização é utilizada no tratamento de água de piscinas devido ao seu alto potencial oxidante e diminuição da quantidade de cloro necessária para manter a qualidade da água. A água é tratada com concentração de ozônio entre $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, o ozônio não pode ser utilizado como desinfetante residual, pois o ozônio dissolvido em água vaporiza rápido, é tóxico e mais denso que o ar, causando desconforto e podendo ser prejudicial à saúde ³⁴. Dessa forma, as piscinas ozonizadas também são tratadas com desinfetantes a base de cloro em concentrações menores do que o usual (acima de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$). Tanto o ozônio quanto o cloro são oxidantes seletivos e competem pela reação com a matéria orgânica dissolvida, diminuindo a formação de compostos organoclorados ⁴².

A recirculação de ozônio em água com cloro no tratamento de piscinas diminui significativamente a formação de clorofórmio e de matéria orgânica dissolvida. No entanto, quanto maior a dosagem de ozônio, maior é a formação de produtos de desinfecções voláteis como o tricloronitrometano ⁴². Para melhor eficiência da ozonização pode ser feito um acoplamento com radiação UV ⁴³. Apesar da radiação UV aumentar a formação de produtos de desinfecção em águas cloradas quando esta é combinado com ozônio em tratamentos cíclicos, há a diminuição da formação de todos produtos de desinfecção inclusive de tricloronitrometano gerado na ozonização.

Deste modo, novos métodos de tratamento de piscina podem ser relevantes frente à degradação e remoção da matéria orgânica transferida à água após o uso de piscinas por diferentes tipos de produtos de higiene pessoal e cosméticos como filtros solares, por micro-organismos e também por excretas humanas como a ureia.

1.5 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA's) são técnicas empregadas para substituir os métodos tradicionais no tratamento da água, utilizando-se da geração de radiculares $\cdot\text{OH}$ reativos para degradar poluentes orgânicos. Os POA's possuem a vantagem de degradar compostos recalcitrantes já que esses radicais hidroxila são não seletivos e tem rápida velocidade de reação. Dentre os diferentes métodos de POA's destacam-se a catálise homogênea e heterogênea, processos Fenton, ozonização com peróxido de hidrogênio, ultrassom, micro-ondas e irradiação gama e processos eletroquímicos ⁴⁴. A ativação desses diferentes processos requerem a utilização de luz UV, luz visível, oxidantes ou catalisadores para geração do radical hidroxila, que é um potente oxidante ($E^0 = +2,80 \text{ V}$) ⁴⁵.

Os POA's ainda permitem o acoplamento das técnicas, aplicando duas ou mais destes processos, aumentando a capacidade oxidativa pela maior produção de espécies reativas de oxigênio e por interações profícuas entre as

técnicas quando comparadas aos resultados individuais desses processos ⁴⁴. A seguir reportamos algumas das técnicas selecionadas neste trabalho.

1.6 Fotólise

A fotólise é um método simples de degradação fotoquímica em soluções aquosas empregando luz natural ou artificial com utilização de lâmpadas UV, lâmpadas de xenônio e simuladores solares ⁴⁶. A fotólise basicamente divide-se nos métodos de fotólise direta e indireta. Na fotólise direta ocorre a degradação dos compostos orgânicos pela absorção da radiação de luz UV. Na fotólise indireta a luz é absorvida por fotossensibilizadores que são compostos fotoativos portando grupos cromóforos capazes de degradar matéria orgânica dissolvida ⁴⁷. Sob a ação da luz esses compostos produzem radicais hidroxila, singletos de oxigênio ou grupos cromóforos reativos que atuam na degradação de matéria orgânica dissolvida ⁴⁷.

A fotólise é uma técnica que é influenciada por diferentes parâmetros tais como o pH da solução, o material orgânico presente no meio e a concentração de oxigênio que pode gerar espécies reativas de oxigênio ⁴⁸.

A literatura reporta que a fotólise direta da 3-benzonfenona não é eficiente, pois a mesma é altamente fotoestável. Após longos períodos de exposição à luz de lâmpadas de halogênio (290 a 800 nm) ⁴⁹ e de xenônio (400 e 500 W m⁻²) a 3-BF não é degradada. Sob irradiação de lâmpada de alta pressão de mercúrio e filtro, para que radiações superiores à 300 nm não atingissem amostras de avobenzona, a degradação de avobenzona em dimetilsulfóxido, acetato de etila, ciclohexano e metanol foram testados. A avobenzona se mostrou fotoestável apenas em metanol ⁵⁰. Deste modo, conclui-se que a fotoestabilidade da avobenzona pode mudar conforme o solvente orgânico utilizado.

1.7 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é processo oxidativo avançado baseado no uso de semicondutores, utilizados na forma de pó ou imobilizados na superfície de um substrato ⁵¹. Dentre esses semicondutores, o TiO_2 tem se destacado por ter baixo impacto ambiental, baixo custo, apresentar longo tempo de vida dos pares elétron/buraco (comparando-se com outros semicondutores), energias compatíveis de banda de valência e da banda de condução, estabilidade química, térmica e catalítica ^{52,53}. A fotocatalise tem por fundamento a irradiação do semiconductor com fótons. Quando esses fótons possuem energia maior que a banda proibida (*band gap*) do material do semiconductor ($h\nu \geq E_{\text{BG}}$), ocorre na superfície do semiconductor a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução e a consequente formação de buracos positivos na banda de valência, gerando então, os pares elétron/buraco (e^-/h^+) ^{51,54}. A Figura 4 representa as características básicas de um semiconductor irradiado com luz UV.

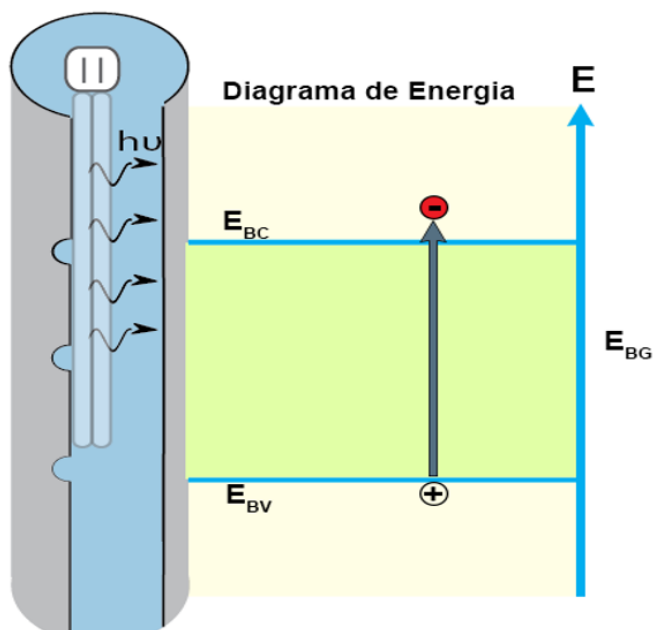


Figura 4 – Diagrama de energia para a fotocatalise representando a formação do par e^-/h^+
Fonte: do autor

Os buracos gerados pela transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução podem promover oxidação da água formando radicais hidroxila (OH^*), que são capazes de oxidar completamente vários compostos

orgânicos a CO_2 e H_2O . A desvantagem da fotocatalise é a alta taxa de recombinação do par elétron/buraco fotogerado na superfície do semicondutor diminuindo a separação de cargas, essencial no processo ⁵¹.

Benítez et al.⁵⁵ reporta estudo de fotocatalise de 3-BF na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando reagente de Fenton (Fe^{+2} e H_2O_2), fotosimulador com lâmpada de xenônio e radiação de luz solar. Os resultados mostraram degradação do filtro solar após 120 min de fotoativação, com uma taxa de mineralização de 50% de remoção de carbono orgânico total (COT) e cinética de reação de $k = 0,129 \text{ min}^{-1}$. Ainda no mesmo estudo foram realizados testes de controle com degradações de 300 min utilizando-se das técnicas de fotólise, fotólise e Fe^{+2} e fotólise com peróxido de hidrogênio, alcançando respectivamente 2%, 12,4% e 5%, de degradação da 3-benzofenona ⁵⁵. Em outro estudo os mesmos autores reportam que a fotocatalise com TiO_2 na presença de peróxido de hidrogênio promove 62% de degradação após 45 min de tratamento. A remoção de COT ao termino da degradação de 3-BF alcançou 67% de remoção após 300 min de degradação ⁵⁶. A fotocatalise heterogênea do filtro solar *p*-aminobenzoato de etila utilizando TiO_2 também foi realizado e os resultados mostram que menos de 20% foi obtido após duas horas de tratamento. No entanto, pode alcançar degradação de 88% após longo período de 50 horas ⁵⁷.

1.8 Fotoeletrocatalise heterogênea

A fotoeletrocatalise (FEC) é uma técnica versátil que é utilizada como uma alternativa de melhoria frente a fotocatalise e tem sido satisfatoriamente aplicada em diversas atividades como exemplo na oxidação de compostos orgânicos ⁵⁸⁻⁶⁰ e inativação de microorganismos ^{61,62}. A técnica consiste na aplicação de um potencial em um semicondutor imobilizado em um substrato condutor, simultaneamente à irradiação UV. Quando o potencial é maior que o potencial de banda plana do semicondutor os elétrons fotogerados são dirigidos via circuito externo para um contra eletrodo (cátodo) no mesmo reator, minimizando

drasticamente os efeitos indesejados de recombinação de cargas observados na fotocatalise ⁶³. A Figura 5 exemplifica o processo fotoeletrocatalítico.

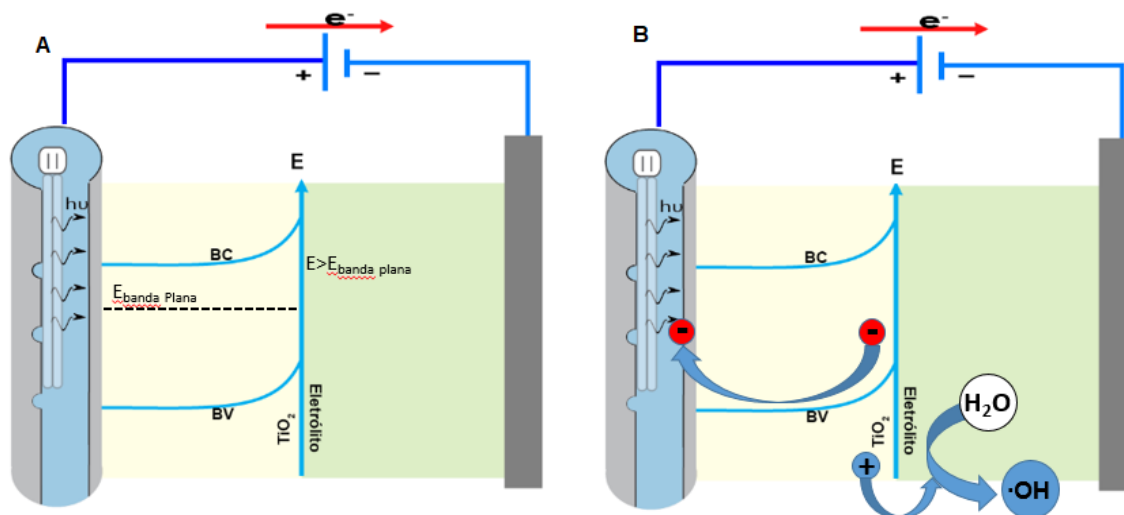


Figura 5 – A) Aplicação de um potencial, E , maior que o potencial de banda plana faz com que os elétrons foto-gerados sejam conduzidos para o contra eletrodo. B) A formação do par e^-/h^+ gera radicais hidroxila utilizados na oxidação de matéria orgânica

Fonte: do autor.

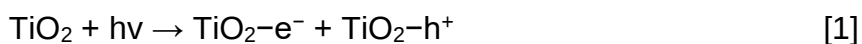
O progresso recente em fotoeletrocatalise está relacionado aos avanços em ciência dos materiais, especialmente nanomateriais e os nanotubos de TiO_2 (NTTiO_2), que têm mostrado uma morfologia com características bastante satisfatórias em processos de catalise heterogênea. Os NTTiO_2 apresentam alta área superficial, que pode aumentar a eficiência da FEC devido à maior disponibilidade de sítios reativos para geração de radicais $\cdot\text{OH}$, e apresentam excelente transporte eletrônico, que provoca um aumento no tempo de vida dos carregadores de carga, diminuindo a taxa de recombinação do par e^-/h^+ ^{51,64}.

Embora a técnica tenha sido utilizado com sucesso na oxidação de compostos orgânicos ⁵¹ é pouco explorada na remoção de contaminantes de águas de piscina, como os filtros solares e ureia. A fotoeletrocatalise utilizando nanotubos de TiO_2 como fotoânodo foi investigada previamente e mostrou ser eficiente na remoção de filtros solares do tipo 4-metilbenzilideno cânfora, 3-benzofenona e ácido 4-aminobenzóico em meio aquoso ⁶⁵, com porcentagens de remoção superiores a 90% e 180 min de tratamento. No entanto, não foi aplicado em águas de piscina. Apesar dos grandes progressos da

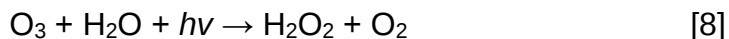
fotoeletrocatalise, devido à necessidade do transporte de massa do contaminante até a superfície do eletrodo irradiado, essa técnica pode apresentar baixa taxa de eficiência em tratamentos usando processos onde o analito encontra-se em alta concentração ou com alta turbidez o que dificulta a irradiação do eletrodo ⁶⁶. Assim, para situações que exigem baixo tempo de residência no reator ou amostras mais concentradas a limitação da técnica a literatura tem reportado que o acoplamento da FEC com outros processos tal como a ozonização, pode ser um sucesso.

1.9 Combinação da fotoeletrocatalise e ozonização

A combinação de dois processos oxidativos avançados, tais como a fotoeletrocatalise e ozonização pode ser uma alternativa viável para aumentar a disponibilidade de radicais hidroxila durante o processo de fotoeletrocatalise. Isto pode ampliar a utilização do método de tratamento para amostras complexas e altamente concentradas e diminuir o tempo requerido para a mineralização dos poluentes orgânicos. Estudos prévios tem demonstrado que a combinação das técnicas pode melhorar o poder de mineralização de corantes em meio aquoso ⁶⁶. O processo é atribuído a um processo sinérgico entre as duas técnicas, onde os elétrons fotogerados na técnica fotoeletrocatalítica poderiam reagir com ozônio no mesmo reator aumentando a geração de radicais hidroxila conforme demonstrado nas equações 1-4. O sequestro de elétrons fotogerados pelo ozônio também auxiliaria na minimização da recombinação dos pares elétron/buraco melhorando a eficiência da fotoeletrocatalise ^{15,67}:



Além disso, a interação da radiação UV com o ozônio também poderia gerar $\cdot\text{OH}$ ³⁹ conforme descrito nas reações 8 e 9:



Assim, a proposta deste trabalho é testar o uso de nanotubos de TiO_2 na oxidação de protetores solares utilizando a combinação da fotoeletrocatalise com a ozonização e desenhar um fotoreator capaz de portar o eletrodo de nanotubos de TiO_2 (fotoânodo) e operar simultaneamente com a injeção de ozônio. O arranjo de eletrodos e injeção de ozônio poderia aumentar a eficiência do processo fotoeletrocatalítico e ampliar a mineralização dos diferentes filtros solares e ureia em piscinas com vistas a oferecer uma alternativa mais eficiente em relação aos sistemas convencionais de tratamento de água de piscina. Considerando que a geração de radicais hidroxila são importantes também para inativação de micro-organismos em meio aquoso ⁶⁸, pretende-se ainda realizar testes de desinfecção utilizando fungos do tipo *Candida parapsilosis*, muito comum em águas de piscinas⁶⁹.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um reator fotoeletrocatalítico acoplado ao processo de ozonização para estudar a remoção da 3-benzofenona (modelo de filtro solar) e ureia, bem como a inativação de *Candida parapsilosis* de águas de piscinas.

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolver um reator capaz de permitir o acoplamento das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização usando eletrodos de nanotubos de TiO_2 como fotoânodo e um gerador comercial de ozônio;
- Avaliar e otimizar os parâmetros experimentais importantes para atingir alta eficiência do reator na degradação dos compostos alvo e desinfecção de águas de piscina;
- Comparar a eficiência das técnicas de fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e fotoeletrocatalise acoplada à ozonização;
- Aplicação do método de fotoeletrocatalise acoplado à ozonização no tratamento de água de piscinas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação do eletrodo de nanotubos de TiO_2 (NTTiO₂).

Eletrodos de nanotubos de TiO_2 foram construídos para obter maior eficiência fotoeletrocatalítica, quando irradiados com lâmpada de emissão UVB de 36 W (Philips® modelo PL-L-36 W-narrowband $\lambda=311$ nm) ou a lâmpada de emissão UVC de 36 W (OSRAM® HNS L 36 W 2G11). Dois modelos de fotoânodos foram projetados e construídos para este trabalho, os quais estão representados na Figura 6. Um dos eletrodos utilizados é um tubo de titânio com 6,5 cm de diâmetro e 31,5 cm de comprimento com três furos equidistantes de 1 cm de diâmetro para permitir o fluxo da amostra dentro do reator. O outro eletrodo é constituído por cinco tiras de titânio de 2,5 cm de largura e 28 cm de comprimento conectados pelas extremidades.

Ambos os eletrodos de NTTiO₂ foram preparados segundo metodologia adaptada da literatura ⁶⁷ usando placa de titânio metálico de 30,0 cm × 15,0 cm (titânio grau 2, ~99,7%, Realum, Brasil) e tubo de titânio de 6,5 cm de diâmetro por 31,5 cm de comprimento. Os eletrodos foram polidos com lixas de granulometria fina e limpos por 20 min em ultrassom usando acetona, álcool isopropílico e água deionizada, sequencialmente para eliminar qualquer impureza presente na superfície do material.

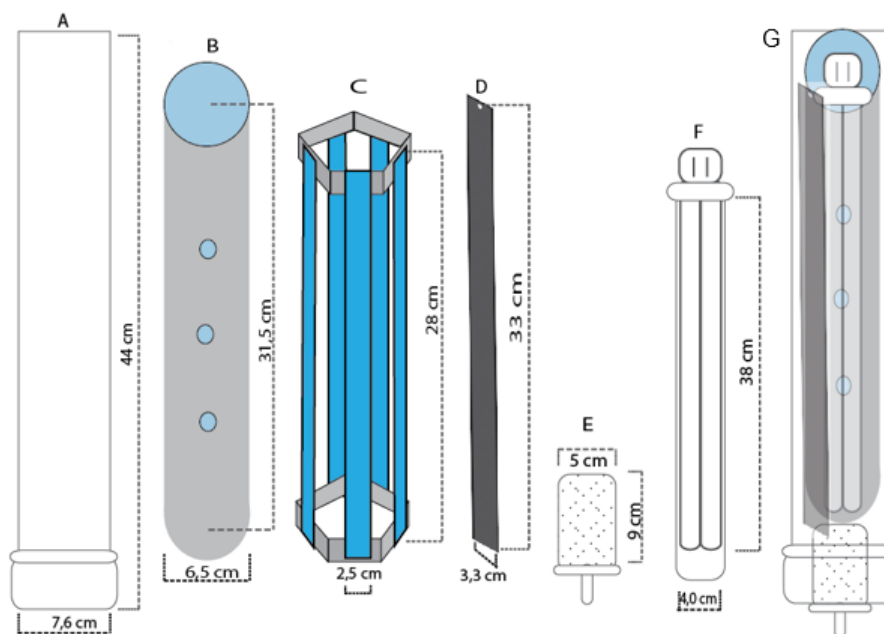


Figura 6 – Representação do reator para fotoeletrocatalise com ozonização (A) - Cano de PVC de 10,1 cm de diâmetro com tampas adaptadas; (B) - Eletrodo de trabalho tubular de NTTiO₂; (C) - Eletrodo de tiras de NTTiO₂; (D) – Contra eletrodo de DSA®, (E) – Borbulhador de cerâmica; (F) - Lâmpada UVB de 36 W com suporte de vidro borossilicato; (G) – Reator montado utilizando o eletrodo tubular de NTTiO₂

Fonte: do autor.

Os eletrodos de Ti foram submetidos a tratamento para criação dos nanotubos de TiO₂ na superfície. Para isto utilizou-se uma anodização potencioestática em eletrólito composto de 0,25% de fluoreto de amônio (Synth, 98%) em glicerol (Synth, 99.5%) contendo 10% de água Milli-Q®, sob potencial de 30 V por 50 h, utilizando um eletrodo de DSA® (*dimensionally stable anode*) de titânio recoberto com RuO₂-TiO₂ produzido pela De Nora Company como cátodo. A formação dos nanotubos de TiO₂ no eletrodo tubular ocorreu na superfície interna, onde o eletrodo é exposto a irradiação direta enquanto no eletrodo de tiras a anodização foi capaz de formar nanotubos em ambas as faces do eletrodo. Após o término da anodização, os eletrodos foram lavados em água deionizada, secos sob fluxo de gás nitrogênio e posteriormente submetidos a um tratamento térmico em mufla a 450 °C por 2 h utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

3.2 Montagem do reator

O projeto de montagem do reator em batelada teve como base a capacidade desse reator para degradar até 1,0 litro de solução contendo os compostos alvos. Esse volume foi o suficiente para tirar alíquotas de 10,0 mL de amostra para análise com o volume final retirado inferior a 10% do total, não comprometendo a qualidade das análises, e ainda adaptar-se ao conjunto de eletrodo de NTTiO_2 tubular ou de tiras, contra eletrodo, lâmpada e borbulhador a ser usado para injeção de gás oxigênio ou ozônio, conforme mostrado na Figura 6G.

Um cano de PVC de diâmetro de 7,6 cm e 44 cm de comprimento foi usado para alojar todos os itens do sistema fotoeletrocatalítico. Uma tampa no fundo do reator foi adaptada para poder acoplar um borbulhador de cerâmica, de pedra porosa ou de vidro sinterizado para a produção de bolhas para recirculação e homogeneização do meio reacional alimentada por um cilindro de oxigênio conectado a um gerador de ozônio ($\text{O}_3\text{R ID-05}$) com vazão controlada de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio. Por meio do controle da potência do ozonizador, três vazões de ozônio foram fixadas: $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$, $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ e $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (utilizando-se a vazão constante de O_2 de $1,0 \text{ L min}^{-1}$). A tampa superior foi adaptada com uma abertura para encaixe de um suporte de vidro de borossilicato para a lâmpada UVB (Philips® PL-L-36 W/01/4P) que possui banda estreita de 36 W com emissão entre 305 nm e 315 nm com pico em 311 nm, o espectro de emissão está representado na Figura 7, ou para a lâmpada UVC de 36 W (OSRAM® HNS L 36 W 2G11) com comprimento de onda entre 200 e 280 nm. A tampa também acoplou terminais com conectores para serem ligados à fonte de tensão externa (MINIPA® modelo MPL-3303M) com voltagem inicialmente fixada em 2,0 V. Como eletrólito foi utilizado sulfato de sódio com concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Synth®). O contra eletrodo utilizado foi de DSA® de 33 cm de comprimento por 3,3 cm de largura.

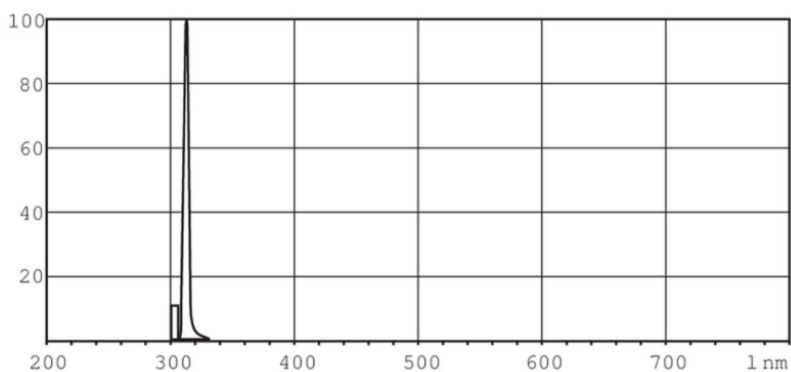


Figura 7 – Espectro de emissão da lâmpada UVB de 36 W

Fonte: Philips® - Disponível em: http://www.lighting.philips.com/main/prof/conventional-lamps-and-tubes/special-lamps/medical-lamps/medical-therapy-uvb-narrow-band/uv-b-narrowband-pl-l-pl-s/927903400121_EU/product. Acesso em jan. 2018.

3.3 Otimização do reator fotoeletrocatalítico

Para se obter otimização da melhor configuração do reator monitorou-se a oxidação de solução do corante amarelo ácido 1 (AA1), representado na Fig. 8A, na concentração $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ e azul de metileno (AM), representado na Fig. 8B, na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ como modelo de corante cujo desempenho foi testado previamente em nosso grupo de pesquisa por Bessegato et al.⁶⁶ em um reator similar. Usando os corantes como modelos monitorou-se a descoloração de forma rápida, avaliando o efeito na formação de radicais hidroxila gerados durante o processo fotoeletrocatalítico.

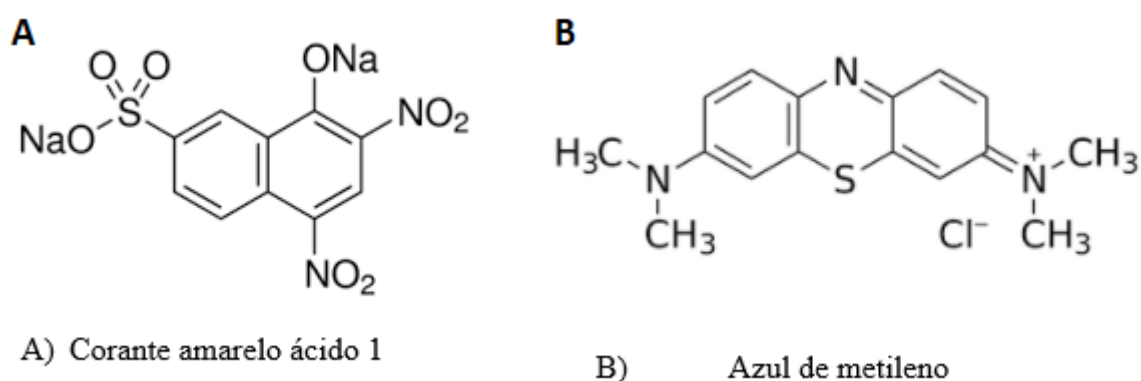


Figura 8 – Representação das estruturas dos corantes utilizados para a otimização do reator fotoeletrocatalítico: A) Amarelo ácido 1 e B) Azul de metileno

Fonte: do autor.

3.4 Amostra real de água de piscina

Amostras reais de água de piscina foram coletadas para análise. A piscina coberta de ambiente interno é utilizada para aulas de natação no município de Ibaté – SP. O tratamento da piscina é feito com ozonização e concentração mínima de cloro residual de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, exigida por lei. As coletas foram feitas utilizando frasco de vidro âmbar de 4,0 litros com água presente na superfície da piscina entre o período pós tratamento com ozonização e anterior às aulas.

3.5 Preparação das soluções de filtros solares

Foram realizados testes de solubilidade com os três filtros solares afim de utilizar-se somente a água como solvente, evitando possíveis erros decorrentes da presença de solventes orgânicos os quais podem gerar falsos resultados de mineralização nas medidas de carbono orgânico total, ou ainda interferir na geração de radicais $\cdot\text{OH}\cdot$ durante o processo fotoeletrocatalítico. Após os testes constatou-se que não é possível solubilizar a avobenzona e o octocrileno, devido aos altos valores de K_{OW} que apresentam. Portanto, para o restante do trabalho foi utilizada uma solução aquosa de 3-benzofenona como composto modelo dos filtros solares.

A solução aquosa de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio foi feita em agitação por 10 horas sem controle de temperatura. Também utilizou-se solução de 3-benzofenona na concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ após 24 horas de agitação com temperatura controlada (40°C) com quantidade de carbono orgânico total igual a 7.3 mg C L^{-1} .

3.6 Preparação da suspensão de *C. parapsilosis*

As cepas ATCC 22019 das leveduras de trabalho foram cedidas pela Dr.^a Maria José Soares Mendes Giannini (Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP, Araraquara), e preparadas e determinadas junto a mestra e doutoranda Bárbara C. de A. Souza (Instituto de Química – UNESP Araraquara). As

leveduras foram incubadas em meio Ágar Sabouraud Dextrose. Após o crescimento do microrganismo, foi preparada uma suspensão em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Posteriormente, o microrganismo foi quantificado pelo auxílio de um microscópio óptico, da marca Olympus e modelo CH30, em uma câmara de Neubauer (Neubauer Improved KASVI, resolução de $0,0025 \text{ mm}^2$ e profundidade de $0,100 \text{ mm}$).

3.7 Reação colorimétrica da ureia

Para a determinação de ureia na concentração de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa, utilizou-se a reação colorimétrica entre ureia e solução de 4% (m/v) de 4-(dimetilamino)benzaldeído (Sigma Aldrich, 98%) e 4% (v/v) de ácido sulfúrico em meio de etanol. A reação representada na Figura 9 entre ureia e 4-(dimetilamino)benzaldeído gerou uma base de Schiff de cor amarela com absorção no comprimento de onda de 420 nm ⁷⁰.

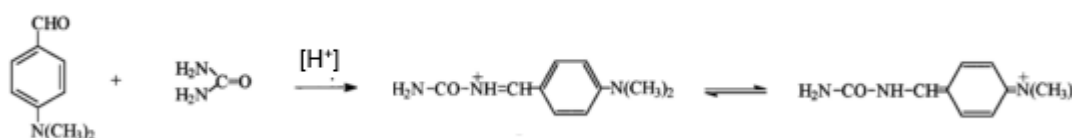


Figura 9 – Reação entre ureia e 4-(dimetilamino)benzaldeído

Fonte: Adaptado de Knorst et al ⁷⁰.

3.8 Procedimentos de análise

A seguir, são descritos os métodos de análise utilizados para monitorar as soluções submetidas ao tratamento oxidativo avançado, antes, durante e após o tratamento.

3.8.1 Espectrometria de UV-VIS

As medidas espectrofotométricas dos corantes AA1 (420 nm), AM (665 nm), do filtro solar 3-benzofenona (290 nm) e da ureia (420 nm) foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS com detector de diodo de silício da Agilent, modelo

Cary 60 UV-VIS, interfaceado a um programa Cary WinUV, da Agilent. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

3.8.2 *Carbono Orgânico Total (COT)*

As análises de mineralização dos compostos orgânicos presentes nos filtros solares foram monitoradas pela remoção de carbono orgânico total (COT) utilizando um analisador Shimadzu, modelo TOC-V_{CPN}, acoplado a um injetor automático ASI. Para a análise são coletados aproximadamente 10,0 mL de amostra para injeção no equipamento. Todas as vidrarias e utensílios utilizados no processo de coleta e análise de amostra foram higienizados com água destilada deionizada.

Para a determinação de carbono total (CT) os compostos orgânicos sofrem oxidação catalítica por combustão à 680 °C utilizando catalisador de platina em suporte esférico de alumina, gerando ao fim do processo CO₂ aferido por sensor não dispersivo de infravermelho (NDIR). Para a degradação de carbono inorgânico (CI) os compostos inorgânicos reagem com ácido clorídrico 10% formando CO₂ também aferido pelo sensor NDIR. O COT é resultante da diferença entre CT e CI.

3.8.3 *Contagem de unidades formadoras de colônias*

Alíquotas de 0,1 mL de amostras submetidas ao tratamento fotoeletrocatalítico mais ozonização foram extraídas após 0, 10, 20, 30, 45, 60 e 90 min. As alíquotas foram diluídas sucessivamente em solução de tampão fosfato salina (PBS) de 1/10, 1/100, 1/1000, 1/10000 e 1/100000, em meio Ágar Sabouraud Dextrose e incubadas a 35 °C por períodos de 3 a 5 dias. A partir das soluções diluídas realizou-se a contagem de colônias visualmente.

3.8.4 Cromatografia Líquida acoplada à espectrometria de massas

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) foi utilizada para monitorar a degradação de 3-benzofenona em água de piscina. Para isto utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Agilent Technologies) acoplado a um espectrômetro de massas QTRAP 3200 (AB Sciex Instruments).

A extração da 3-benzofenona para injeção no cromatógrafo foi realizada utilizando-se uma extração líquido-líquido assistida por *salting-out* ⁷¹ em que a amostra foi adicionada a um tubo Falcon de 15,0 mL contendo 1,25 g de sulfato de amônio e 1,0 mL de água deionizada e agitado. Posteriormente foi adicionado 1,0 mL de acetonitrila e o tubo novamente foi agitado. O tubo Falcon após a agitação foi colocado em banho maria de 0 °C por 10 min e posteriormente coletado 700 µL da fase orgânica em tubo Eppendorf que foi centrifugado a 15000 rpm por 10 min. Finalmente foram coletados 500 µL da solução em uma ampola para CLAE e adicionados 500 µL de água deionizada.

A coluna utilizada foi uma Kinetex (Phenomenex) de C18 com fase reversa com partículas de 5 µm e medidas de 50,0 × 2,1 mm. O forno foi utilizado na temperatura de 30 °C, vazão da fase móvel de 0,5 mL min⁻¹ com injeção de 10 µL de amostra utilização. A fase móvel tem composição de A: água com 0,1% de ácido fórmico e B: metanol utilizando o gradiente apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Gradiente utilizado na eluição da cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas. Solução A: água com 0,1% de ácido fórmico e solução B: metanol

	Tempo (min)	A (%)	B (%)
0	0.00	65.0	35.0
1	0.50	65.0	35.0
2	5.50	5.0	95.0
3	7.00	5.0	95.0
4	7.20	65.0	35.0
5	10.00	65.0	35.0

Fonte: do autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Construção do reator de fotoeletrocatalise acoplado à ozonização

4.1.1 Escolha do borbulhador para injeção de ozônio no reator

Inicialmente testou-se o efeito do borbulhador na ozonização pura, isto é, sem acoplamento ao sistema fotoeletrocatalítico com eletrodo de NTTiO_2 e irradiação UV. Foram avaliadas a eficiência dos diferentes borbulhadores de cerâmica (vela de filtro convencional de água), de vidro sinterizado e de pedra mineral porosa, respectivamente representados na Figura 10. Para isto testou-se a descoloração de um litro de solução aquosa de corante Ácido Amarelo 1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ sem qualquer alteração do pH ou adição de eletrólito, vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio por 6 min. A descoloração da solução submetida a ozonização foi obtida por análise espectrofotométrica.

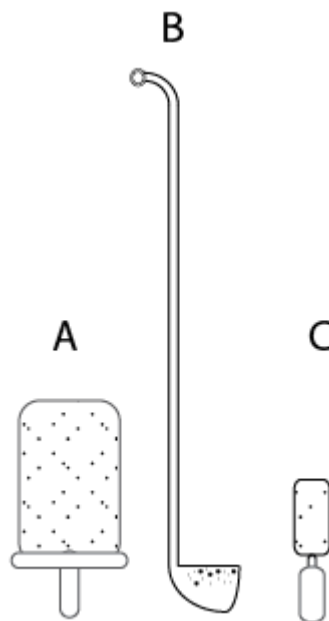


Figura 10 — Representação dos borbulhadores testados: (A) borbulhador de cerâmica, (B) borbulhador de vidro sinterizado e (C) borbulhador de pedra mineral porosa
Fonte: do autor.

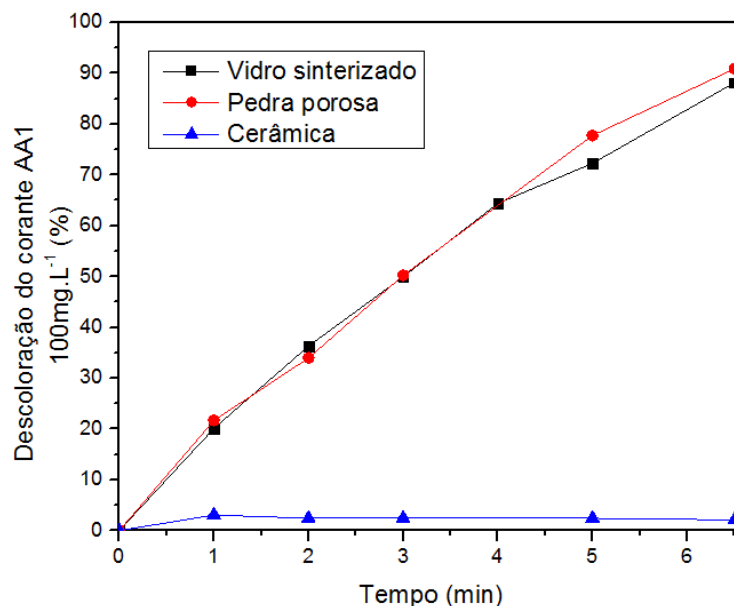


Figura 11 – Descoloração do corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando reator com ozônio na vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com os borbulhadores de cerâmica, vidro sinterizado e pedra mineral porosa

Fonte: do autor.

Observa-se na Figura 11 que o borbulhador de cerâmica apresentou uma descoloração do corante de apenas 2,1%. Tal borbulhador foi escolhido devido ao pequeno tamanho do poro, capaz de produzir microbolhas, o que aumenta a área de contato gás/líquido e poderia aumentar a eficiência do tratamento. No entanto, esse baixo resultado se deve à composição química desse borbulhador, que consiste de óxido de alumínio e silício, os quais decompõem o ozônio. Os borbulhadores de vidro sinterizado e pedra porosa permitiram a injeção de bolhas de gás e descoloração do corante AA1 de 88,1% e 90,9% respectivamente. O borbulhador de pedra porosa apresentou sinais de adsorção do corante, com tingimento na superfície, dessa forma foi escolhido o borbulhador de vidro para as etapas seguintes.



Figura 12 – Borbulhador de vidro sinterizado

Fonte: do autor.

4.1.2 Otimização da irradiação luminosa no processo fotoeletrocatalítico

A fonte de irradiação luminosa tem papel fundamental na excitação de elétrons na superfície do fotocatalisador de TiO_2 . Devido a energia de bandas proibidas do TiO_2 na forma anatase ser de 3,2 eV o comprimento de onda da luz irradiada no eletrodo deve ser menor que 387 nm ⁷². Assim a fonte de emissão pode ser utilizada com radiações do tipo UVC correspondente à faixa de 200 a 280 nm, UVB entre 280 a 320 nm e UVA entre 320 a 380 nm. Para otimização foram utilizadas lâmpadas UVB e UVC de 36 W. Também foi realizado um teste com uma lâmpada de UVB de 100 W somente para observação de desempenho, já que a lâmpada foi utilizada em um outro reator que apresentava características próprias como maior volume e constituído de material vítreo, não podendo ser feito uma comparação real de resultados com as outras lâmpadas UVB e UVC de 36 W utilizadas no reator de PVC.

A lâmpada UVB para fins de observação possuía potência 100 W (LCD Lightning Inc. MedSun Therapy UVB 100 W) com comprimento de onda entre 270 nm e 400 nm.

A otimização da degradação por fotoeletrocatalise de solução aquosa de 100 mg L⁻¹ do corante ácido amarelo 1 (AA1) foi realizado sem alteração de pH, com voltagem aplicada de 2,0 V, eletrólito 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio e vazão de 1,0 L min⁻¹ de oxigênio.

Os resultados demonstrados da Figura 13 mostram que após 90 min de irradiação a lâmpada UVB de 36 W apresentou descoloração de 49,8%, contra 35,8% de descoloração com a lâmpada UVC. Apesar da lâmpada UVC emitir fótons com maior energia devido ao menor comprimento de onda, a eficiência da lâmpada no sistema fotoeletrocatalítico acaba sendo afetado pelo vidro de borossilicato utilizado como proteção e suporte para as lâmpadas, já que esse tipo de material absorve parte das radiações abaixo de comprimentos de onda de 300 nm como descrito no trabalho de Bessegato et al. ⁶⁶. Dessa forma a

lâmpada UVB de 36 W representada na Figura 14 foi escolhida para medidas posteriores.

A utilização da lâmpada UVB de 100 W apresentou 51,7% de descoloração, similar à descoloração apresentada pela lâmpada de 36 W. A pouca diferença podem estar relacionados com as características de cada reator utilizado.

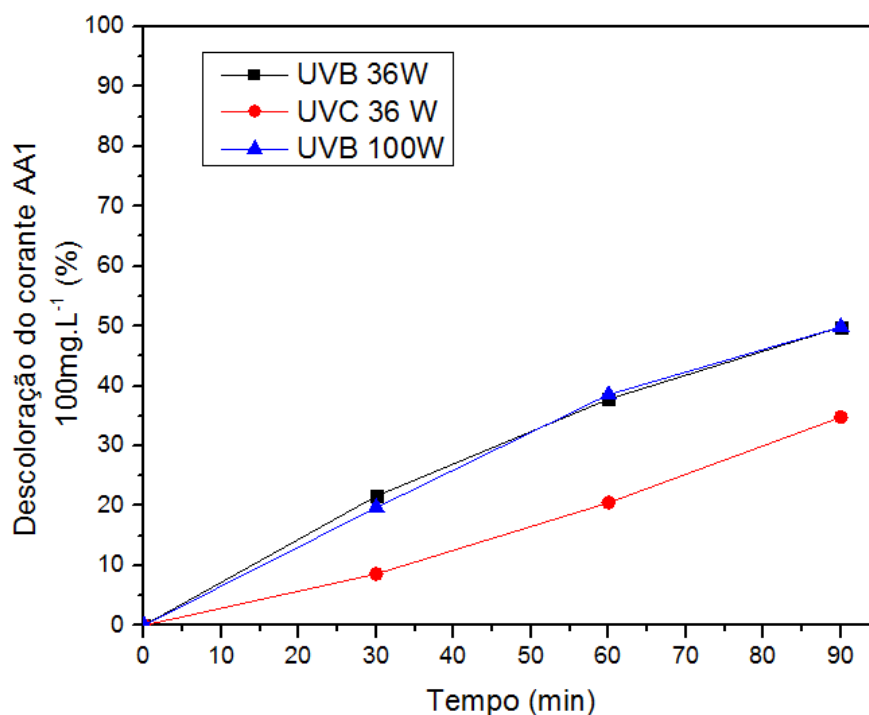


Figura 13 – Gráfico de efeito da irradiação na descoloração do corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ por oxidação fotoeletrocatalítica utilizando lâmpadas UVC de 36 W e lâmpadas UVB de 36 W e 100 W

Fonte: do autor.

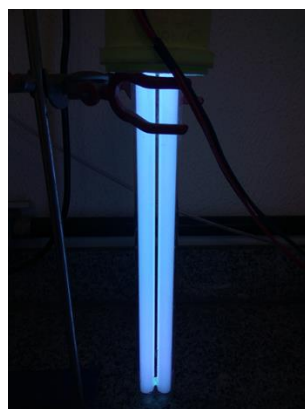


Figura 14 – Lâmpada utilizada no trabalho com emissão de radiação UVB de 36 W

Fonte: do autor.

4.1.3 Fotoânodo de NTTiO_2

A Figura 15a mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV, JEOL 7500F) obtida para uma amostra de nanotubos de TiO_2 preparada sob as mesmas condições dos eletrodos preparados para uso no reator. Os nanotubos de TiO_2 crescem perpendicularmente ao substrato de Ti metálica, de forma organizada, apresentando diâmetro interno médio de 70 nm, paredes de 12 nm e comprimento de 2,4 μm . O mecanismo de formação dos nanotubos está descrito na literatura ⁷³⁻⁷⁵.

A caracterização cristalográfica foi avaliada pela técnica de difração de Raios X (DRX) (SIEMENS D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander com radiação $\text{Cu K}\alpha$), e está apresentado na Figura 15b. Estão presentes os picos da fase anatase do TiO_2 ($25,5^\circ$), além do titânio metálico do substrato. A fase anatase é a fase mais empregada em aplicações fotocatalíticas pelo fato de sua estrutura permitir uma mobilidade de portadores de carga maior que no caso do rutilo ⁷⁶.

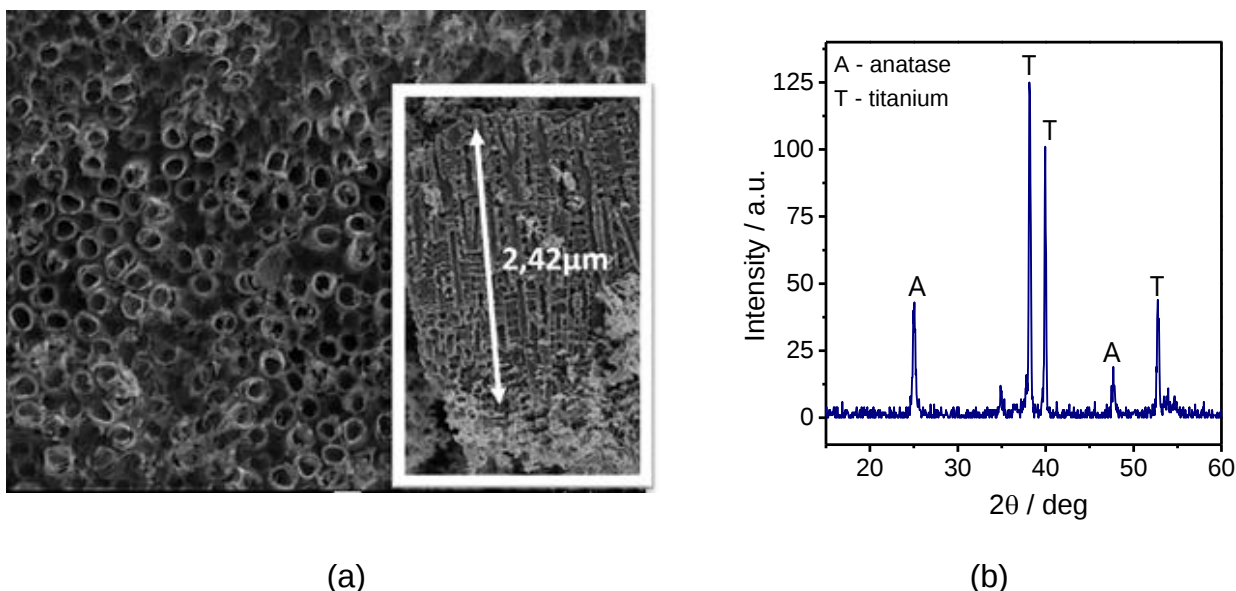


Figura 15 (a) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV), da superfície dos nanotubos de TiO_2 (ampliação de 50000 vezes) e vista lateral dos nanotubos (ampliação de 25000 vezes); (b) difratograma de raios X da amostra de nanotubos de TiO_2 crescidos sobre substrato de titânio metálico. Os picos se referem aos *cards* JCPDS 21-1272 e 44-1294 para anatase e titânio, respectivamente

Fonte: do autor.

A influência do formato do eletrodo de NTTiO_2 foi estudada para a degradação fotoeletrocatalítica de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ do corante AA1 em solução de sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem correção de pH. A comparação da eficiência dos eletrodos foi feita para o eletrodo na forma tubular que apresentava maior aproveitamento de espaço dentro do reator com área superficial geométrica de 640 cm^2 e também com eletrodo de fitas de NTTiO_2 de 350 cm^2 de área superficial com melhor hidrodinâmica facilitando a homogeneização e recirculação da solução dentro do reator. A voltagem aplicada foi de $2,0 \text{ V}$ e irradiação com a lâmpada UVB de 36 W e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio para agitação do sistema.

Os resultados obtidos para descoloração do corante utilizando ambos os eletrodos são mostrados na Figura 16. É possível observar que no eletrodo tubular de NTTiO_2 com furos houve um aumento de aproximadamente 20% em relação ao eletrodo de fitas mostrando maior eficiência fotocatalítica devido a maior área geométrica e superficial. Deste modo escolheu-se o eletrodo tubular representado na Figura 17 para os testes realizados neste trabalho.

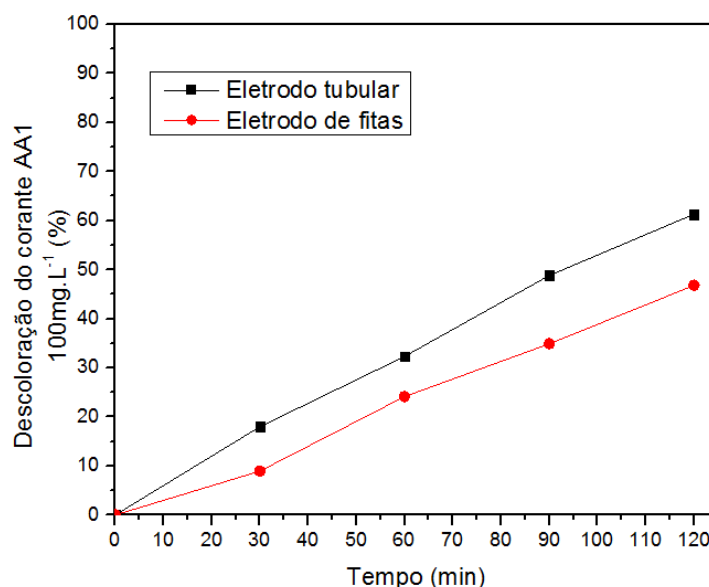


Figura 16 – Comparação da descoloração do corante AA1 por fotoeletrocatalise utilizando os eletrodos de NTTiO_2 tubular e de fitas. Condições: corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W

Fonte: do autor.



Figura 17 – Eletrodo tubular de nanotubos de TiO_2 com furos. Foto com visão externa e interna do eletrodo

Fonte: do autor.

4.1.4 Descoloração do corante azul de metileno

Testes adicionais do reator fotoeletrocatalítico foram realizados com outro tipo de corante. Para isto escolheu-se solução de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ do corante azul de metileno (AM) em eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio. O teste teve como intuito observar a eficiência do reator para descoloração de outro corante em amostra mais diluída utilizando o eletrodo tubular de NTTiO_2 usando como contra eletrodo um eletrodo de $\text{DSA}^{\text{®}}$ com área de $107,2 \text{ cm}^2$.

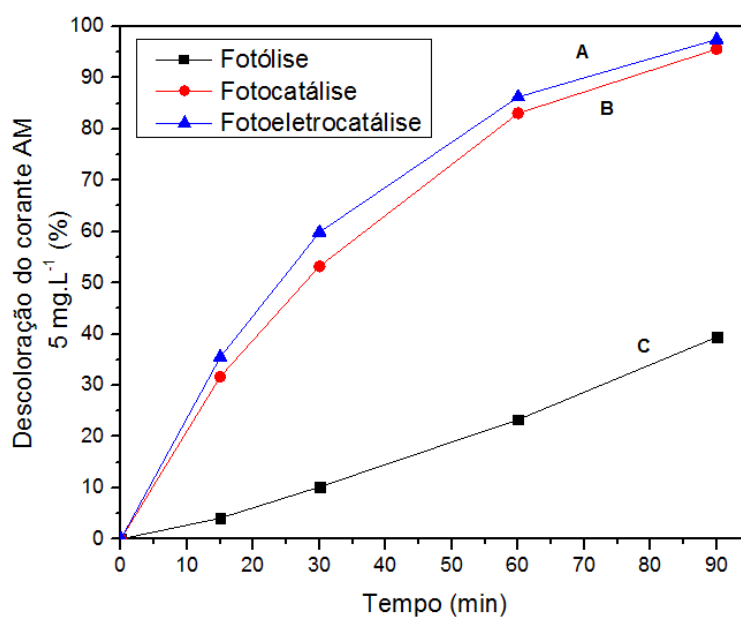


Figura 18 – Efeito da fotoeletrocatalise (A), fotocatalise (B) e fotólise (C) sobre a descoloração do corante AM utilizando eletrodo tubular de NTTiO_2 . Condições: corante AM na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$ para FEC, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W

Fonte: do autor.

Os resultados obtidos para a descoloração do corante na Figura 18 mostraram que ambos os processos são muito superiores à fotólise e ainda a fotoeletrocatalise e fotocatalise promoveram mais que 90% de descoloração em 90 min. Devido a semelhança dos resultados obtidos entre fotoeletrocatalise e fotocatalise pode ter ocorrido uma deficiência no sistema eletroquímico aplicado na FEC. Deste modo, novos parâmetros foram otimizados com vistas a melhorar a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica.

4.1.5 Efeito da área geométrica contra eletrodo

O efeito da área geométrica do contra eletrodo utilizado no sistema eletroquímico foi estudado para a melhoria da eficiência fotoeletrocatalítica. Para tal, foram utilizadas diferentes áreas de contra-eletrodo. O eletrodo de NTTiO_2 tubular foi conectado a um sistema de dois contra eletrodos de $\text{DSA}^{\text{®}}$ com maior dimensão (109 cm^2 cada um), representado na Figura 19 e também a um sistema de várias fitas de $\text{DSA}^{\text{®}}$ dispostos ao redor do eletrodo tubular com área de 300 cm^2 , como representado na Figura 20. As duas configurações foram testadas na descoloração por fotoeletrocatalise do corante AM e comparadas com a utilização do contra eletrodo de área de 109 cm^2 .

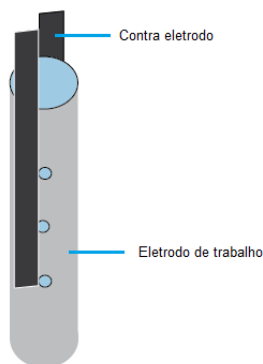


Figura 19 – Representação esquemática do eletrodo de NTTiO_2 com contra eletrodo de $\text{DSA}^{\text{®}}$ de área geométrica de 218 cm^2

Fonte: do autor.

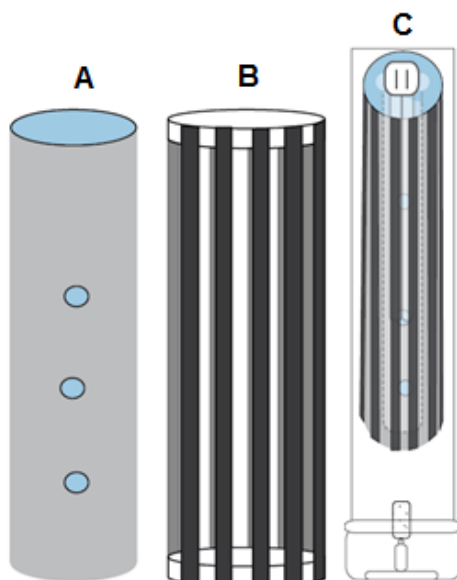


Figura 20 - Representação esquemática do eletrodo tubular de NTTiO₂ (A), contra eletrodo de DSA® (B) e do reator montado utilizando o contra eletrodo de DSA® com tiras ao redor do eletrodo tubular de NTTiO₂ (C)

Fonte: do autor.

A descoloração da solução do corante AM é mostrada na Figura 21, onde observa-se que após 90 min de fotoeletrocatalise a descoloração da solução é maior quanto maior for a área geométrica do contra eletrodo. Os resultados obtidos são superiores aos obtidos em outro estudo na descoloração do AM por fotoeletrocatalise em que obteve-se 78% de remoção após 105 min de tratamento com fotoânodo de α -Fe₂O₃⁷⁷.

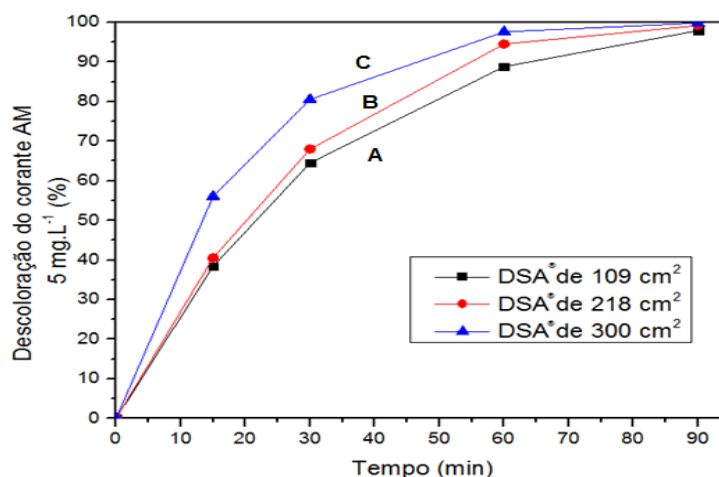


Figura 21 – Comparação da descoloração do corante AM por fotoeletrocatalise utilizando eletrodo de NTTiO₂ tubular com contra eletrodo de DSA® de área de 109 cm² (A), 218cm² (B) e 300 cm² (C). Condições: corante AM na concentração de 5,0 mg L⁻¹ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de 2,0 V para FEC, eletrólito 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, vazão de 1,0 L min⁻¹ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W

Fonte: do autor.

De maneira análoga, o sistema com contra eletrodo de várias fitas foi utilizado para degradar o corante AA1 em solução aquosa com concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ por fotoeletrocatalise. A Figura 22 apresenta os resultados para a oxidação do corante AA1 sobre eletrodo de trabalho tubular utilizando eletrodos com uma única fita e várias fitas tangenciais de DSA®.

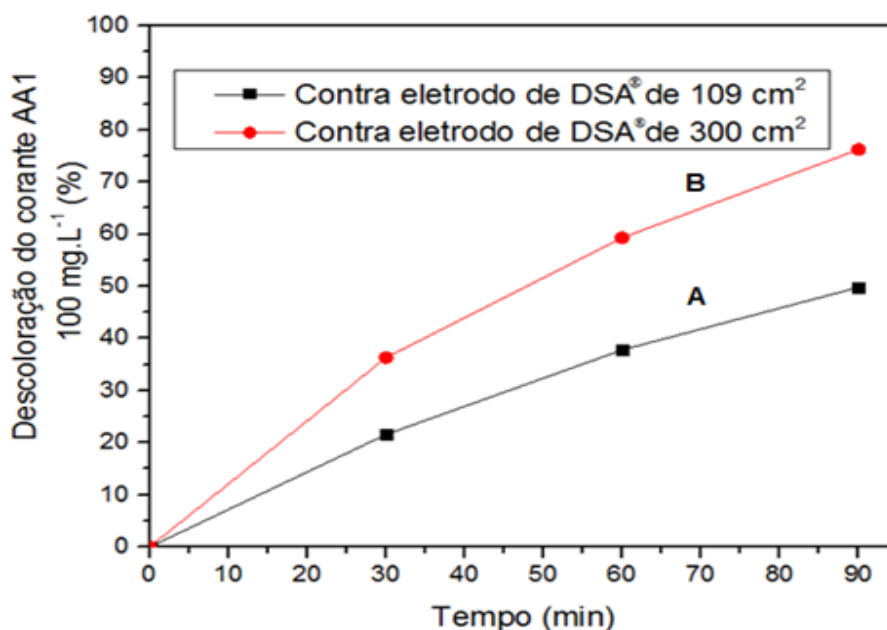


Figura 22 – Gráfico comparativo da descoloração do corante AA1 por fotoeletrocatalise utilizando eletrodo de NTTiO_2 tubular com contra eletrodo de DSA® de área de 109 cm^2 (A) e 300 cm^2 (B). Condições: corante AA1 na concentração de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa sem alteração de pH, com voltagem aplicada de $2,0 \text{ V}$, eletrólito $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e lâmpada UVB de 36 W

Fonte: do autor.

A Figura 22 mostra que há uma melhora de quase 30% com o aumento da área geométrica do contra eletrodo. Os resultados comprovam a maior eficácia do contra eletrodo com maior área geométrica que foi escolhido para as medidas seguintes. A baixa eficiência quando do uso de um cátodo de menor área superficial ocorre em razão da limitação do fluxo de elétrons provenientes do fotoânodo. Como já abordado, os elétrons fotogerados, além dos elétrons resultantes da oxidação de água e moléculas orgânicas, são direcionados ao cátodo do reator fotoeletroquímico. Se o cátodo não possui área superficial suficientemente grande, os elétrons não são consumidos pelas reações de redução. Deste modo todas as medidas posteriores foram realizadas usando

contra eletrodo de tiras, área geométrica de 300 cm², representado na Figura 23. O estudo realizado por Bessegato *et al.*⁶⁶ utilizou contra eletrodo de grafite e obteve mais de 90% de descoloração do corante AA1 provavelmente devido à grande área superficial do eletrodo.



Figura 23 – Contra eletrodo de DSA com área superficial de 300 cm²
Fonte: do autor.

4.2 Reator otimizado com sistema fotoeletrocatalítico acoplado à ozonização

Após o estudo das diferentes variáveis que influenciam na eficiência do reator para a oxidação fotoeletrocatalítica usando os compostos modelos utilizados (corantes AA 1 e AM) chegou-se à seguinte configuração otimizada da Tabela 2 e representada na Figura 24.

Tabela 2 – Configuração otimizada do reator

Parâmetro	Configuração
Borbulhador	Vidro Sinterizado
Lâmpada	UVB 36 W
Fotoânodo	Eletrodo Tubular de NNTiO ₂ com furos com área geométrica de 640 cm ²
Contra eletrodo	Eletrodo de DSA [®] com área geométrica de 300 cm ²

Fonte: do autor.

A seguir, o sistema foi aplicado na degradação da 3-BF, ureia e inativação de *Candida parapsilosis* em meio aquoso e água de piscina.



Figura 24 – Fotografia do reator fotoeletroquímico anular de bolhas em operação
Fonte: do autor.

4.3 Degradação da 3-benzofenona com reator fotoeletrocatalítico com e sem ozonização

A Figura 25 mostra os espectros obtidos de UV/VIS para solução de 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona em meio aquoso.

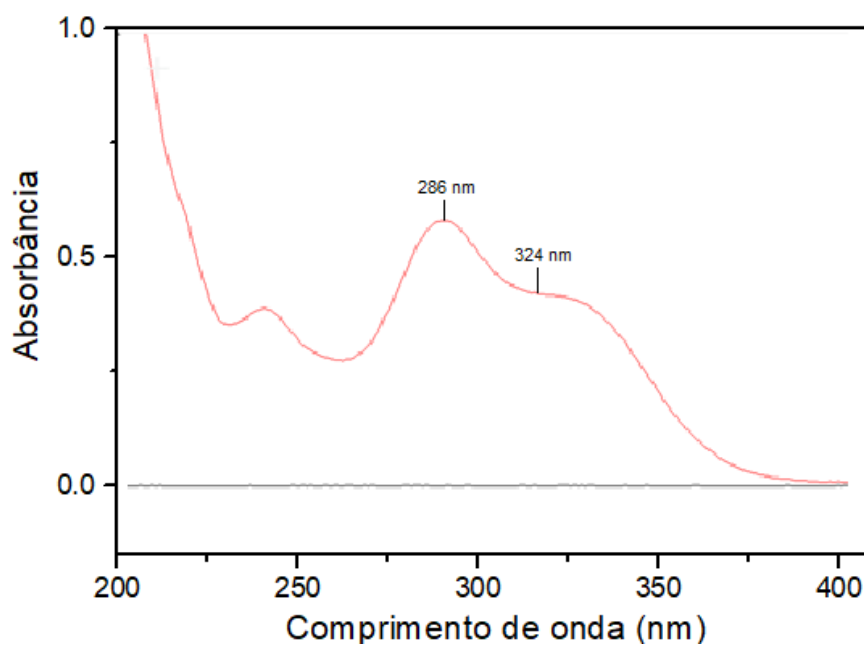


Figura 25 – Espectro de absorvância da 3-benzofenona (10,0 mg L⁻¹) em meio aquoso
Fonte: do autor.

A 3-benzofenona é uma cetona aromática que apresenta uma ressonância por deslocalização eletrônica na estrutura da 3-benzofenona devido à presença de um grupo elétron doador tanto na posição *orto* como na posição *para*, conforme representado na Figura 26. Devido a estes efeitos são obtidos espectros com máximo de absorbância em dois comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 286 nm na região UVB atribuído a absorção de radiação $n \rightarrow \pi^*$ na carbonila do grupo cetona e em 324 nm na região UVA devido a absorção da radiação $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla do carbono aromático^{5,78}.

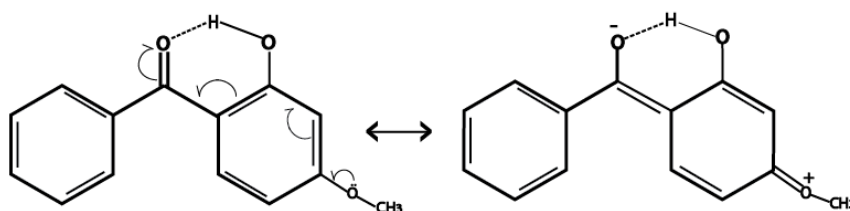


Figura 26 – Representação da ressonância por deslocalização eletrônica da 3-benzofenona
Fonte: do autor.

A Figura 27 mostra uma curva analítica obtida para soluções de 3-benzofenona entre concentração de $4,38 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\lambda = 286 \text{ nm}$. Uma relação linear foi obtida entre absorbância e concentração em todo o intervalo de acordo com a seguinte equação: $A = 5,05 \cdot 10^{-3} + 12,79 \cdot [3\text{-benzofenona}]$, com $R^2 = 0,9980$.

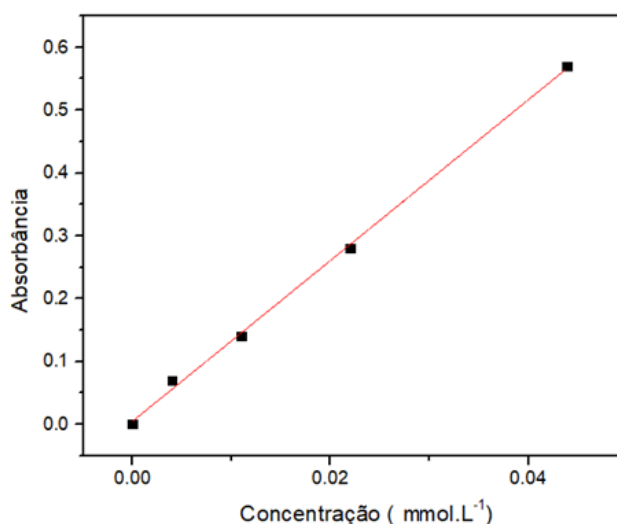


Figura 27 – Curva analítica para a 3-benzofenona nas concentrações de $4,38 \times 10^{-6}$, $2,19 \times 10^{-5}$, $1,09 \times 10^{-5}$, e $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda = 286 \text{ nm}$
Fonte: do autor.

A curva analítica foi usada para monitorar a variação de concentração da 3-benzofenona durante os tratamentos feitos por FEC, ozonização (O_3) e FEC acoplada à ozonização (FEC+ O_3).

Testes preliminares para oxidação foram realizados usando o sistema fotoeletrocatalítico com solução aquosa de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona com concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio utilizando eletrodo tubular de NTTiO_2 e contra eletrodo de DSA[®] de fitas tangenciais. O sistema foi irradiado com uma lâmpada UVB de 36 W e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio para fotoeletrocatalise e vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio para experimentos com fotoeletrocatalise e ozonização simultâneos.

As Figuras 28 e 29 mostram os espectros de UV/VIS obtidos durante 60 min de FEC utilizando-se $E = 2,0 \text{ V}$ e irradiação de UV e FEC+ O_3 com vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os espectros de decaimento nos valores de absorbância para os 2 reatores são comparados na Figura 30. A análise do desempenho dos sistemas mostra que a degradação na fotoeletrocatalise mais ozônio é muito mais rápido atingindo 90% de degradação após 15 min de tratamento. Enquanto a fotoeletrocatalise atinge 70% em 60 min de tratamento.

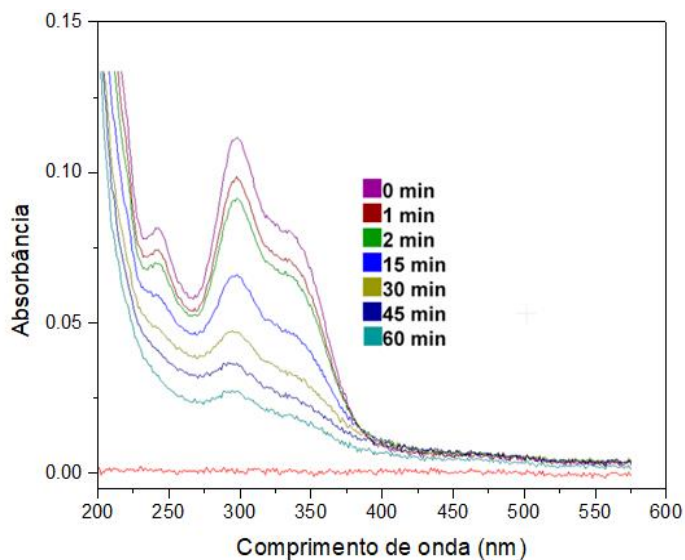


Figura 28 – Espectro de absorção no UV-VIS monitorado em $\lambda = 286 \text{ nm}$, para a degradação de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benfozenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por FEC para os tempos de 0 min, 1min, 2min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min. Voltagem aplicada de 2,0 V irradiação por lâmpada UVB de 36 W e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio

Fonte: do autor.

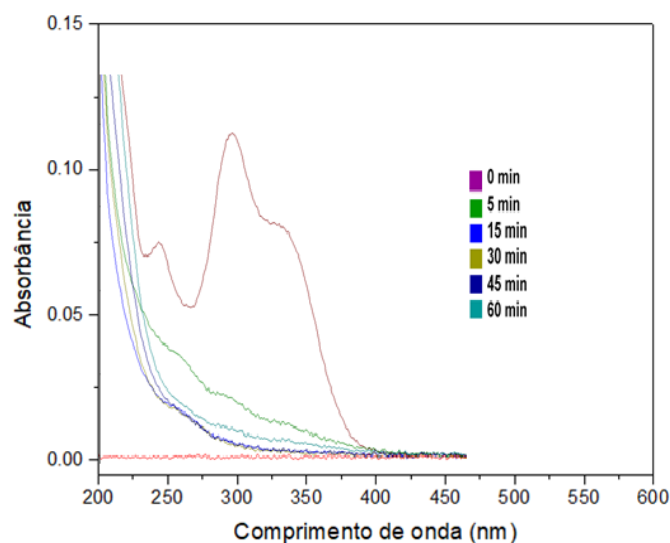


Figura 29 – Espectro de absorção no UV-VIS monitorado em $\lambda = 286 \text{ nm}$ para a degradação de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio utilizando FEC+ O_3 para os tempos de 0 min, 5 min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min. Voltagem aplicada de 2,0 V, irradiação por lâmpada UVB de 36 W e vazão $1,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de oxigênio e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio
Fonte: do autor.

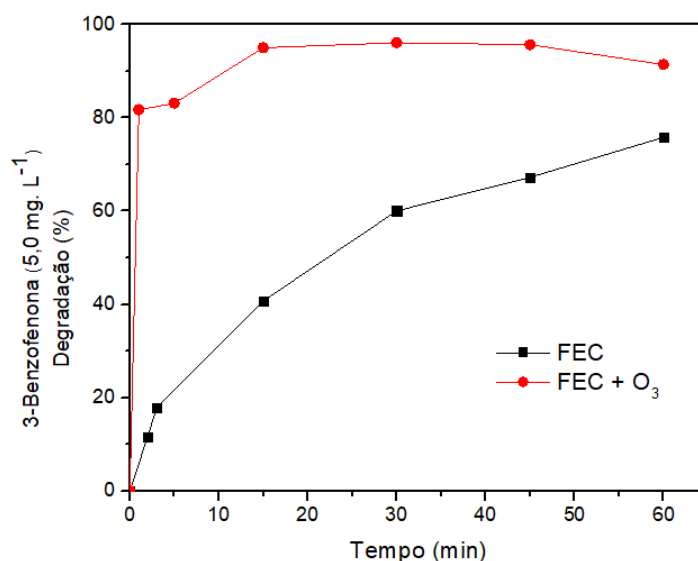


Figura 30 – Degradação de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio por FEC e FEC+ O_3 . Voltagem aplicada de 2,0 V, irradiação por lâmpada UVB de 36 W e vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio para a fotoeletrocatalise mais ozonização e $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio para a fotoeletrocatalise. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$
Fonte: do autor.

A partir dos dados obtidos foi possível concluir que a degradação 3-benzofenona usando a técnica FEC+ O_3 pode ser um método eficiente para tratamento de águas contendo 3-benzofenona. Isso pode ser explicado pela

oxidação adicional promovida pelo ozônio, além do efeito sinérgico de maior produção de radicais hidroxila, descrito na seção 1.9.

4.4 Efeito da voltagem aplicada

A aplicação de um potencial externo maior que o potencial de banda plana de um semicondutor do tipo *n*, tal como TiO_2 sob irradiação UV/VIS, pode promover o entortamento de bandas da camada de esgotamento de cargas aumentando a separação das cargas fotogeradas no semicondutor ⁷⁹. A Figura 31 mostra os resultados obtidos para o sistema FEC acoplado à ozonização aplicando voltagens de 1,0, 1,5 e 2,0 V monitorando-se a descoloração e a remoção de carbono orgânico total. A remoção de COT é maior sob voltagem de 2,0 V após 90 min de tratamento, embora sob outras voltagens também tenha havido boa remoção. Nas condições investigadas o potencial de banda plana (E_{fb}) dos NTTiO_2 , na forma cristalina anatase, obtido experimentalmente utilizando-se a teoria de Mott-Schottky tem valor estimado de $-0,02 \text{ V}$ ⁸⁰. Deste modo, sob todas as voltagens aplicadas os valores são superiores ao E_{fb} dos NTTiO_2 não apresentando grande modificação no entortamento das bandas⁷⁹.

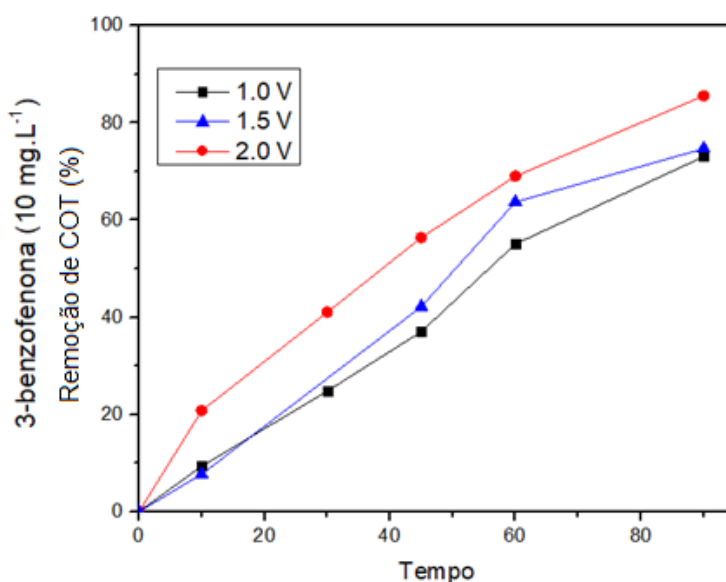


Figura 31 – Comparação de remoção de COT da solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio por fotoeletrocatalise mais ozonização. Irradiação por lâmpada UVB de 36 W, sem correção de pH, vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de oxigênio e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio e com diferentes potenciais aplicados de 1,0 V, 1,5 V e 2,0 V

Fonte: do autor.

4.5 Efeito da vazão de ozônio no tratamento de 3-benzofenona por fotoeletrocatalise acoplada à ozonização

O estudo da vazão de ozônio no sistema é necessário, uma vez que sua concentração poderia aumentar a velocidade de degradação da 3-benzofenona.

O ozônio pode agir diretamente na reação com compostos orgânicos pela ozonólise, clivagem na ligação dupla em alcenos, e também pode ser fonte extra de radicais hidroxilas durante o tratamento acoplado à fotoeletrocatalise (eqs. 1-9).

A Figura 32 mostra a porcentagem de degradação da 3-benzofenona utilizando ozônio nas vazões de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (curva A), $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (curvas B) e $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (curvas C) após os 5 min iniciais de tratamento. A escolha das vazões de ozônio utilizadas foram limitadas às configurações fornecidas pelo próprio equipamento gerador de ozônio.

A análise dos resultados da Figura 32 e os dados da Tabela 3 mostram que o ozônio possui grande capacidade de degradar a 3-benzofenona em pouco tempo de tratamento e maiores vazões de ozônio resultam em maior velocidade de descoloração.

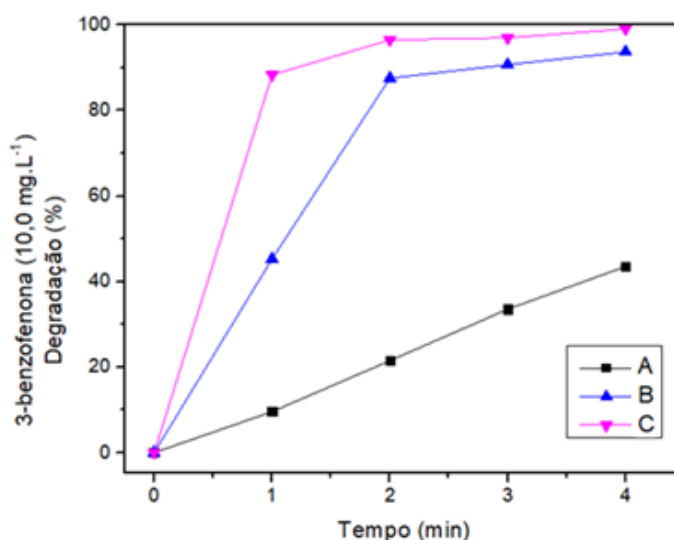


Figura 32 – Efeito da vazão de ozônio na ozonização na degradação de solução de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) O_3 $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) O_3 $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ C) O_3 $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$

Fonte: do autor.

A Figura 33 mostra a combinação de FEC com a ozonização na concentração de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (A), de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (B) e $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ (C), respectivamente. A análise dos resultados da Figura 33 mostrou que para a degradação da 3-benzofenona resultados semelhantes a utilização de ozonização pura e que ocorre um menor efeito positivo da combinação das técnicas quando a concentração do ozônio é alta o suficiente para degradar rapidamente a 3-benzofenona sem necessitar acoplamento da FEC, mas o efeito é acentuado na menor vazão de ozônio, conforme as constantes de velocidade da Tabela 3.

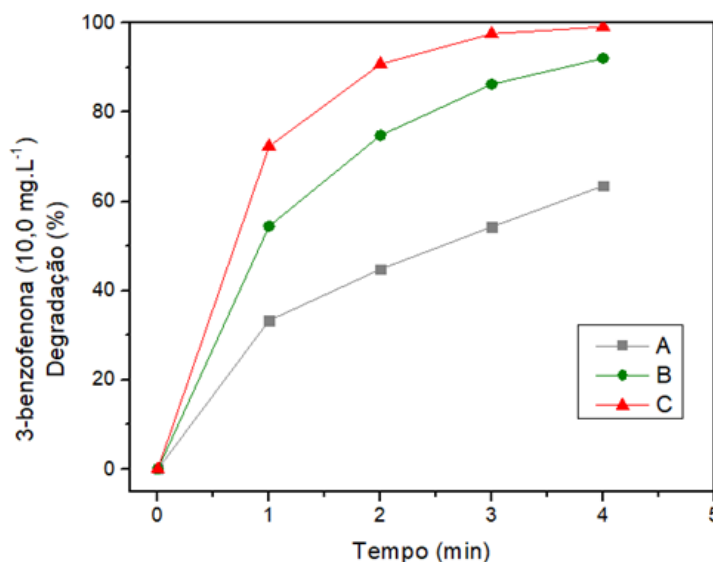


Figura 33 – Efeito da vazão de ozônio no acoplamento de FEC e ozonização na degradação de solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) FEC+O₃ $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) FEC+O₃ $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ C) FEC+ O₃ $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$
Fonte: do autor.

É possível obter a cinética de reação das degradações utilizando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para reações de pseudo-primeira ordem representada a seguir:

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = k \cdot t \quad [11]$$

Onde: A_t = concentração no tempo t ; A_0 concentração no início; k = constante de velocidade; t = tempo.

Tabela 3 - Constantes de velocidade para ozonização e FEC acoplada à ozonização

Configuração	k (min ⁻¹)
O ₃ 1,25 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹	-0.145
O ₃ 3,85 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹	-0.729
O ₃ 6,35 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹	-1.67
FEC+O ₃ 1,25 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹	-0.234
FEC+O ₃ 3,85 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹	-0.625
FEC+ O ₃ 6,35 × 10 ⁻⁴ mol min ⁻¹	-1.19

Fonte: do autor.

Por outro lado, as Figuras 34 e 35 exibem a remoção de COT monitorada para os experimentos realizados nas mesmas condições experimentais no intervalo de 120 min. A ozonização promove alta descoloração, porém baixa mineralização do filtro solar, mesmo com uma aplicação de vazão 5 vezes maior de ozônio representado na Figura 34. Porém, em todas as curvas utilizando fotoeletrocatalise acoplada à ozonização há um maior efeito na remoção de COT da 3-benzofenona. Isto pode ser justificado pela forma de atuação dos dois processos; na ozonização pode ocorrer a formação de intermediários recalcitrantes, pois o mesmo atua na clivagem das ligações duplas C=C podendo gerar ácidos carboxílicos não oxidáveis por ozônio molecular ^{39,40}. No entanto, quando acoplado a FEC a formação de radicais hidroxila atua mais efetivamente em sucessivas oxidações até a mineralização do composto orgânico a CO₂ e H₂O, justificando-se assim o acoplamento das duas técnicas.

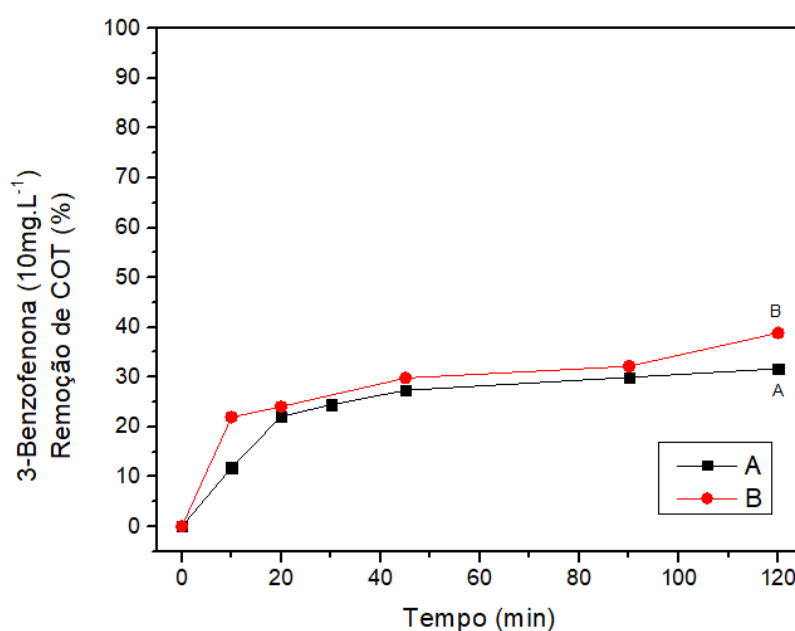


Figura 34 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT na solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) O_3 $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) O_3 $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$
Fonte: do autor.

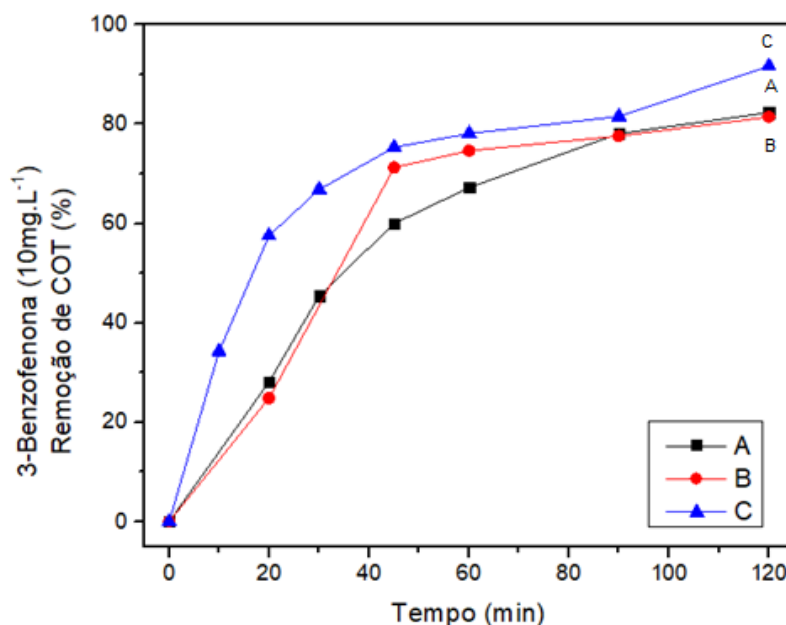


Figura 35 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT na solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. A) FEC+ O_3 $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ B) FEC+ O_3 $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ C) FEC+ O_3 $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$
Fonte: do autor.

4.6 Efeito da concentração inicial de 3-benzofenona

O efeito do tratamento de fotoeletrocatalise acoplado à ozonização no tratamento de soluções mais concentradas de 3-benzofenona foi investigado comparando-se o desempenho do método no tratamento de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona, na fotoeletrocatalise e fotoeletrocatalise acoplada à ozonização. Os resultados são mostrados na Figura 36. Os resultados mostram que a eficiência de degradação da FEC é muito menor frente à FEC+ O_3 . Isto provavelmente ocorre pelo aumento da absorção de irradiação UV pela solução em razão da maior concentração da 3-benzofenona, diminuindo a quantidade de fótons que podem alcançar o fotoânodo de NTTiO_2 . Além disso, é de se esperar que com o aumento da concentração de contaminante, aumenta-se o tempo necessário para sua total degradação. No entanto, quando ambos os processos são combinados, há um efeito sinérgico na formação de radicais hidroxila

aumentando o desempenho da técnica. A degradação de 100% de 3-benzofenona ocorre em apenas 20 min de tratamento por FEC+O₃. A Figura 37 compara os resultados de redução de COT durante 120 min de tratamento de 30,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona por fotoeletrocatalise (curva A) e por fotoeletrocatalise acoplada à ozonização (curva B). Esse efeito sinérgico foi discutido na seção 1.9. O ozônio pode ser reduzido pelo elétron fotogerado no TiO₂, formando um radical ozonídeo (O₃^{-•}) que se decompõe gerando um radical hidroxila. Assim, há não somente um efeito somatório da oxidação pelo ozônio e radicais hidroxila produzidos no TiO₂, mas um aumento sinérgico na produção de radicais [•]OH, melhorando significativamente a eficiência de degradação da 3-BF.

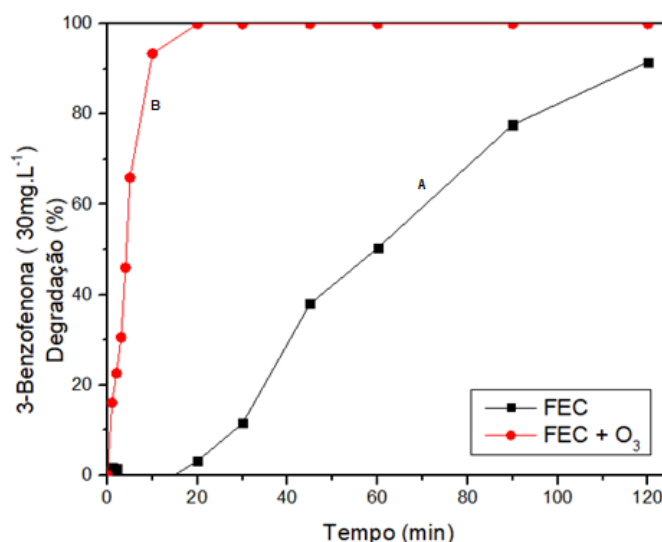


Figura 36 – Percentagem de degradação de solução de 30,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH utilizando as técnicas de (A) fotoeletrocatalise com vazão de 1.0L.min⁻¹ de O₂ e (B) fotoeletrocatalise mais ozonização de vazão de 3,85 × 10⁻⁴ mol min⁻¹ de O₃. Monitorado por UV-VIS em λ = 286 nm

Fonte: do autor.

Os resultados obtidos na Figura 37 mostram que a porcentagem de mineralização é 20% maior quando se compara a técnica de fotoeletrocatalise acoplada à ozonização frente à fotoeletrocatalise, obtendo-se 100% de remoção de COT após 120 min de tratamento. Esses dados corroboram com os resultados obtidos na Figura 36, devido à colaboração sinérgica dos dois processos combinados.

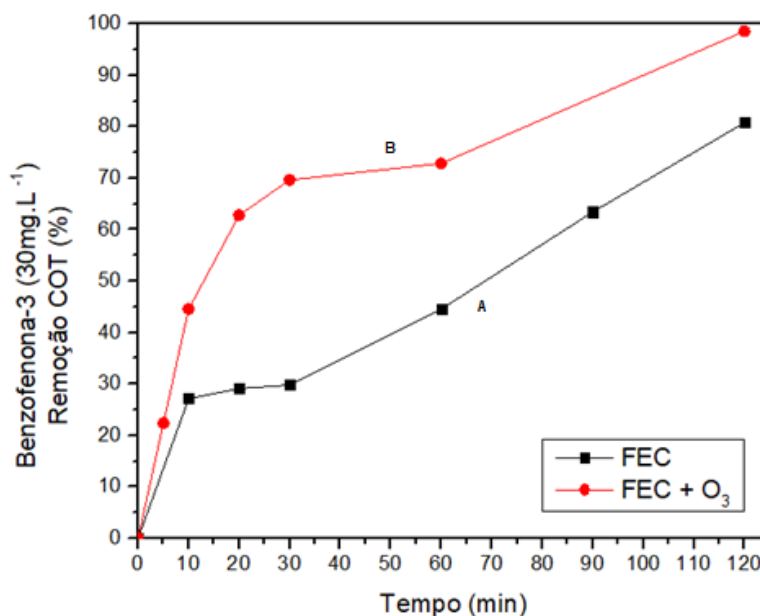


Figura 37 – Percentagem de remoção de COT de solução de 30,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH utilizando as técnicas de (A) fotoeletrocatalise com vazão de 1.0 L.min⁻¹ de O₂ e (B) fotoeletrocatalise mais ozonização de vazão de 3,85 × 10⁻⁴ mol min⁻¹ de O₃

Fonte: do autor.

Com os dados obtidos por UV-VIS da degradação da 3-benzofenona (Figura 36) foi possível determinar a constante de velocidade de degradação utilizando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para reações de pseudo-primeira ordem.

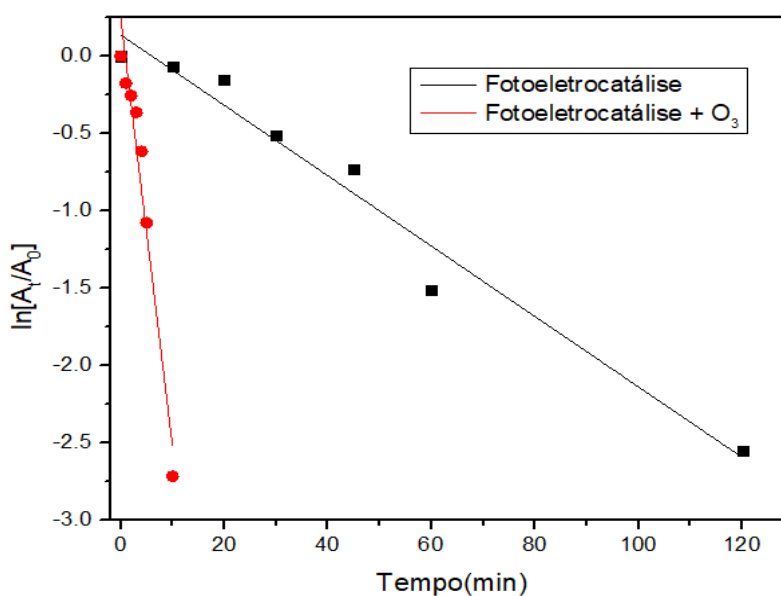


Figura 38 - Gráfico de obtenção da constante de velocidade de degradação da 3-benzofenona utilizando a razão dos logaritmos naturais da absorbância no tempo t e no tempo 0.

Fonte: do autor.

A equação da reta obtida entre a razão do logarítmica e o tempo possui um coeficiente angular equivalente a constante de velocidade de degradação da 3-benzofenona, mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Constantes de velocidade de degradação da 3-benzofenona para a fotoeletrocatalise e fotoeletrocatalise mais ozonização.

Sistema	k (min ⁻¹)
FEC	0,023
FEC+O ₃	0,277

Fonte: do autor.

Para a FEC+O₃, a constante de velocidade de degradação do filtro solar em concentração de 30,0 mg L⁻¹ foi 10 vezes maior que a constante para a degradação usando somente FEC, evidenciando a diferença de velocidade de degradação da 3-benzofenona em presença do ozônio. Enquanto para a degradação da 3-benzofenona com fotocatalise com reagente de Fenton⁵⁵ apresentou k = 0,129 min⁻¹ e para a ozonização⁸¹ com utilização de vazão de ozônio de 151,0 µmol L⁻¹ apresentou k = 0,117 min⁻¹. Comparando-se o resultado apresentado na fotoeletrocatalise acoplada à ozonização com outras técnicas podemos observar uma rápida velocidade de degradação.

4.7 Degradação de ureia na presença de 3-benzofenona por FEC+O₃

A ocorrência de ureia em amostras reais de água de piscina é constante e pode ser um interferente na degradação do filtro solar. A ureia presente em águas de piscina deriva principalmente como produto de excreção humana através da transpiração (1,17 g L⁻¹) e da urina (16,68 g L⁻¹)⁸² de maneira que a concentração em águas de piscinas comumente encontra-se na faixa entre 0,5 a 4,0 mg L⁻¹²⁶.

Para quantificar analiticamente a ureia foi utilizada a técnica de espectrofotometria (UV-VIS) usando uma reação colorimétrica mostrada na

parte experimental. A Figura 39 mostra a curva analítica obtida para soluções de ureia e concentração de $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Uma relação linear foi obtida segundo a equação: $A = -1,83 \times 10^{-4} + 136,87 \cdot [\text{ureia}]$, $R^2 = 0,9969$.

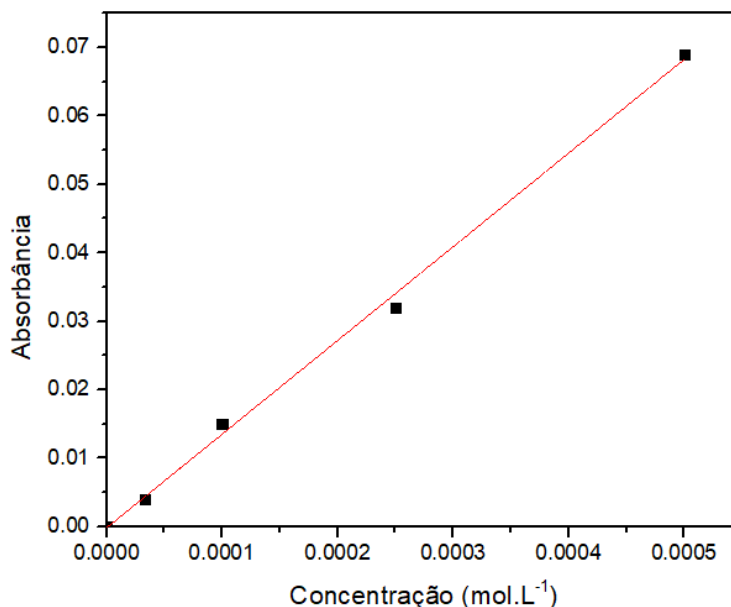


Figura 39 - Curva analítica para a ureia nas concentrações de $3,33 \times 10^{-5}$ a $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: do autor.

A seguir foram realizadas as medidas de fotoeletrocatalise acoplada à ozonização para o tratamento de solução de 10,0 e 20,0 mg L^{-1} de ureia com 10,0 mg L^{-1} de 3-benzofenona em sulfato de sódio 0,01 mol L^{-1} , sem correção de pH, aplicando 2,0 V e irradiação UV. A fotoeletrocatalise acoplada à ozonização foi realizada usando o fotoânodo de NTTiO_2 . A aplicação do método fotoeletrocatalítico acoplado à ozonização na oxidação de ureia 10,0 e 20,0 mg L^{-1} na presença de 10,0 mg L^{-1} de 3-benzofenona alcançou remoção de 72% e 50%, respectivamente, após 120 min de tratamento. Comparando-se com a aplicação da cloração da ureia que após 24 h de tratamento reduz a quantidade de nitrogênio inicial do sistema em 30,1%⁸³ a aplicação da fotoeletrocatalise com ozonização apresentou resultados superiores em menor tempo de tratamento.

Pela análise da Figura 40 observa-se total degradação da 3-benzofenona após 20 min de tratamento por fotoeletrocatalise combinado com ozonização, independente da concentração adicionada de ureia, mostrando que o processo

é eficiente na presença de ureia em solução e evidenciando que a técnica pode ser empregada sem prejuízo de desempenho.

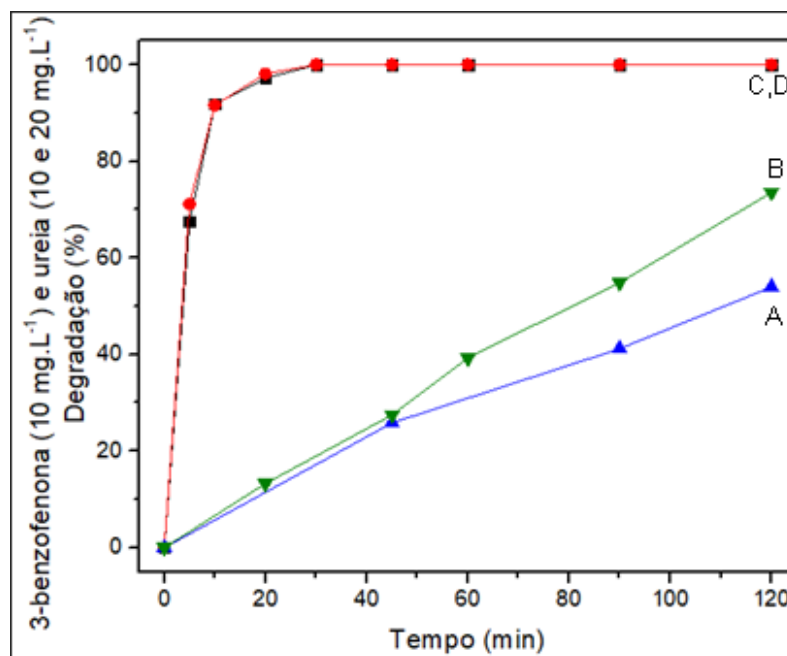


Figura 40 – Percentagem de degradação de solução 20,0 mg L⁻¹ de ureia A) 10,0 mg L⁻¹ de ureia B) 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona em presença de 20,0 mg L⁻¹ de ureia C) e 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona em presença de 10,0 mg L⁻¹. As soluções foram feitas em 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V

Fonte: do autor.

A porcentagem de redução de COT da mistura de ureia e 3-benzofenona é mostrado na Figura 41. Os resultados indicam que é possível observar que ocorreu mais de 90% da mineralização da solução contendo 3-benzofenona na presença de ureia com concentração de 10,0 mg L⁻¹ contra aproximadamente 80% de remoção de COT de solução contendo 20,0 mg L⁻¹ de ureia. Apesar da ureia ter apresentado degradações de 72% e 50% após 120 min a remoção de COT apresentou alta eficiência devido ao fato que a massa de carbono na ureia representar apenas 20% da massa total de ureia, ou seja, a maior contribuição de remoção de COT está relacionado principalmente a degradação e remoção da 3-benzofenona da solução.

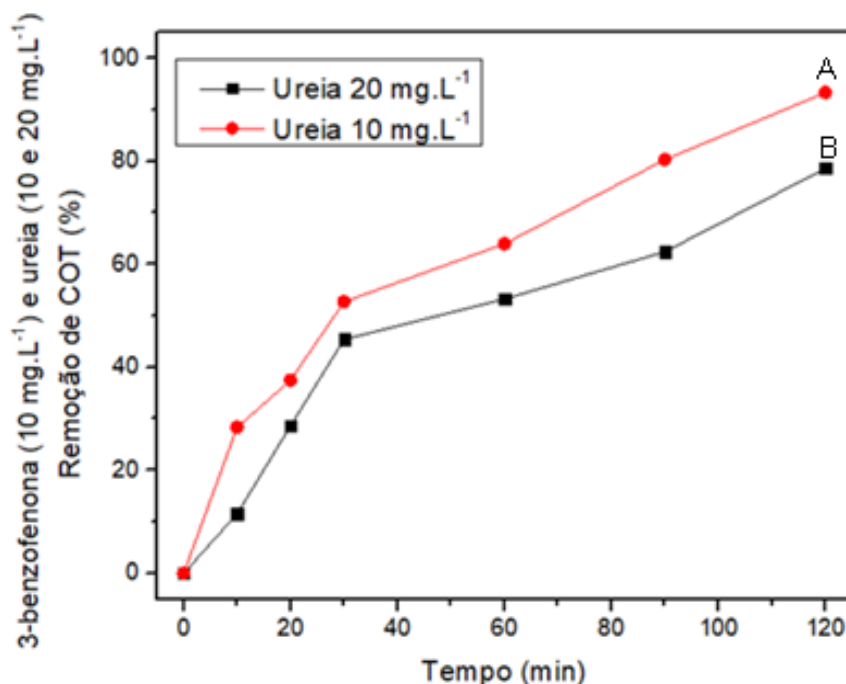


Figura 41 – Percentagem de remoção de COT de solução de 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona com adição de 10,0 mg L⁻¹ de ureia A) e 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona com adição de 20,0 mg L⁻¹ de ureia B) em 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V

Fonte: do autor.

4.8 Desinfecção de águas contaminadas por *Candida parapsilosis* por fotoeletrocatalise mais ozonização

Um dos fatores impactantes na qualidade das águas de piscina é o risco gerado pela presença de micro-organismos patógenos como certas espécies de fungo que podem acarretar micoses de grau leve como o pé de atleta a situações mais ameaçadoras a saúde como a aspergilose e a candidíase²⁸. O gênero *Candida* é um dos fungos mais incidentes em ambientes onde piscinas estão alocadas sendo que a *Candida parapsilosis* pode estar presente na maioria das piscinas⁶⁹.

Deste modo investigou-se a seguir o poder de desinfecção do método FEC mais ozonização testando-se $1,0 \times 10^6$ UFC mL⁻¹ de *Candida parapsilosis* em 1,0 L de solução 0,01 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ contendo 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona. A fotoeletrocatalise foi conduzida com eletrodos de NTTiO₂ como

fotoânodo e irradiação UV, com aplicação de 2,0 V e $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio.

Os resultados obtidos da contagem microbiana são mostrados na Figura 42 A. Os resultados mostraram total inativação após 45 min de tratamento segundo cinética de pseudo-primeira ordem e constante de velocidade de $k = -0,0174 \text{ min}^{-1}$. Foi estudado também o efeito do eletrólito e da 3-benzofenona para o micro-organismo sem aplicação de tratamento e pela análise da Figura 42 B é observa-se que não ocorre inativação da *Candida parapsilosis* na presença dessas substâncias.

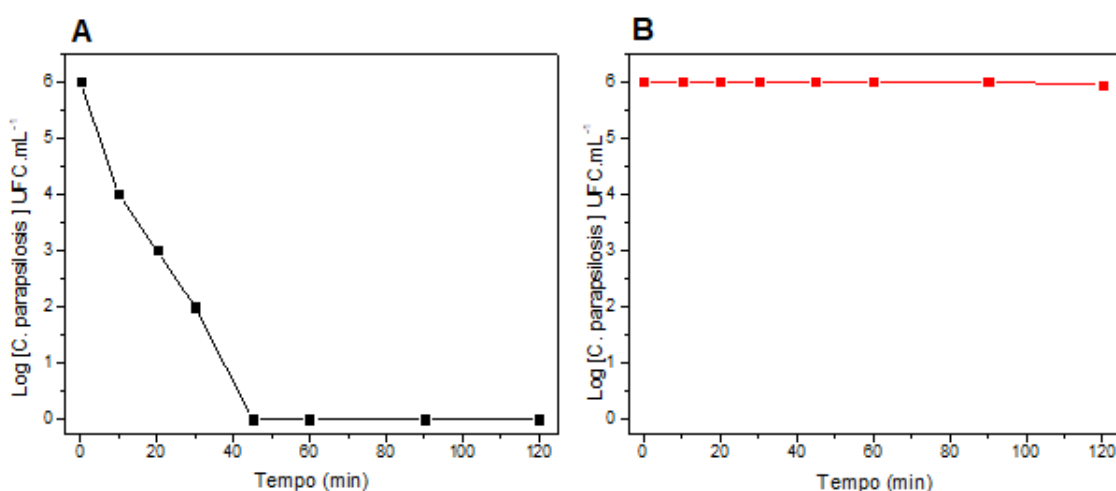


Figura 42 – A) Contagem microbiana de *C. parapsilosis* em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V

Fonte: do autor. B) Contagem microbiana de *C. parapsilosis* em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio com $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona.

Em adição, foi monitorada a redução do carbono orgânico total durante 120 min de tratamento. Observa-se na Figura 43 que ocorre 93% de mineralização da solução, resultado semelhante ao tratamento fotoeletrocatalítico observado por Pires et al.⁸⁴ em biofilmes de *Candida parapsilosis* durante 120 min teve percentual de remoção entre 54 a 98%. Estes resultados indicam que o método pode ser uma excelente alternativa para remoção de compostos orgânicos da água bem como da sua desinfecção.

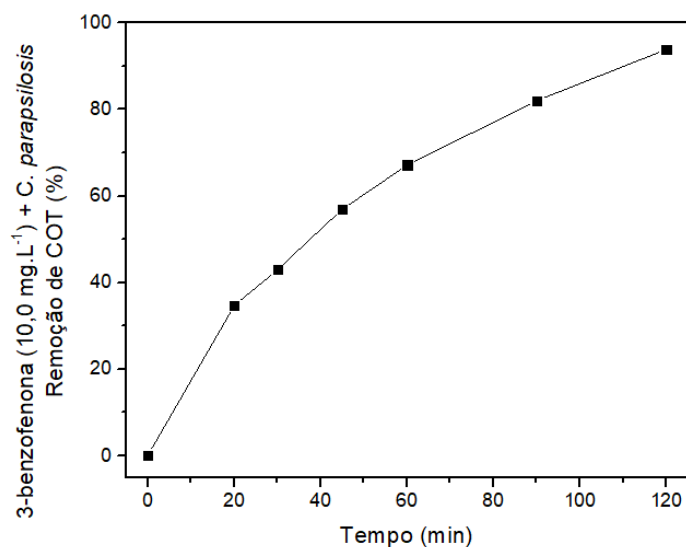


Figura 43 – Percentagem de remoção de COT de solução de 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona com adição de 1,0x10⁶ UFC mL⁻¹ do fungo *Candida parapsilosis* em solução 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de 1,25 × 10⁻⁴ mol min⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V

Fonte: do autor.

4.9 Aplicação do método em água de piscina

O reator fotoeletrocatalítico acoplado à ozonização desenvolvido e testado em eletrólito de Na₂SO₄ foi utilizado na degradação de amostras reais de águas de piscinas coletadas em uma escola de natação na cidade de Ibaté-SP. As amostras de água foram coletadas na superfície da piscina após pré tratamento com ozônio.

As modificações do espectro de absorção no UV-Vis da água de piscina fortificada com 3-benzofenona está mostrado na Figura 44, antes e após tratamento fotoeletrocatalítico mais ozonização. A figura mostra que todas as bandas de absorção em $\lambda = 324$ nm e $\lambda = 286$ nm são suprimidas após o tratamento, indicando que o processo é eficiente para a remoção do filtro solar na água de piscina sem adição de qualquer eletrólito. A Figura 45 mostra que a degradação de 3-benzofenona na água de piscina atinge 100% após 15 min de tratamento.

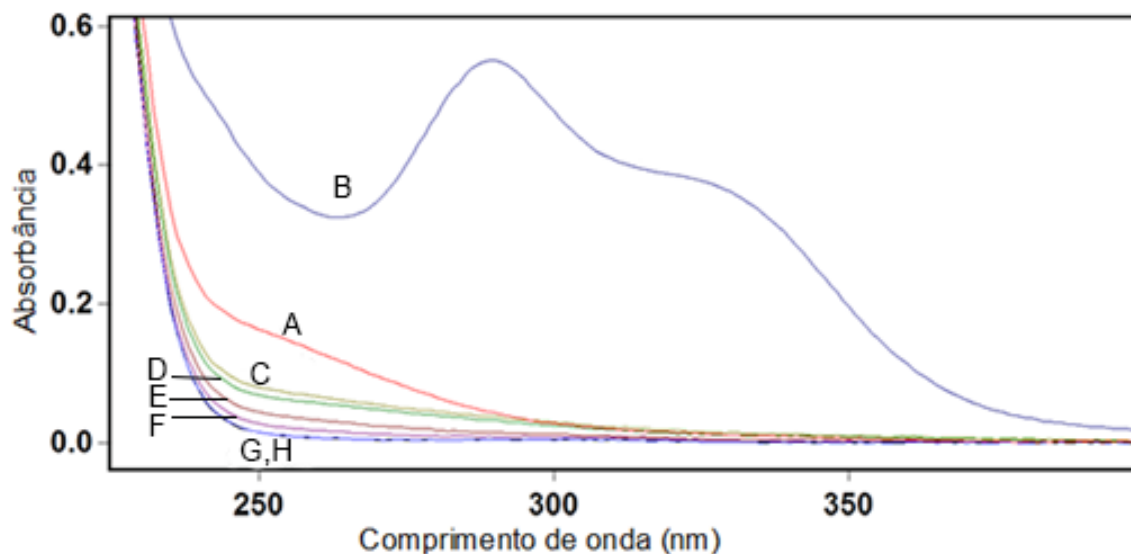


Figura 44 – Espectro no UV-Vis da amostra real de água de piscina sem adição de 3-benzofenona A) e para a degradação de amostra real de água de piscina com fortificação de 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona com tratamento nos tempos 0 B), 15 min C), 30 min D), 45 min E), 60 min F), 90 G) e 120 min H)

Fonte: do autor.

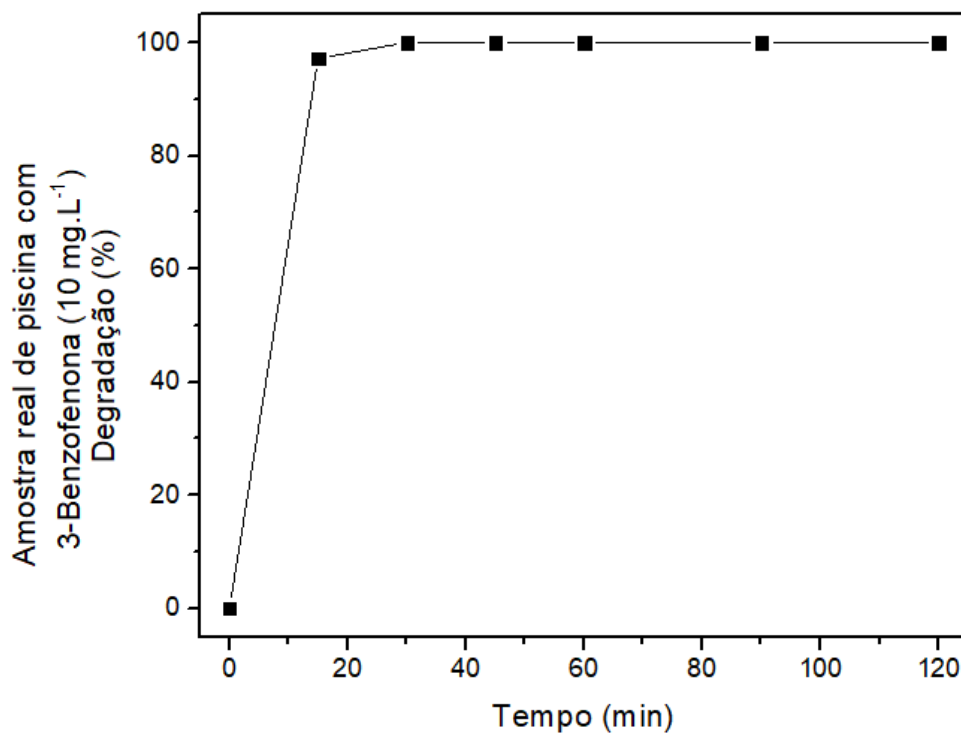


Figura 45 – Percentagem de degradação de solução de amostra real de piscina, monitorado por espectrofotometria UV-VIS, com fortificação de 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V. Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286$ nm

Fonte: do autor.

Além das medidas de espectrofotometria no UV-VIS foi feito também a análise cromatográfica da degradação da água de piscina com 3-benzofenona utilizando cromatografia líquida de alta eficiência acoplado à espectrometria de massas (LC/MS-MS).

Os resultados apresentados na Figura 46 mostram os cromatogramas obtidos com detecção de espectroscopia de massas para a degradação da 3-benzofenona antes (A) e após 15 (B), 30 (C) e 45 min (D) de tratamento utilizando as melhores condições definidas para fotoeletrocatalise mais ozonização. O composto foi monitorado no tempo de retenção (t_R) de 5,67 min e na transição de massa do íon precursor de 3-benzofenona igual a 229 m/z ($[M + H]^+$) para o íon fragmento igual a 151 m/z ($[M-C_6H_5]^+$)⁸⁵. A Figura 47 representa o espectro de massas no modo “full scan” para o tempo $t = 0$ min.

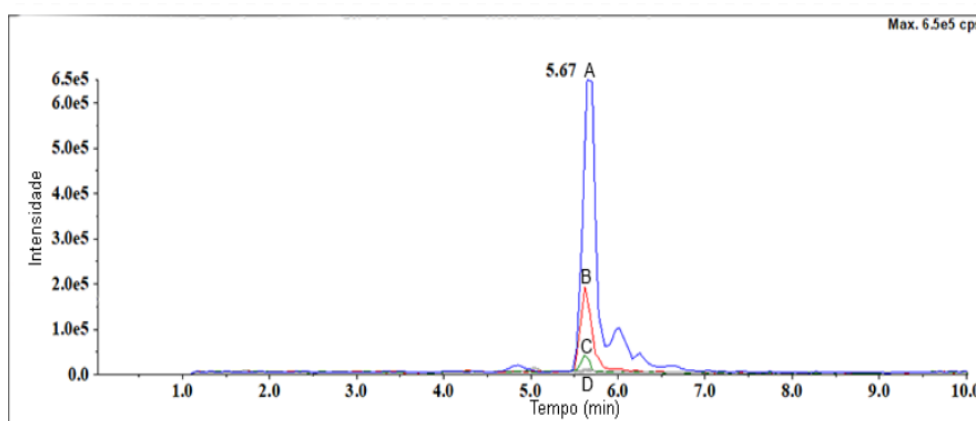


Figura 46 – Cromatograma de monitoramento de reação selecionada do decaimento da 3-benzofenona nos tempos $t = 0$ min (A), 15 min (B), 30 min (C), 45 min (D)

Fonte: do autor.

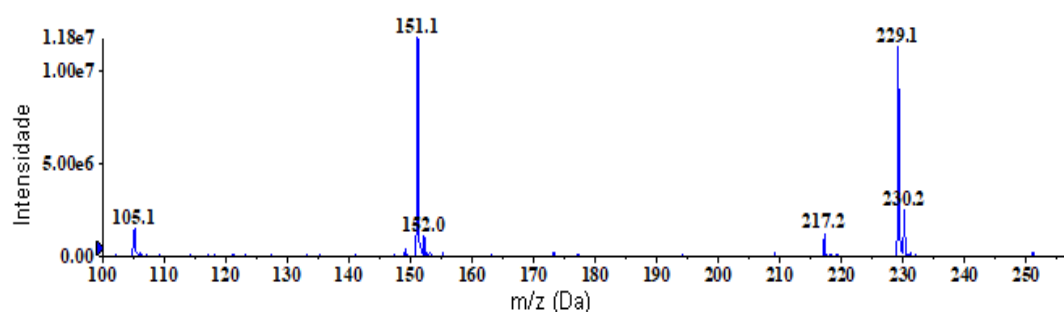


Figura 47 – Espectro de massas da 3-benzofenona em água de piscina com o íon precursor 229 m/z e o íon fragmento 151 m/z

Fonte: do autor.

Os resultados representados na Figura 48 mostram que 3-benzofenona é completamente removida da solução após 30 min de tratamento e não se observa nenhum outro subproduto que foi possível ser detectado com a utilização da CLAE acoplada ao espectrômetro de massas no espectro “full scan” da solução após tratamento.

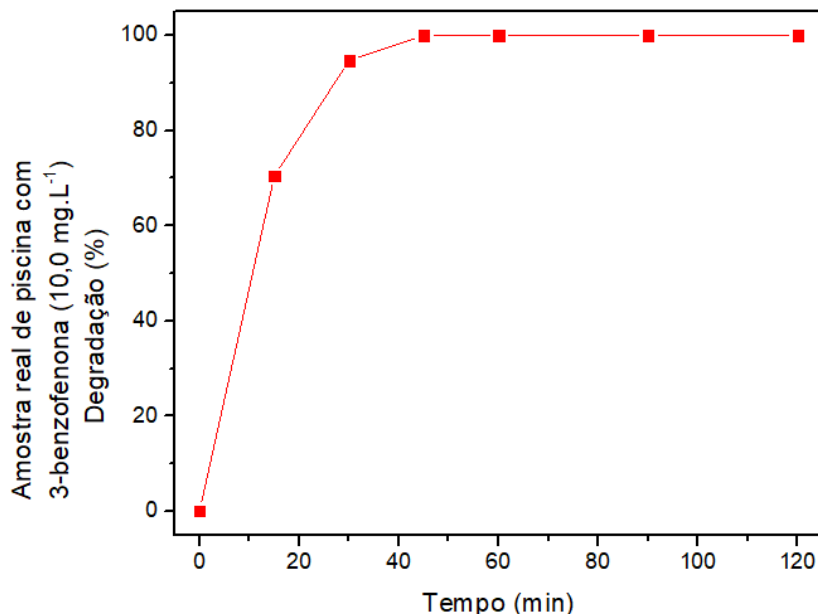


Figura 48 – Percentagem de degradação de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona fortificada em água de piscina, monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência acoplado à espectro de massas, durante tratamento por FEC+O₃. Condições: irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH, vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V
Fonte: do autor.

A determinação de COT foi utilizada para a determinação da quantidade de carbono presente na água de piscina que apresentou $16,45 \text{ mg C L}^{-1}$ de carbono total e $9,62 \text{ mg C L}^{-1}$ de carbono inorgânico resultando em $6,9 \text{ mg C L}^{-1}$ de carbono orgânico total. Para a água fortificada com $10,0 \text{ mg}$ de 3-benzofenona apresentou $9,895 \text{ mg C L}^{-1}$ de carbono inorgânico, $24,28 \text{ mg C L}^{-1}$ de carbono total e $14,38 \text{ mg C L}^{-1}$ de carbono orgânico total.

Nota-se que houve 30% de mineralização após 30 min de tratamento da amostra e aproximadamente 95% de remoção da BF-3 neste mesmo tempo. Apesar disso, a análise dessa amostra por CLAE-MS/MS não foi capaz de identificar nenhum produto de degradação. Isso se deve ao fato de que moléculas de peso molecular muito baixo podem estar sendo gerados, os quais

são dificilmente detectáveis por essa técnica. Além disso, há a possibilidade que tal condição cromatográfica não seja adequada para a detecção de outros compostos.

Após a degradação, observa-se que mais de 90% do carbono orgânico dissolvido na água foi mineralizado a CO_2 e H_2O , mostrando a eficiência da $\text{FEC} + \text{O}_3$ na remoção da 3-benzofenona que foi adicionada à água de piscina, bem como os compostos orgânicos que já estavam presentes na água no momento da coleta.

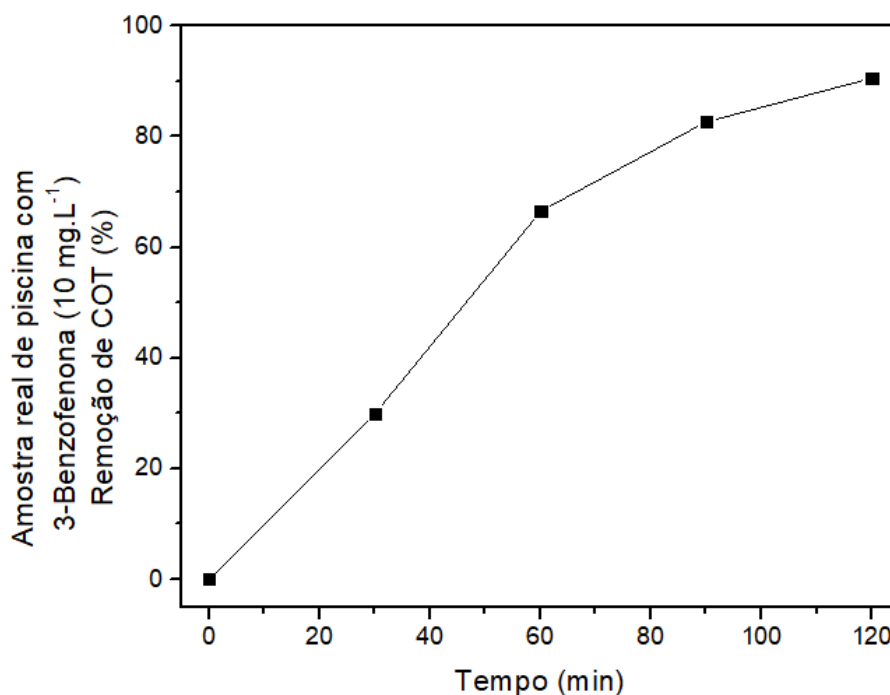


Figura 49 – Percentagem de remoção de COT de amostra real de piscina com fortificação de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W e sem correção de pH. Utilizando fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de ozônio e voltagem aplicada de 2,0 V

Fonte: do autor.

4.10 Comparação da eficiência entre as técnicas de fotólise, fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e fotoeletrocatalise mais ozonização

A Figura 50 compara o desempenho da fotólise, fotocatalise, fotoeletrocatalise, ozonização e fotoeletrocatalise acoplada à ozonização durante 120 min de tratamento de um litro de solução aquosa de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona. Monitorando-se a diminuição das bandas em $\lambda = 286 \text{ nm}$ observa-se que a ozonização é mais eficiente que a fotoeletrocatalise e aproximadamente igual

quando ambas são acopladas. As respectivas constantes de velocidade são apresentadas na Tabela 5. Esses resultados são similares aos obtidos por Bessegato *et. al.* ⁶⁶. O ozônio é muito eficiente em atacar certas ligações das moléculas, como ligações duplas. Isso causa uma rápida degradação do composto original, mas origina novos compostos que não podem ser posteriormente degradados, reiterando a importância da combinação com a fotoeletrocatalise para produção de agentes oxidantes mais poderosos, os radicais $\cdot\text{OH}$. Isso fica claro na Figura 51.

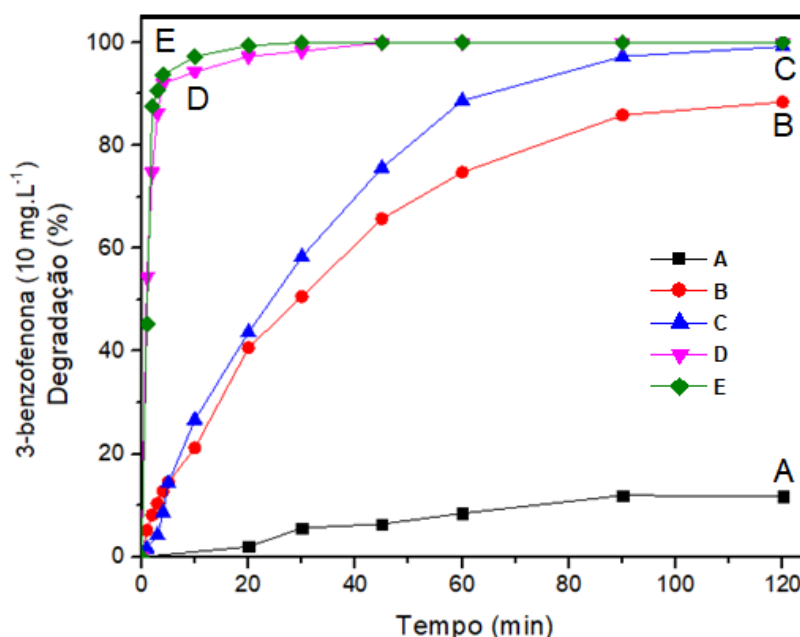


Figura 50 – Comparação entre diferentes técnicas na degradação de solução de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-benzofenona em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W, exceto ozonização pura, sem correção de pH. Fotólise (A), fotocatalise com eletrodo de de nanotubos de TiO_2 (B), fotoeletrocatalise com eletrodo de nanotubos de TiO_2 (C), fotoeletrocatalise mais ozonização com vazão de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de O_3 (D) e ozonização utilizando vazão de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ de O_3 (E). Monitorado por UV-VIS em $\lambda = 286 \text{ nm}$
Fonte: do autor.

Tabela 5 – Constantes de velocidade para as diferentes técnicas utilizadas na degradação de 3-benzofenona

Técnica de degradação	k (min ⁻¹)
Fotólise	-0.001
Fotocatalise	-0.178
FEC	-0.035
O ₃	-0.729
FEC+O ₃	-0.626

Fonte: do autor.

A Figura 51 compara a remoção de COT nas mesmas condições experimentais. Os resultados para a fotoeletrocatalise acoplada à ozonização e a fotoeletrocatalise são muito superiores às outras técnicas quando se analisa a mineralização do carbono orgânico. O tratamento da solução de 3-BF por fotólise e ozonização apresentam valores baixos de remoção de COT. Como já mencionado, a ozonização é muito eficiente para degradação da 3-BF, mas o ataque seletivo à certas ligações geram subprodutos que não podem ser posteriormente degradados, o que já foi relatado por Bessegato et.al⁶⁶. No entanto, a combinação das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização apresentam grande eficiência tanto para degradar o composto alvo quanto para convertê-lo a CO_2 e H_2O , devido ao sinergismo das técnicas⁶⁷.

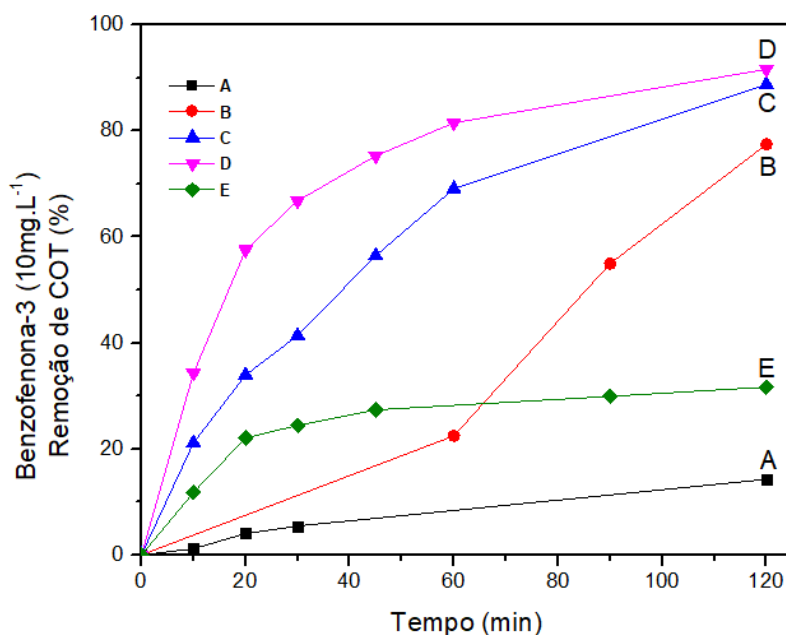


Figura 51 – Comparação entre diferentes técnicas na remoção de COT na solução de 10,0 mg L⁻¹ de 3-benzofenona em 0,01 mol L⁻¹ de sulfato de sódio, com irradiação por lâmpada UVB de 36 W, exceto ozonização pura, sem correção de pH. Fotólise (A), fotocatalise com nanotubos de TiO_2 (B), fotoeletrocatalise com eletrodo de nanotubos de TiO_2 (C), fotoeletrocatalise mais ozonização de vazão de $3,85 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ de O_3 (D) e ozonização utilizando vazão de $3,85 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ de O_3 (E)

Fonte: do autor.

Com a análise dos resultados obtidos observou-se que o tratamento convencional de ozonização apresentou grande capacidade de degradar a 3-benzofenona, mas baixa mineralização, enquanto a fotoeletrocatalise apresentou bom resultado para a mineralização, mas baixa velocidade de

degradação. Com a utilização da FEC+O₃, conclui-se que os resultados obtidos para FEC+O₃ são superiores às demais, dessa forma representa o melhor método para a degradação e mineralização de 3-benzofenona. O acoplamento ainda foi eficiente para a mineralização de matéria orgânica presente em água de piscina real bem como para o tratamento de ureia e para a desinfecção de águas devido a maior formação de radicais hidroxilas no processo

Dessa forma, a combinação das técnicas apresentou grande potencial para ser empregado em águas de piscinas para remoção da matéria orgânica dissolvida na água oriunda de diferentes contaminantes como micro-organismos e compostos orgânicos.

4.11 Cálculo do consumo energético (energia elétrica por ordem)

Os processos de FEC e O₃ são técnicas que consomem energia elétrica, sendo este o fator de maior custo operacional do reator. Bolton *et al.*⁸⁶ fizeram a utilização de figuras de mérito para comparar o consumo de energia elétrica para diferentes processos oxidativos avançados em relação a eficiência na remoção de contaminantes de águas. Dessa forma é possível obter a relação de melhor custo-benefício no tratamento de águas de piscina entre as diferentes técnicas. A figura de mérito utiliza a energia elétrica por ordem (E_{EO} , kW h m⁻³ ordem⁻¹) que é a quantidade de energia elétrica consumida para degradar os contaminantes em dado volume por uma ordem de magnitude. Para um reator em batelada o consumo de energia na degradação da 3-benzofenona utiliza o seguinte cálculo:

$$E_{EO} = \frac{(P \times t \times 1000)}{V \times \log(BF3_i/BF3_f)}$$

P: potência consumida no reator (kW)

t: tempo de tratamento (h)

V: volume tratado (L)

BF3_i: Concentração inicial de 3-benzofenona

BF3_f: Concentração final de 3-benzofenona

O consumo individual por equipamento em funcionamento no reator foi feito medindo-se a corrente e a voltagem real com a utilização de um multímetro.

Obteve-se que a lâmpada consome 36 W h, a fonte de tensão consome 8,7 W h e o ozonizador consome 54,5, W h quando está produzindo $1,25 \times 10^{-4}$ O₃ min⁻¹. O tempo de tratamento utilizado para o cálculo foi de 20 min.

A Tabela 6 apresenta os valores de energia elétrica por ordem para cada sistema utilizado na degradação de 3-benzofenona.

Tabela 6 – Energia elétrica por ordem para a degradação de 3-BF para as técnicas de FC, FEC, O₃ e FEC + O₃ para o tempo de 20 min. A porcentagem de degradação de 3-benzofenona em 20 min e a mineralização após 1 h para cada técnica.

Técnica de degradação	% de degradação (20 min)	% de mineralização (1h)	Energia elétrica por ordem (kW h m ⁻³ ordem ⁻¹)
FC	40,0	22,5	53,5
FEC	44,0	69,1	59,22
O ₃	99,0	29,9	8,1
FEC+O ₃	98,0	81,6	20,89

Fonte: do autor.

É possível observar que a ozonização apresentou o menor valor para E_{EO} para a degradação da 3-benzofenona, contudo para este cálculo é considerado apenas a degradação da 3-benzofenona e não a mineralização a CO₂ e H₂O ao compararmos a energia elétrica por ordem com a mineralização, representado na Figura 52, a ozonização apresenta pouca eficiência, enquanto a FEC+O₃ apresenta grande eficiência e um E_{EO} muito inferior comparado a FC e FEC.

Se a energia elétrica por ordem fosse calculada em relação a quantidade COT inicial e final no lugar das concentrações iniciais e finais de 3-benzofenona a FEC+O₃ apresentaria E_{EO} = 44,6 kW h m⁻³ ordem⁻¹ e a O₃ E_{EO} = 126,0 kW h m⁻³ ordem⁻¹, evidenciando a melhor eficiência da FEC+O₃ para a remoção da matéria orgânica da água.

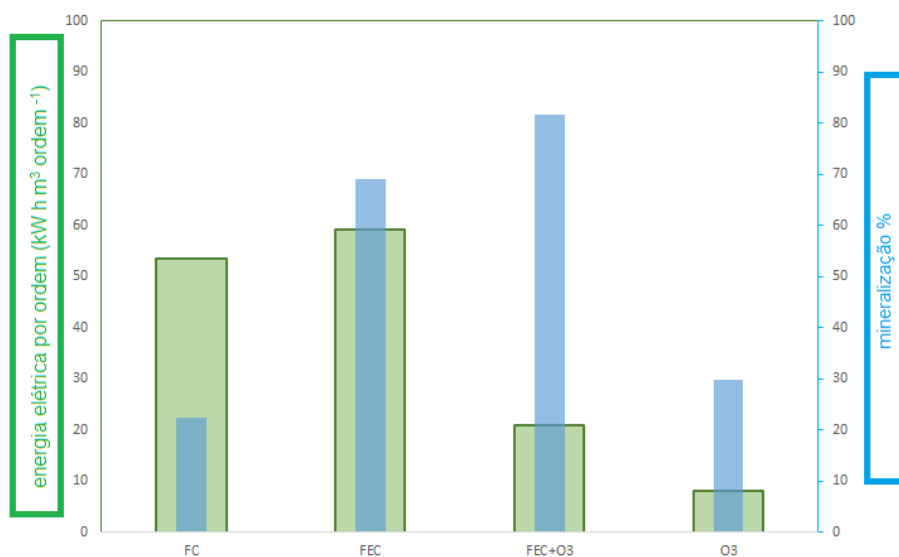


Figura 52 – Figura de mérito para as diferentes técnicas no tratamento para a degradação de 3-BF utilizando a energia elétrica por ordem (kW h m³ ordem⁻¹) para o tempo de 20 min e comparado com a eficiência para a mineralização de cada técnica em 1 h de tratamento.

Desse modo a análise dos resultados obtidos na figura de mérito para a energia elétrica por ordem considerando a capacidade de remoção de COT para as diferentes técnicas sustentam a eficiência e também o bom custo-benefício da FEC+O₃ como tratamento de água de piscina.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O reator desenvolvido apresentou boa eficiência de degradação e mineralização dos compostos, onde a seguinte configuração mostrou-se mais adequada: fotoânodos tubulares de nanotubos de TiO_2 com área geométrica de 640 cm^2 irradiados por uma lâmpada UVB de 36 W e contra eletrodo de DSA[®] de área geométrica de 300 cm^2 acoplados a uma fonte de gás ozônio injetada na parte do fundo do reator por um borbulhador de vidro sinterizado. Este reator mostrou completa remoção de 3-benzofenona em 20 min e remoção de COT superior a 90%. A utilização para a desinfecção de micro-organismos também apresentou bom desempenho inativando $1,0 \times 10^6 \text{ UFC mL}^{-1}$ de *Candida parapsilosis* após 45 min de tratamento e remoção de mais de 90% de COT após 120 min. O método também permitiu até 72% de remoção de ureia em soluções contendo 10 mg L^{-1} de 3-benzofenona após 120 min de tratamento e 100 % do filtro solar. O método também foi aplicado no tratamento de águas coletadas de piscinas e fortificadas com $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-BF, total degradação do composto após 45 min de tratamento com detecção por LC-MS/MS.

Os resultados obtidos indicam que o reator de fotoeletrocatalise mais ozonização poderia ser uma excelente ferramenta para a remoção de compostos orgânicos tais como filtros solares dissolvidos, produtos finais de metabolismo humano como a ureia e micro-organismos presente em água de piscina como a *Candida parapsilosis*.

6 REFERÊNCIAS

1. Purimi, K. S. M. & Wroblevski, F. C. Sun Exposure and Protection among medical Students in Curitiba (Pr). **Revista Brasileira de Educação Médica** **38**, 477–485 (2014).
2. Serpone, N., Dondi, D. & Albini, A. Inorganic and organic UV filters : Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. **360**, 794–802 (2007).
3. Gantz, G. M. & Sumner, W. G. Stable Ultraviolet Light Absorbers. **Textile Research Journal** **27**, 244–251 (1957).
4. Mancebo, S. E., Hu, J. Y. & Wang, S. Q. Sunscreens: A review of health benefits, regulations, and controversies. **Dermatologic Clinics** **32**, 427–438 (2014).
5. Shaath, N. A. Ultraviolet filters. (2010). doi:10.1039/b9pp00174c
6. Wang, S. Q., Stanfield, J. W. & Osterwalder, U. In vitro assessments of UVA protection by popular sunscreens available in the United States. **Journal of the American Academy of Dermatology** **59**, 934–942 (2008).
7. C. Bonda & D. Lott. *Principles and practice of photoprotection*. **Principles and Practice of Photoprotection** (2016). doi:10.1007/978-3-319-29382-0
8. Ramos, S., Homem, V., Alves, A. & Santos, L. A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. **Environment International** **86**, 24–44 (2016).
9. Li, W. *et al.* Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. **Water Research** **41**, 3506–3512 (2007).
10. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. & Guwy, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water research** **43**, 363–80 (2009).
11. Ramos, S., Homem, V., Alves, A. & Santos, L. Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment--A review.

- The Science of the total environment** **526**, 278–311 (2015).
12. Díaz-Cruz, M. S. & Barceló, D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. **TrAC Trends in Analytical Chemistry** **28**, 708–717 (2009).
 13. Kaiser, D. *et al.* Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV filters. **Environmental Pollution** **163**, 84–90 (2012).
 14. Durrer, S., Maerker, K., Schlumpf, M. & Lichtensteiger, W. Estrogen target gene regulation and coactivator expression in rat uterus after developmental exposure to the ultraviolet filter 4-methylbenzylidene camphor. **Endocrinology** **146**, 2130–2139 (2005).
 15. Hampl, R., Kubátová, J. & Stárka, L. Steroids and endocrine disruptors- History, recent state of art and open questions. **The Journal of steroid biochemistry and molecular biology** **155**, 217–23 (2016).
 16. Kunz, P. Y. & Fent, K. Estrogenic activity of UV filter mixtures. **Toxicology and Applied Pharmacology** **217**, 86–99 (2006).
 17. Santos, A. J. M., Miranda, M. S. & Esteves da Silva, J. C. G. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. **Water research** **46**, 3167–76 (2012).
 18. ANVISA. *RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC N° 69, DE 23 DE MARÇO DE 2016.* (2016).
 19. Wang, W. & Kannan, K. Mass loading and emission of benzophenone-3 (BP-3) and its derivatives in wastewater treatment plants in New York State, USA. **Science of the Total Environment** **579**, 1316–1322 (2017).
 20. Downs, C. A. *et al.* Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** **70**, 265–288 (2016).
 21. Molins-Delgado, D. *et al.* Occurrence of organic UV filters and metabolites in lebranche mullet (*Mugil liza*) from Brazil. **Science of the Total Environment** **618**, 451–459 (2018).
 22. Krause, M. *et al.* Presence of benzophenones commonly used as UV filters

- and absorbers in paired maternal and fetal samples. **Environment International** **110**, 51–60 (2018).
23. Krause, M., Andersson, A. M., Skakkebaek, N. E. & Frederiksen, H. Exposure to UV filters during summer and winter in Danish kindergarten children. **Environment International** **99**, 177–184 (2017).
 24. Han, C., Lim, Y. H. & Hong, Y. C. Ten-year trends in urinary concentrations of triclosan and benzophenone-3 in the general U.S. population from 2003 to 2012. **Environmental Pollution** **208**, 803–810 (2016).
 25. Liviak, D., Wagner, E. D., Mitch, W. A. & Altonji, M. J. Genotoxicity of Water Concentrates from Recreational Pools after Various Disinfection Methods. **44**, 3527–3532 (2010).
 26. Laat, J. De, Feng, W., Freyfer, D. A. & Dossier-berne, F. Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. **Water Research** **45**, 1139–1146 (2010).
 27. Briancesco, R., Meloni, P., Semproni, M. & Bonadonna, L. Non-tuberculous mycobacteria, amoebae and bacterial indicators in swimming pool and spa. **Microchemical Journal** **113**, 48–52 (2014).
 28. Ekowati, Y. *et al.* Clinically relevant fungi in water and on surfaces in an indoor swimming pool facility. **International Journal of Hygiene and Environmental Health** **220**, 1152–1160 (2017).
 29. No Title. **NBR 10818** 2 (2016).
 30. Carter, R. A. A. & Joll, C. A. Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review. **Journal of Environmental Sciences** **58**, 19–50 (2017).
 31. Li, J.-H. *et al.* Health effects from swimming training in chlorinated pools and the corresponding metabolic stress pathways. **PloS one** **10**, e0119241 (2015).
 32. Jacobs, J. H., Spaan, S., Meliefste, C., Rooyackers, J. M. & Heederik, D. Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers. **29**, 690–698 (2007).
 33. Bernard, A. *et al.* Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor

- chlorinated swimming pools. 385–395 (2003).
34. Lee, J. *et al.* Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. **International Journal of Hygiene and Environmental Health** **213**, 465–474 (2010).
 35. Fernández-Luna, Á. *et al.* Perceived health problems in swimmers according to the chemical treatment of water in swimming pools. **European Journal of Sport Science** **16**, 256–265 (2016).
 36. Teo, T. L. L., Coleman, H. M. & Khan, S. J. Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control. **Environment international** **76**, 16–31 (2015).
 37. Kotsakis, A. *et al.* Ozone production by corona discharges during a convective event in DISCOVER-AQ Houston. **Atmospheric Environment** **161**, 13–17 (2017).
 38. Nguyen, N. C., Guerra-Garcia, C., Peraire, J. & Martinez-Sanchez, M. Computational study of glow corona discharge in wind: Biased conductor. **Journal of Electrostatics** **89**, 1–12 (2017).
 39. Agustina, T. E., Ang, H. M. & Vareek, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** **6**, 264–273 (2005).
 40. Guo, Y., Lin, Q., Xu, B. & Qi, F. Degradation of benzophenone-3 by the ozonation in aqueous solution: kinetics, intermediates and toxicity. **Environmental Science and Pollution Research** **23**, 7962–7974 (2016).
 41. Li, X., Chen, W., Ma, L., Wang, H. & Fan, J. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst. **Chemosphere** **195**, 336–343 (2018).
 42. Hansen, K. M. S., Spiliotopoulou, A., Cheema, W. A. & Andersen, H. R. Effect of ozonation of swimming pool water on formation of volatile disinfection by-products - A laboratory study. **Chemical Engineering Journal** **289**, 277–285 (2016).
 43. Cheema, W. A., Kaarsholm, K. M. S. & Andersen, H. R. Combined UV

- treatment and ozonation for the removal of by-product precursors in swimming pool water. **Water Research** **110**, 141–149 (2017).
44. Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I. & Rodrigo, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management** **195**, 93–99 (2017).
 45. Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A. & Gumfekar, S. P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification** **109**, 178–189 (2016).
 46. Homem, V. & Santos, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management** **92**, 2304–2347 (2011).
 47. Vione, D., Minella, M., Maurino, V. & Minero, C. Indirect Photochemistry in Sunlit Surface Waters: Photoinduced Production of Reactive Transient Species. 10590–10606 (2014). doi:10.1002/chem.201400413
 48. Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M. & Ledakowicz, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. **Chemical Engineering Journal** **310**, 437–456 (2017).
 49. Rodil, R., Moeder, M. & Altenburger, R. Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water. 1513–1524 (2009). doi:10.1007/s00216-009-3113-1
 50. Mturi, G. J. & Martincigh, B. S. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Photostability of the suncreening agent in solvents of different polarity and proticity. **200**, 410–420 (2008).
 51. Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F. & Zanoni, M. V. B. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis** **6**, 415–441 (2015).
 52. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers** **44**, 8269–8285 (2005).

53. Roy, P., Berger, S. & Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie - International Edition** **50**, 2904–2939 (2011).
54. Byrne, C., Subramanian, G. & Pillai, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering** (2017). doi:10.1016/j.jece.2017.07.080
55. Zúñiga-Benítez, H., Aristizábal-Ciro, C. & Peñuela, G. A. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-and methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** **59**, 380–388 (2016).
56. Zúñiga-Benítez, H., Aristizábal-Ciro, C. & Peñuela, G. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of the endocrine-disrupting chemical Benzophenone-3: Parameters optimization and by-products identification. **Journal of environmental management** **167**, 246–58 (2016).
57. Li, A. J. *et al.* Environmental behavior of 12 UV filters and photocatalytic profile of ethyl-4-aminobenzoate. **Journal of Hazardous Materials** **337**, 115–125 (2017).
58. Bessegato, G. G., Cardoso, J. C. & Zaroni, M. V. B. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. **Catalysis Today** **240**, 100–106 (2014).
59. Cardoso, J. C., Lizier, T. M. & Zaroni, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental** **99**, 96–102 (2010).
60. Brugnera, M. F., Rajeshwar, K., Cardoso, J. C. & Zaroni, M. V. B. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere** **78**, 569–75 (2010).
61. Brugnera, M. F., Miyata, M., Zocolo, G. J., Fujimura Leite, C. Q. & Boldrin Zaroni, M. V. Inactivation and disposal of by-products from *Mycobacterium smegmatis* by photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂-Ag nanotube electrodes. **Electrochimica Acta** **85**, 33–41 (2012).
62. Brugnera, M. F., Miyata, M., Zocolo, G. J., Leite, C. Q. F. & Zaroni, M. V.

- B. A photoelectrocatalytic process that disinfects water contaminated with *Mycobacterium kansasii* and *Mycobacterium avium*. **Water research** **47**, 6596–605 (2013).
63. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy** **32**, 2664–2672 (2007).
 64. Zhang, H., Chen, G. & Bahnemann, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry** **19**, 5089 (2009).
 65. Esbensen, J. L., Cardoso, J. C. & Zanoni, M. V. B. Removal of sunscreen compounds from swimming pool water using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** **214**, 257–263 (2010).
 66. Bessegato, G. G., Cardoso, J. C., da Silva, B. F. & Zanoni, M. V. B. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental** **180**, 161–168 (2016).
 67. Cardoso, J. C., Bessegato, G. G. & Boldrin Zanoni, M. V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water research** **98**, 39–46 (2016).
 68. Souza, B. C. A. *et al.* Antifungal Properties of High Efficient WWO 3 Electrodes Acting under UV-Vis and Visible Light and Chloride Medium. **J. Braz. Chem. Soc.** **28**, 2084–2093 (2017).
 69. Dietz, R. & Seeliger, H. P. R. Occurrence and frequency of facultatively pathogenic yeasts of the genus *Candida* in public swimming pools and connected premises. **Ernst Rodenwaldt Archiv** **4**, 65–76 (1977).
 70. Knorst, M. T., Neubert, R. & Wohlrab, W. Analytical methods for measuring urea in pharmaceutical formulations. **15**, 1627–1632 (1997).
 71. Valente, I. M., Gonçalves, L. M. & Rodrigues, J. A. Another glimpse over the salting-out assisted liquid-liquid extraction in acetonitrile/water mixtures. **Journal of Chromatography A** **1308**, 58–62 (2013).

72. Yan, H., Wang, X., Yao, M. & Yao, X. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. **Progress in Natural Science: Materials International** **23**, 402–407 (2013).
73. Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. & Grimes, C. A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells** **90**, 2011–2075 (2006).
74. Grimes, C. A. & Mor, G. K. *TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications*. (Springer Science & Business Media, 2009).
75. Ghicov, A. & Schmuki, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MOx structures. **Chemical Communications** 2791 (2009). doi:10.1039/b822726h
76. Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P. E. & Lévy, F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics** **75**, 2042–2047 (1994).
77. Zeng, Q. *et al.* A novel in situ preparation method for nanostructured [small alpha]-Fe₂O₃ films from electrodeposited Fe films for efficient photoelectrocatalytic water splitting and the degradation of organic pollutants. **J. Mater. Chem. A** **3**, 4345–4353 (2015).
78. Rouessac, F. & Rouessac, A. *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*. (2007).
79. Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T. & Zanoni, M. V. B. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. in **Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science** 271–319 (InTech, 2014). doi:10.5772/58333
80. Liao, W., Yang, J., Zhou, H., Murugananthan, M. & Zhang, Y. Electrochemically self-doped tio₂ nanotube arrays for efficient visible light photoelectrocatalytic degradation of contaminants. **Electrochimica Acta** **136**, 310–317 (2014).
81. Gago-Ferrero, P., Demeestere, K., Silvia Díaz-Cruz, M. & Barceló, D.

- Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products. **Science of the Total Environment** **443**, 209–217 (2013).
82. Weng, S., Li, J. & Blatchley, E. R. Effects of UV 254 irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools. **Water Research** **46**, 2674–2682 (2012).
83. Blatchley, E. R. & Cheng, M. Reaction mechanism for chlorination of urea. **Environmental Science and Technology** **44**, 8529–8534 (2010).
84. Pires, R. H., Brugnera, M. F., Zanoni, M. V. B. & Giannini, M. J. S. M. Effectiveness of photoelectrocatalysis treatment for the inactivation of *Candida parapsilosis* sensu stricto in planktonic cultures and biofilms. **Applied Catalysis A: General** **511**, 149–155 (2016).
85. Ikeda, K., Suzuki, S. & Watanabe, Y. Note Determination of sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. **513**, 321–326 (1990).
86. Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W. & Tolman, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry** **73**, 627–637 (2001).