

GUILHERME GARCIA BESSEGATO

Eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados com B e Sb_2S_3 e desenvolvimento de novos métodos de tratamento para corantes e efluente de tintura de cabelo usando fotoeletrocatalise e combinação com ozonização

**Araraquara
2017**

GUILHERME GARCIA BESSEGATO

Eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados com B e Sb_2S_3 e desenvolvimento de novos métodos de tratamento para corantes e efluente de tintura de cabelo usando fotoeletrocatalise e combinação com ozonização

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

Orientadora: Prof. Dra. Maria Valnice Boldrin
Zanoni
Coorientador: Dr. Juliano Carvalho Cardoso

**Araraquara
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

B557e Bessegato, Guilherme Garcia
Eletródos de nanotubos de TiO_2 modificados com B e Sb_2S_3 e desenvolvimento de novos métodos de tratamento para corantes e efluentes de tintura de cabelo usando fotoeletrocatalise e combinação com ozonização / Guilherme Garcia Bessegato. – Araraquara : [s.n.], 2017
163 f. : il.

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

1. Eletroquímica. 2. Água - Purificação. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Corantes. 5. Ozonização. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

GUILHERME GARCIA BESSEGATO

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

Araraquara, 17 de fevereiro de 2017.

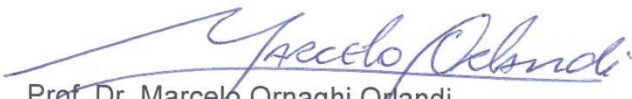
BANCA EXAMINADORA



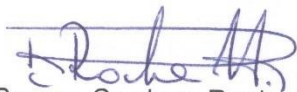
Profª Drª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho
Universidade Federal de São Carlos, UFSCar – São Carlos - SP



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
Instituto de Química, USP – São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Guilherme Garcia Bessegato

Data de Nascimento: 13/12/1989

Naturalidade: Assis Chateaubriand/PR

Nacionalidade: Brasileiro

Estado Civil: Casado

Filiação: José Marcílio Bessegato e Edilene R. Garcia Bessegato

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

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Doutorado em Química: UNESP - Universidade Estadual Paulista, Araraquara/SP

Período: Março 2012 – Fevereiro 2017

Título da tese: Preparação de materiais modificados de nanotubos de TiO_2 para degradação fotoeletrocatalítica de corantes e um novo processo oxidativo avançado baseado na combinação da fotoeletrocatalise com ozonização aplicado no tratamento de efluente de tintura de cabelo

2015 – Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE/FAPESP, Processo nº 2015/00822-6) na Durham University, sob orientação do Professor Dr. David Wood, em colaboração com Professor Paul A. Christensen (Newcastle University).

Bolsa: FAPESP (Processos nº 2012/18357-0 e 2014/03679-7)

Orientadora: Prof. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Bacharelado em Química: UNIOESTE–Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo/PR

Período: Fevereiro 2007 – Dezembro 2010

Título da monografia: Degradação do herbicida bentazona por via fotoeletroquímica sobre eletrodos de C-TiO₂

Bolsa do CNPq

Orientador: Prof. Dr. Valderi Pacheco dos Santos

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2013 – 2013: Curso de curta duração em Escola Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (Carga horária: 40h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

01/2011 – 02/2012: Professor Substituto (40h) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Toledo.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. Franco, J. H., Aissa, A. B., **Bessegato, G. G.**, Fajardo, L. M., Zanoni, M. V. B., Pividori, M. I., Sotomayor, M. P. T., Assessment of molecularly imprinted polymers (MIPs) in the preconcentration of disperse red 73 dye prior to photoelectrocatalytic treatment. *Environmental Science and Pollution Research International*, no prelo, 2016.
2. **Bessegato, G. G.**; Cardoso, J. C.; Silva, Bianca Ferreira; Zanoni, M. V. B., Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Ácido Amarelo 1 mineralization. *Applied Catalysis. B: Environmental* . p.161 - 168, 2015.
3. Cardoso, J. C.; **Bessegato, G. G.**; Zanoni, M. V. B., Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research (Oxford)*. v.98, p.39 - 46, 2016.

4. **Bessegato, G. G.**; Guaraldo, T. T.; Brito, J. F.; Brugnera, M. F.; Zandoni, M. V. B., Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*. v.6, p.415 - 441, 2015.

5. **Bessegato, G. G.**; Cardoso, J. C.; Zandoni, M. V. B., Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. *Catalysis Today*. p.100 - 106, 2014.

6. **Bessegato, G. G.**; Cardoso, J. C.; Silva, B. F.; Zandoni, M. V. B., Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*. v.276, p.96 - 103, 2013.

7. Pereira, E. R. C. V.; **Bessegato, G. G.**; Yamanaka, H.; Zandoni, M. V. B., Determination of Quercetin by a Siloxane-Polyester/Poly-L-lysine Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Letters*. v.49, n.9, p.1398-1411 2015.

8. Oliveira, R. A. G.; Zandoni, T. B.; **Bessegato, G. G.**; Oliveira, D. P.; Umbuzeiro, G. A.; Zandoni, M. V. B. The Chemistry and Toxicity of Hair Dyes. *Química Nova*. v.37, p.1037-1046, 2014.

9. **Bessegato, G. G.**; Pacheco Santos, V.; Lindino, C. A.; Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO₂. *Química Nova*. v.35, p.332 - 336, 2012.

Capítulos de livros publicados

1. **Bessegato, G. G.**; Guaraldo, T. T.; Zandoni, M. V. B., Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes In: *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*. 1 ed. Rijeka, Croatia : InTech, 2014, v.1, p. 271-319.

2. Cardoso, J. C.; **Bessegato, G. G.**; Boldrin Zandoni, Maria Valnice. Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. In: Maria V. Boldrin Zandoni; Hideko Yamanaka. (Org.). *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1ed. São Paulo: Editora UNESP/Cultura Acadêmica, 2016, p. 215-239.

3. **Bessegato, G. G.**; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. V. B.. Contribuições da fotocatalise heterogênea e fotoeletrocatalise no tratamento de efluentes contendo corantes. In: Maria V. Boldrin Zanoni; Hideko Yamanaka. (Org.). Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1ed.São Paulo: Editora UNESP/Cultura Acadêmica, 2016, p. 261-282.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

Resumos

1. **Bessegato, G. G.**; Hudari, F. F.; Zanoni, M. V. B., A New Electroanalytical Approach to Semiconductor Self-doped TiO₂ Nanotubes Electrodes In: 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2016, The Hague. **Electrochemistry: from Sense to Sustainability**, 2016.

2. **Bessegato, G. G.**; Cooke, M. D.; Zanoni, M. V. B.; Christensen, P. A.; Wood, D., Synthesis and electrochemical characterization of Si/TiO₂/Au composite anode In: Electrochem 2015 'Molecular Materials in Electrochemistry', 2015, Durham - UK. **ElectroChem 2015: Electrochemical Horizons**, 2015.

3. **Bessegato, G. G.**; Almeida, L. C.; Ferreira, S. L. C.; Zanoni, M. V. B., Aplicação de análise multivariada na otimização dos parâmetros de degradação do corante Acid Red 151 por fotoeletrocatalise In: V Workshop de Quimiometria, 2014, Camaçari. **V Workshop de Quimiometria**. Salvador: Editora e Gráfica Vento Leste, 2014. p.1 - 112

4. Hudari, F. F.; **Bessegato, G. G.**; Almeida, L. C.; Ferreira, S. L. C.; Zanoni, M. V. B., Utilização de planejamento fatorial para determinação voltamétrica do corante basic blue 41 adotando eletrodo impresso de carbono modificado com grafeno In: V Workshop de Quimiometria, 2014, Camaçari. **V Workshop de Quimiometria**. Salvador: Editora e Gráfica Vento Leste, 2014.

5. Gomero, J. C. M.; Hoyos, D. R. L.; Cardoso, J. C.; **Bessegato, G. G.**; Álvarez, S. P.; Zanoni, M. V. B., Anodic formation of ordered TiO₂ nanotubes arrays: Effects of HF concentration, time and potential applied anodization in the dimensions of the nanotubes In: 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013, Santiago de Queretaro. ISE 64th Annual Meeting Annals, 2013.

6. **Bessegato, G. G.**; Zanoni, M. V. B.; Cardoso, J. C., Eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com Sb₂S₃ aplicados na degradação do corante Violeta Ácido 43 In: XIX SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão - SP. Anais do XIX SIBEE, 2013.

7. **Bessegato, G. G.**; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. V. B., Preparação de estruturas nanotubulares de TiO₂ modificadas com Sb₂S₃ aplicadas na degradação de corantes cosméticos, In: I Escola Internacional de Corantes: análise, degradação e toxicidade, 2012, Araraquara.

Resumo expandido

1. **Bessegato, G. G.**; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. V. B., Degradation of an acid dye using a novel and powerful combination of photoelectrocatalysis and ozonation In: VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e 2º Congresso Ibero-americano de Processos Oxidativos Avançados, 2015, Belo Horizonte. **Abstract Book of VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados**, 2015.

2. Brugnera, M. F.; Zanoni, M. V. B.; **Bessegato, G. G.**; Miyata, M.; Zocolo, G. J.; Leite, C. Q. F., Electrodes of Ti/TiO₂ nanotubes decorated with Ag as catalyst for inactivation of Mycobacterium tuberculosis and degradation of metabolites In: 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2013, Almería. **EAAOP-3 Almería**, 2013. p.67

3. **Bessegato, G. G.**; Zanoni, M. V. B.; Cardoso, J. C., TiO₂ nanotubes array doped with boron applied in the photoelectrocatalytic degradation of Ácido Amarelo 1 In: 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2013, Almería. **EAAOP-3 Almería**, 2013. p.30.

OUTRAS INFORMAÇÕES

2016 –Prêmio de honra ao mérito na premiação Capes Natura-Campus de Excelência em Pesquisa com o artigo “*Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Ácido Amarelo 1 mineralization*”

2016 – Aprovado em 2º lugar no concurso público para provimento de cargo de docente não titular (Edital CCCPPD nº 01/2016) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

*À minha esposa Juliana,
pelo amor, paciência e dedicação.
Aos meus pais, Edilene e Marcílio,
pelos ensinamentos e valores.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos dons da vida e da sabedoria, por guiar minhas escolhas e caminhos.

À minha esposa Juliana, pelo amor, parceria, apoio, dedicação, respeito e tolerância de sempre. Não foi fácil deixar tudo para seguirmos nesse caminho, mas sou muito grato pelos sacrifícios e paciência durante todos esses anos.

Aos meus pais, Edilene e Marcílio, que mesmo de longe sempre deram todo o apoio e incentivo, pelas orações, por todos os ensinamentos e valores que me moldaram para ser o que sou hoje.

À Professora Maria Valnice, pela orientação, por todo o incentivo, paciência, tempo e ensinamentos que me formaram e fizeram crescer como profissional. Mas também por sua amizade, conversas e conselhos que contribuíram para meu crescimento pessoal e para me tornar uma pessoa melhor.

Aos meus irmãos, Giovani e Matheus, pelo incentivo e parceria. Aos meus sogros, Ivo e Marilu, pelo apoio e carinho, apesar da distância.

Aos professores do grupo de Eletroanalítica (GEAr), Nelson Stradiotto, Hideko Yamanaka e Maria Del Pilar Taboada Sotomayor, pela amizade, conversas no café, conselhos e convivência.

Ao Juliano Cardoso, pela coorientação e pela amizade, pela grande ajuda especialmente no início do doutorado, pelas discussões científicas e parceria.

Ao João Carlos, pela grande ajuda com as análises de CLAE que deram tanto trabalho. À Dra. Bianca Ferreira da Silva pelas diversas análises de espectrometria de massas e discussões. Ao Dr. Peter Hamer pelas análises de XPS e ajuda na interpretação.

Aos colegas e amigos do GEAr (que já passaram e atuais), pela convivência, colaboração, risadas, conversas no café, churrascos..., em especial: Felipe, Juliano, Juliana, João Perini, Marcos, Rafael, Jefferson, Mariele, Bárbara, Gláucia, Joaquim, Eduardo, Thaís, Lucio, Mayara, Antônio, Guilherme, Paim, Acelino, João Carlos, Luciana, Sabir, Diego... Aos grandes amigos do GEA, meu companheiro de longa data Marcão e sua esposa Luciana e ao Felipe Manfroi, pela amizade, por compartilharem dos mesmos problemas, pelas conversas, festas e parceria.

Ao Professor David Wood, pela oportunidade do doutorado sanduíche na *Durham University*, pela receptividade, atenção e ensinamentos no período. Ao Dr. Michael Cooke pela ajuda e discussões no laboratório. Ao Professor Paul Christensen, que me recebeu em seu grupo na

Newcastle University, pelo apoio, disponibilidade e discussões. Aos colegas que me receberam, Nok, Abdullah e Pierrot. Aos amigos brasileiros que fiz nesse estágio, Roberto, Flávio, Massayuki, Jeovani e Marcus, pela ajuda, dicas e parceria.

Aos professores Marcelo Orlandi (IQ-UNESP), Paulo Clairmont (IQ-UNESP), Romeu Rocha (UFSCar) e Germano Tremiliosi (IQSC-USP) pelas discussões e valiosas contribuições com este texto na defesa do doutorado.

A todos os funcionários do Instituto de Química, que contribuíram direta ou indiretamente, em especial ao pessoal da seção técnica de pós-graduação e da biblioteca.

Ao Instituto de Química, pela infraestrutura disponibilizada para concretização desse doutorado. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura, ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X e ao LEFE-IQ pelas medidas de XPS.

À agência de fomento FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida (Processos nº 2012/18357-0 e 2014/03679-7), pela bolsa BEPE de estágio no exterior (Processo nº 2015/00822-6) e apoio financeiro para realização da pesquisa.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“POR VEZES SENTIMOS QUE AQUILO QUE
FAZEMOS NÃO É SENÃO UMA GOTA DE ÁGUA NO
MAR. MAS O MAR SERIA MENOR SE LHE
FALTASSE UMA GOTA”

Madre Teresa de Calcutá

“POR ESTES MOTIVOS, ESFORÇAI-VOS QUANTO
POSSÍVEL POR UNIR À VOSSA FÉ A VIRTUDE, À
VIRTUDE A CIÊNCIA, À CIÊNCIA A TEMPERANÇA, À
TEMPERANÇA A PACIÊNCIA, À PACIÊNCIA A
PIEDADE, À PIEDADE O AMOR FRATERNAL, E AO
AMOR FRATERNAL A CARIDADE”

II São Pedro, 1:5-7

RESUMO

O esforço de tratar efluentes e águas superficiais contaminados por corantes tem sido intenso e uma das alternativas de interesse é a fotoeletrocatalise (FEC), baseada no uso de processos capazes de gerar radicais $\cdot\text{OH}$, com grande potencial oxidante. O presente trabalho investiga a preparação, caracterização e aplicação de nanotubos de TiO_2 (TiO_2NTs) dopados com boro e modificados com Sb_2S_3 como ânodos no tratamento fotoeletrocatalítico de corantes de cabelo do tipo temporário. Tais modificações podem contornar limitações de filmes de óxido de titânio convencionais. Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 foram preparados por meio de anodização eletroquímica de placas de titânio metálico em eletrólitos contendo íon fluoreto. A deposição de nanopartículas de Sb_2S_3 foi realizada por meio da técnica de deposição por banho químico e a dopagem com boro por meio da adição de um precursor no eletrólito de anodização. Tais eletrodos foram caracterizados e aplicados na degradação fotoeletrocatalítica dos corantes Básico Vermelho 51 (BV51), Básico Azul 99 (BA99) e Ácido Amarelo 1 (AA1), escolhidos como modelos de corantes de cabelo para tal tratamento. Ambos os eletrodos mostraram eficiência de degradação significativamente superior à obtida para eletrodos não modificados, além de fotoativação na região do visível. Para contornar a limitação da FEC, que é a baixa eficiência em soluções altamente coloridas, foi investigada a combinação da FEC com ozonização no intuito de melhorar a eficiência de tratamento do corante AA1 em maior concentração e no tratamento de efluentes resultantes de tintura de cabelo. O método combinado foi o mais eficiente dentre os testados e a simples aplicação de uma voltagem ($\text{O}_3 + \text{FEC}$) aumenta consideravelmente a taxa de descoloração ($2\times$), diminui o tempo necessário para mineralização e o consumo de ‘energia elétrica por ordem’, em comparação com um sistema de ozonização+fotocatálise. Por fim, investigou-se as características de um efluente de tintura de cabelo e aplicou-se o método combinado para seu tratamento. Esses efluentes apresentaram alto conteúdo de carbono orgânico e demanda química de oxigênio, cor intensa e alta turbidez, presença dos precursores *p*-fenilenodiamina e resorcinol, usados em tinturas permanentes, bem como a ocorrência da base de Bandrowski, subproduto mutagênico indesejável. Diferentes combinações de POAs foram aplicadas no tratamento desse efluente: ozonização (O_3), ozônio/UV-C (O_3/UV), ozônio/fotoeletrocatalise (O_3/FEC), $\text{O}_3/\text{UV-C}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$. O sistema $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou o menor consumo energético e a maior taxa de mineralização, podendo degradar completamente *p*-fenilenodiamina, resorcinol e base de Bandrowski em menos de 5 min de tratamento. Considerando o amplo uso de corantes capilares, uma grande quantidade de contaminantes pode chegar a águas superficiais ou estações de esgoto, portanto nossos resultados são um passo importante na avaliação de um método eficiente e simples para o tratamento de águas residuárias complexas.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalise. Nanotubos de TiO_2 modificados com Sb_2S_3 . TiO_2 dopado com boro. Degradação de corantes de cabelo. Ozonização.

ABSTRACT

Intense effort has been devoted to the treatment of effluents and surface water contaminated by dyes, and one of the alternatives of interest is the photoelectrocatalysis (PEC), based on the use of processes capable of generating $\cdot\text{OH}$ radicals, with great oxidizing potential. The present work investigates the preparation, characterization and application of TiO_2 nanotubes (TiO_2NTs), doped with boron and modified with Sb_2S_3 , as anodes in the photoelectrocatalytic treatment of hair dyes of the temporary type. Such modifications could circumvent limitations of conventional TiO_2 oxide films. The TiO_2 nanotubes electrodes were prepared by electrochemical anodization of metallic titanium plates in fluoride-containing electrolytes. The deposition of nanoparticles of Sb_2S_3 was carried out by chemical bath deposition technique and the doping with boron was done by the addition of a boron precursor in the anodizing electrolyte. These electrodes were characterized and applied in the photoelectrocatalytic degradation of Basic Red 51 (BV51), Basic Blue 99 (BA99) and Acid Yellow 1 (AA1) dyes, chosen as models of hair dyes for treatment. Both electrodes promoted degradation efficiency significantly higher than that obtained for unmodified electrodes, in addition to the photoactivation in the visible region. To circumvent PEC limitation, which is the low efficiency in highly colored solutions, the combination of PEC technique with ozonation was investigated in order to improve the treatment efficiency of the AA1 dye in higher concentration and in the treatment of effluents resulting from hair dyeing. The combined method was the most efficient among those tested and the simple application of a voltage ($\text{O}_3 + \text{FEC}$) greatly increases the decolorization rate ($2\times$), decreases the time required for mineralization and the consumption of 'electric energy per order' compared to an ozonation + photocatalysis system. Finally, it was investigated the properties of a hair dye effluent and applied the combined method for its treatment. These effluents presented high organic carbon and chemical oxygen demand contents, intense color and high turbidity, in addition to the presence of the precursors *p*-phenylenediamine and resorcinol, used in permanent dyes, as well as the occurrence of Bandrowski base, an undesirable mutagenic byproduct. Different combinations of AOPs were applied in the treatment of this effluent: ozonation (O_3), ozone/UV-C ($\text{O}_3/\text{UV-C}$), ozone/photoelectrocatalysis (O_3/PEC), $\text{O}_3/\text{UV-C}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{O}_3/\text{PEC}/\text{H}_2\text{O}_2$. The $\text{O}_3/\text{PEC}/\text{H}_2\text{O}_2$ system presented the lowest energy consumption and the highest mineralization rate, which could completely degrade *p*-phenylenediamine, resorcinol and Bandrowski's base in less than 5 min of treatment. Considering the great use of hair dyes, a large amount of contaminants can reach surface waters or sewage stations, therefore our results are an important step in the evaluation of an efficient and simple method for treatment of complex wastewater.

Keywords: Photoelectrocatalysis. TiO_2 nanotubes modified with Sb_2S_3 . Boron-doped TiO_2 . Degradation of hair dyes. Ozonation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma básico do processo de produção de tinturas de cabelo.....	31
Figura 2 – O cabelo consiste basicamente em um fio cravado em um folículo sob a pele (bulbo capilar ou raiz) onde as células se multiplicam continuamente, sendo esta a parte biologicamente ativa do cabelo, e o fio propriamente dito como a parte externa à pele. O fio é formado por quatro unidades principais: a cutícula (camada externa), córtex (rico em queratina e pigmentos que conferem cor natural do cabelo - melanina) e medula (um eixo oco no interior do cabelo formado de queratina)	33
Figura 3 – Estruturas químicas da p-fenilenodiamina (PPD), do resorcinol (RSC) e da base de Bandrowski (BB), produto indesejado formado pela oxidação da PPD.....	35
Figura 4 – Métodos de tratamento de poluentes orgânicos	36
Figura 5 – Estruturas das bandas eletrônicas a 0 K para: (a) metal, onde elétrons podem facilmente superar a energia de Fermi e participar da condução de corrente; (b) isolante, onde a banda de condução é separada da banda de valência por uma energia de band gap muito grande e não apresentando elétrons acima da energia de Fermi; (c) semicondutor intrínseco, onde a energia de band gap é menor que no isolante e elétrons podem ser excitados para a banda de condução termicamente ou por irradiação de energia maior que a E_{bg} . Em um SC intrínseco (não dopado), o nível de Fermi está aproximadamente no centro do band gap. Para semicondutores dopados, o nível de Fermi desloca-se para próximo da banda de condução ou da banda de valência, dependendo do portador de carga majoritário	38
Figura 6 – Representação esquemática do diagrama de energia em um semicondutor do tipo n, onde (a) apresenta o mecanismo de geração de carregadores de carga por fotoexcitação; (b) e (c) mostram as bandas energéticas antes e depois do contato com um eletrólito redox, respectivamente, criando o “entortamento de bandas” e camada de carga espacial (SCL)	39
Figura 7 – Diferentes comportamentos de um semicondutor do tipo n quando submetido à aplicação de um potencial: (a) $E = E_{fb}$; (b) $E > E_{fb}$ (formação da camada de depleção); e (c) $E < E_{fb}$ (formação da camada de acumulação)	41
Figura 8 – Representação das bandas de um semicondutor do tipo n, como o TiO_2 , quando exposto a irradiação e sob potencial maior que o E_{fb}	42
Figura 9 – Curva de corrente vs potencial característica de um semicondutor do tipo n, no escuro e sob irradiação de energia igual ou maior a sua energia de band gap.....	42
Figura 10 – Representação esquemática do mecanismo da (A) fotocatalise heterogênea e da (B) fotoeletrocatalise para um semicondutor do tipo n, como o TiO_2 , quando irradiado com $h\nu \geq E_{bg}$. O sistema fotoeletroquímico pode operar sob controle de uma fonte ou potenciostato	44

Figura 11 – Representação da transferência eletrônica em eletrodos de nanotubos e nanoparticulado de TiO_2 . Nos nanotubos, a transferência do elétron foto gerado até o substrato metálico é linear, enquanto no material nanoparticulado enfrenta um caminho randômico..... 46

Figura 12 – (a) Esquema representando o arranjo de uma célula eletroquímica utilizada para preparação de filmes de óxido de titânio por anodização de uma placa de Ti metálico; e (b) representação esquemática do mecanismo da anodização de uma placa de Ti metálico na presença de íons fluoreto para formação dos nanotubos de TiO_2 49

Figura 13 – Vários esquemas que ilustram as possíveis alterações que podem ocorrer com a estrutura eletrônica do band gap do TiO_2 (anatase) a partir da dopagem com vários elementos não-metálicos (a) band gap do TiO_2 não modificada (3,2 eV); (b) TiO_2 dopado com os níveis de dopante localizadas perto da BV e da BC; (c) estreitamento do band gap resultante da ampliação da BV; (d) níveis dopantes localizados e transições eletrônicas para a BC; e (e) transições eletrônicas de níveis localizadas perto do BV para os seus estados excitados correspondentes de centros Ti^{3+} e F^+ 50

Figura 14 – Representação esquemática do mecanismo de fotoeletrocatalise do TiO_2 (a) acoplado a um semiconductor com atividade na região do visível e (b) acoplado a uma partícula metálica 52

Figura 15 – Esquema do reator fotoeletroquímico utilizado para condução dos experimentos de fotocorrente dos eletrodos e também para realização da degradação dos corantes. O compartimento de reação com os eletrodos e a lâmpada fica contido numa camisa de resfriamento para controle da temperatura da solução (20 °C). A solução é mantida sob agitação constante por um sistema de barra e agitador magnéticos. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de vapor de Hg de alta pressão de 125 W (inserida dentro de um tubo de quartzo), o contra-eletrodo foi uma placa de DSA e o eletrodo de referência foi Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) 62

Figura 16 – Esquema do reator de PVC utilizado para condução dos experimentos de fotoeletrocatalise com ozonização. O eletrodo de nanotubos de TiO_2 cilíndrico fica posicionado ao redor da lâmpada UV de 36 W inserida no interior de um tubo de vidro Pyrex®. Como contra-eletrodos, dois bastões de grafite foram utilizados e o sistema eletroquímico foi conectado a uma fonte de tensão. Na parte inferior do reator, dois borbulhadores de vidro sinterizado foram responsáveis pela injeção de O_3/O_2 . Alíquotas de solução em tempos determinados foram removidas com auxílio de uma seringa adaptada na parte superior do reator 65

Figura 17 – Representação do eletrodo de nanotubos de TiO_2 produzido para uso no reator de O_3 +FEC 66

Figura 18 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (vista superior) para a placa de titânio submetida ao processo de oxidação anódica em eletrólito de NaH_2PO_4 1,0 mol L^{-1} + HF 0,3% sob potencial de 20 V por 2h e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h. O insert mostra a vista lateral dos nanotubos de TiO_2 70

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os eletrodos de nanotubos de TiO_2 submetidos a: (A) 1 hora; (B) 2 horas; (C) 3 horas e (D) 4 horas de banho químico em solução de sulfeto de antimônio, sob agitação constante e calcinadas a 300 °C em atmosfera inerte de N_2 71

Figura 20 – Espectroscopia por dispersão em energia de raios X de uma amostra de TiO_2NT submetida a 2 horas de banho químico de Sb_2S_3 , onde (a) mostra uma região sem depósito aparente de Sb_2S_3 e (b) mostra um cristal de Sb_2S_3 formado sobre os nanotubos 73

Figura 21 – Difrátogramas de raios X para os eletrodos de nanotubos de TiO_2 produzidos por oxidação anódica (20 V por 2h) em eletrólito de NaH_2PO_4 1,0 mol L^{-1} + HF 0,3% e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h, onde (a) TiO_2NT sem modificação; (b) TNT/SI e (c) TNT/SII, após tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N_2 74

Figura 22 – Espectros de reflectância difusa obtidos para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 : (A) sem modificação; (B) TNT/SI, (C) TNT/SII, (D) TNT/SIII, (E) TNT/SIV, modificadas com Sb_2S_3 por deposição em banho químico 75

Figura 23 – Gráfico de Tauc para determinação do band gap de (a) TNT/SII e (b) TiO_2NT . O intercepto no eixo x, quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, representa a estimativa do band gap óptico 76

Figura 24 – Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos: (A) ambos eletrodos na ausência de irradiação; (B) TiO_2NT sob luz visível; (C) TNT/SII sob luz visível; (D) TiO_2NT sob irradiação UV e visível; e (E) TNT/SII sob irradiação UV e visível. Experimentos realizados em solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 6, entre -0,5 e 1,5 V, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Foi usada uma lâmpada de vapor de Hg de alta pressão de 125 W (inserida em um tubo de quartzo ou de vidro, para fornecer radiação UV+visível e visível, respectivamente)..... 77

Figura 25 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W usada nos experimentos de fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise..... 78

Figura 26 – Representação esquemática do mecanismo de fotoeletrocatalise do material composto de $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ 79

Figura 27 – (A) Estrutura química dos componentes da mistura comercial Arianor Tyrian Purple: BV51 e BA99; (B) Espectro na região do UV/Vis de soluções de 20 mg L^{-1} de (X) Arianor Tyrian Purple, (Y) BA99 e (Z) BV51, preparadas em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e pH 6 (sem ajuste)..... 80

Figura 28 – Porcentagem de descoloração de 20 mg L^{-1} do corante ATP em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , pH 6, em função do tempo, por (1) eletrólise a 1,2 V com ambos eletrodos; (2) fotólise direta; (3) fotocatalise TNT/SII; (4) fotocatalise TiO_2NT ; (5) fotoeletrocatalise TiO_2NT e (6) fotoeletrocatalise TNT/SII..... 82

Figura 29 – Curvas de cinética de descoloração do corante obtidas para relações de $\ln[A/A_0]$ versus tempo, monitorando-se a descoloração de 20 mg/L do corante ATP (em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e pH 6 (sem ajuste)) por espectrofotometria UV/Vis em 524 nm, para (1) fotocatalise TNT/SII; (2) fotocatalise TiO_2NT ; (3) fotólise direta; (4) fotoeletrocatalise TiO_2NT e (5) fotoeletrocatalise TNT/SII. Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl nas fotoeletrocatalises 83

Figura 30 – Porcentagem de remoção COT em função do tempo, na (a) fotoeletrocatalise TNT/SII; (b) fotoeletrocatalise TiO_2NT ; (c) fotocatalise TNT/SII; (d) fotocatalise TiO_2NT ; (e) fotólise direta;

e (f) eletrólise de solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl nas fotoeletrocatalises 85

Figura 31 – Espectro de massas do corante Arianor Tyrian Purple antes da degradação, mostrando a presença dos corantes BA99 (m/z 415) e BV51 (m/z 244) 86

Figura 32 – Cromatogramas de íons extraídos para o corante BA99 (m/z 415) (em azul) e BV51 (m/z 244) (em vermelho) ao longo do tempo de tratamento por fotoeletrocatalise com o eletrodo de TNT/SII. Condições iniciais: solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl 87

Figura 33 – Conversão fracionária ([corante]/[corante]₀) dos corantes BB51 e BA99 monitoradas por LC-MS/MS ao longo do tempo de degradação por fotoeletrocatalise com o eletrodo de TNT/SII. Condições iniciais: solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl 87

Figura 34 – Concentração dos íons brometo e nitrato monitorados por cromatografia iônica ao longo do tempo de degradação fotoeletrocatalítica com eletrodo de TNT/SII. Condições iniciais: solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl 88

Figura 35 – Curvas de fotocorrente do eletrodo TNT/SII ainda sem uso (antes da fotoeletrólise); após a fotoeletrólise; e após a degradação do corante. Voltametria de varredura linear realizada em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ entre -0,5 V e +1,5 V 90

Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h, onde A) TiO₂NT (sem dopagem); B) vista lateral dos TiO₂NT; após adição de NaBF₄ ao eletrólito de anodização: C) B1-TNT; D) B2-TNT; E) B3-TNT; F) B4-TNT 92

Figura 37 – Espectros de XPS de B 1s para os eletrodos: a) B3-TNT (280 mg L⁻¹ de NaBF₄) e b) B4-TNT (560 mg L⁻¹ de NaBF₄). Eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h..... 93

Figura 38 – Espectros de XPS de Ti 2p₃ para os eletrodos: a) TiO₂NT e b) B4-TNT (adição de 560 mg L⁻¹ de NaBF₄ no eletrólito de anodização). Eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h 93

Figura 39 – Difractogramas de raios X para os eletrodos de A) TiO₂ não calcinado (amorfo); B) TiO₂NT; C) B1-TNT; D) B2-TNT ; E) B3-TNT; F) B4-TNT. Eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h (exceto para o amorfo, A) 94

Figura 40 – Espectros de absorbância para as amostras de 1) TiO₂NT, 2) B1-TNT, 3) B2-TNT, 4) B3-TNT e 5) B4-TNT. Os eletrodos de nanotubos de TiO₂ foram produzidos por anodização

eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,5% NH_4F e posterior tratamento térmico a 450°C por 2 h. Os eletrodos dopados foram produzidos pela adição de uma quantidade fixa de NaBF_4 ao eletrólito de anodização 95

Figura 41 – Gráfico de Tauc para estimativa do band gap dos eletrodos B3-TNT e TiO_2NT . O intercepto no eixo x, quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, representa a estimativa do band gap óptico 95

Figura 42 – Voltamograma de varredura linear para o eletrodo TiO_2NT no escuro (1); e voltamogramas de varredura linear para os eletrodos sob irradiação UV/Vis: 2) TiO_2NT não calcinado; 3) TiO_2NT ; 4) B1-TNT; 5) B2-TNT; 6) B4-TNT e 7) B3-TNT. Voltamogramas tomados em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem ajuste de pH, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 foram produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,5% NH_4F e posteriormente submetidos a um tratamento térmico a 450°C por 2 h. Os eletrodos dopados foram produzidos pela adição de uma quantidade fixa de NaBF_4 ao eletrólito de anodização 97

Figura 43 – Voltamograma de varredura linear para o eletrodo TiO_2NT no escuro (1); e voltamogramas de varredura linear para os eletrodos sob irradiação UV/Vis: 2) TiO_2NT em tubo de vidro; 3) TiO_2NT em tubo de quartzo; (4) B3-TNT em tubo de vidro e 5) B3-TNT em tubo de quartzo. Voltamogramas tomados em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem ajuste de pH, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} 98

Figura 44 – Proposta do mecanismo fotoeletrocatalítico para as amostras de B-TNT. Níveis intermediários de energia no band gap do TiO_2 , situados a 2,2 eV da banda de condução devido à dopagem com átomos de boro, podem absorver radiação visível 99

Figura 45 – (a) Estrutura química do corante Ácido Amarelo 1 e (b) espectro de absorção molecular na região do UV/Vis de solução de AA1 50 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem ajuste de pH 100

Figura 46 – Efeito da concentração de boro na dopagem do eletrodo de TiO_2NT sobre a eficiência de remoção de carbono orgânico total na degradação por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 50 mg L^{-1} (em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0 (inicial, sem ajuste)). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = 1,2 \text{ V}$ 101

Figura 47 – Efeito do tratamento térmico na eficiência de remoção de carbono orgânico total na degradação por fotoeletrocatalise do corante AA1 50 mg L^{-1} (em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0 (sem ajuste)). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = 1,2 \text{ V}$ 102

Figura 48 – Influência do pH inicial da solução na eficiência de remoção de carbono orgânico total por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 50 mg L^{-1} (Eletrodo B3-TNT, em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O pH 6 é o pH natural da solução, não tendo sofrido ajuste. Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = 1,2 \text{ V}$ 102

Figura 49 – Efeito do potencial aplicado (E_{app}) na eficiência de remoção de carbono orgânico total por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 50 mg L^{-1} (eletrodo de B3-TNT, em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH_{inicial} 2,0). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W 103

Figura 50 – Efeito da concentração do eletrólito (Na_2SO_4) na eficiência de remoção de carbono orgânico total por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 de 50 mg L^{-1} (Eletrodo de B3-TNT em pH 2,0). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = 1,2 \text{ V}$	104
Figura 51 – (A) Porcentagem de descoloração do corante AA1 (monitorada em 393 nm) e (B) porcentagem de remoção de COT na degradação do corante AA1 comparando-se diferentes técnicas: 1) eletrólise; 2) fotólise direta; 3) fotocatalise com TiO_2NT ; 4) fotocatalise com B3-TNT; 5) fotoeletrocatalise com TiO_2NT ; 6) fotoeletrocatalise com B3-TNT. Em todas as técnicas as condições foram 100 mg L^{-1} do corante AA1 em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, lâmpada UV/Vis de vapor de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = +1,2 \text{ V}$	105
Figura 52 – (A) Porcentagem de descoloração do corante AA1 (monitorada em 393 nm) e (B) porcentagem de remoção de COT na degradação do corante AA1, usando tubo de vidro (v) e tubo de quartzo (q). Todas as condições foram 100 mg L^{-1} do corante AA1 em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, lâmpada UV/Vis Hg 125 W e $E_{\text{app}} = +1,2 \text{ V}$	108
Figura 53 – Espectro de massas (LC-MS/MS) para o corante AA1 antes de ser submetido à degradação fotoeletrocatalítica	109
Figura 54 – Conversão fracionária do corante AA1 durante a degradação fotoeletrocatalítica de solução 100 mg L^{-1} (em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, lâmpada UV/Vis Hg 125 W e $E_{\text{app}} = +1,2 \text{ V}$), com o uso do eletrodo dopado e não-dopado com boro por meio de LC-MS/MS	110
Figura 55 – A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura com vista superior dos nanotubos de TiO_2 produzidos por anodização eletroquímica em eletrólito de glicerol 90%:água 10% e NH_4F a 0,25% e posteriormente submetidas a um tratamento térmico a 450°C por 30 min; e B) difratograma de raios X para amostra de nanotubos de TiO_2 antes (amorfo) e após o tratamento térmico	111
Figura 56 – Porcentagem de descoloração durante tratamento por (a) $\text{O}_3 + \text{FEC}$ e (b) O_3 ; e remoção de COT durante tratamento por (c) $\text{O}_3 + \text{FEC}$ e (d) O_3 de uma solução de AA1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; $V_{\text{app}} = 2,0 \text{ V}$, lâmpada UV-B 36 W	113
Figura 57 – Efeito do pH inicial na (a) descoloração (%) e na (b) remoção do COT (%) de uma solução do corante AA1 100 mg L^{-1} submetido ao tratamento pela combinação $\text{O}_3 + \text{FEC}$. Condições: em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; $V_{\text{app}} = 2.0 \text{ V}$, lâmpada UV-B 36 W	114
Figura 58 – Efeito do pH inicial na (a) descoloração (%) e na (b) remoção do COT (%) de uma solução do corante AA1 100 mg L^{-1} submetido ao tratamento somente por O_3 . Condições: em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; $V_{\text{app}} = 2.0 \text{ V}$, lâmpada UV-B 36 W	115
Figura 59 – Efeito da voltagem aplicada no tratamento de solução do AA1 100 mg L^{-1} por $\text{O}_3 + \text{FEC}$, monitorado por A) descoloração (%) e B) remoção de carbono orgânico total (%). Condições: em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; lâmpada UV-B 36 W	117

Figura 60 – (A) Efeito da lâmpada no tratamento O_3 +FEC para descoloração e remoção de COT: (○) UV-B e (■) UV-C. Condições: AA1 100 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,01 L ⁻¹ , pH 3, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ ; V_{app} = 2,0 V	118
Figura 61 – Transmissividade (%) do quartzo e do vidro	118
Figura 62 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT (a) $1,25 \times 10^{-4}$; (b) $3,85 \times 10^{-4}$ e (c) $6,35 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ ; e na descoloração do corante AA1 (d) $1,25 \times 10^{-4}$; (e) $3,85 \times 10^{-4}$ e (f) $6,35 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ durante tratamento por O_3 +FEC. Condições dos experimentos: AA1 100 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ , pH 3, lâmpada UV-B 36 W e V_{app} = 2,0 V	120
Figura 63 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT (a) $1,25 \times 10^{-4}$; (b) $3,85 \times 10^{-4}$ e (c) $6,35 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ ; e na descoloração do corante AA1: (d) $1,25 \times 10^{-4}$; (e) $3,85 \times 10^{-4}$ e (f) $6,35 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ durante tratamento apenas por ozonização. Condições dos experimentos: AA1 100 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ , pH 3, lâmpada UV-B 36 W e V_{app} = 2,0 V	120
Figura 64 – Efeito da concentração inicial do corante AA1 na remoção de carbono orgânico total (%) para tratamento por O_3 +FEC. Condições: solução de Na ₂ SO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ , pH 3, lâmpada UV-B 36 W sob V_{app} = 2,0 V e vazão de ozônio de $6,35 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹	121
Figura 65 – Comparação da degradação do corante AA1 por diferentes técnicas (A) Porcentagem de descoloração do corante monitorada em 393 nm e (B) Porcentagem de remoção de COT. Condições: 100 mg L ⁻¹ do corante AA1 em Na ₂ SO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ , pH 3, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min ⁻¹ , lâmpada UV-B 36 W e V_{app} = 2,0 V	123
Figura 66 – Figura de mérito para as diferentes técnicas de tratamento utilizadas para degradação do corante AA1 baseada na energia elétrica por ordem (E_{EO} , kWh/m ³ /ordem) calculada em 9 min de tratamento e comparação com a eficiência de mineralização (%) tomada em 60 min de tratamento. Condições: solução do AA1 100 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,01 mol L ⁻¹ , pH 3, lâmpada UV-B 36 W e V_{app} = 2,0 V	126
Figura 67 – (A) Fotografia do efluente ao ser borbulhado com ar comprimido, mostrando a formação de espuma e (B) fotografia do sistema utilizado para tratamento do efluente, com reator de PVC com difusores de vidro sinterizado para injeção de O_3/O_2 (1), ozonizador (2), bomba peristáltica para recirculação do efluente (3) e fonte de tensão (4)	131
Figura 68 – Cromatograma CLAE-DAD-UV/Vis obtido para 20 µL dos padrões de concentração 10 mg L ⁻¹ de (i) p-fenilenodiamina e (ii) resorcinol com absorbância registrada em 279 nm. Fase móvel: gradiente tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ /metanol, vazão = 0,80 mL min ⁻¹ , fase estacionária C18.....	132
Figura 69 – Rota de reações que ocorrem para a PPD (agente precursor) onde (A) na presença do RSC (agente acoplador) e de H ₂ O ₂ para geração do corante indoanilina; ou (B) reação indesejada de oxidação da PPD na ausência de um acoplador para formação da base de Bandrowski	134
Figura 70 – Cromatograma CLAE-DAD-UV/Vis obtido pela reação da PPD com H ₂ O ₂ mostrando a formação da base de Bandrowski (i), monitorada em 413 nm. Fase móvel: gradiente tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ /metanol, vazão = 0,80 mL min ⁻¹ , fase estacionária C18.....	135

Figura 71 – Cromatogramas CLAE-DAD da amostra de efluente de tintura de cabelo (A) em 279 nm, mostrando a presença de (i) PPD com $t_R=3,30$ min (inset) e (ii) RSC com $t_R=11,1$ min, e (B) em 413 nm, mostrando a base de Bandrowski com $t_R=15,3$ min. Fase móvel: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol gradiente, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18 136

Figura 72 – (a) Remoção de carbono orgânico total (%) e (b) remoção de cor (%) durante o tratamento de $1,3 \text{ L}$ de efluente de tintura de cabelo submetido a diferentes combinações de POAs. Condições: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de $2,5 \text{ V}$ sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W , recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1} 137

Figura 73 – Fotografia do efluente de tintura de cabelo antes da degradação e após 30 min e 90 min (tempo final) de tratamento por $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$ 139

Figura 74 – Cromatogramas CLAE-DAD-UV/Vis de amostra de efluente de tintura de cabelo em 279 nm, antes e após o tratamento por 1 e 5 min por $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$. Condições cromatográficas: fase móvel gradiente de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18. Condições do tratamento $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de $2,5 \text{ V}$ sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W , recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1} 140

Figura 75 – Cromatogramas CLAE-DAD-UV/Vis de amostra de efluente de tintura de cabelo em 413 nm, mostrando a base de Bandrowski com $t_R=15,34$ min, antes e após o tratamento durante 1 e 5 min por $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$. Condições cromatográficas: fase móvel gradiente de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18. Condições do tratamento $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de $2,5 \text{ V}$ sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W , recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1} 141

Figura 76 – Cinética de primeira ordem observada para os processos estudados em gráfico de $\ln(\text{COT}_t/\text{COT}_0)$ vs tempo de tratamento..... 142

Figura 77 – Figura de mérito baseada na energia elétrica por ordem (E_{EO} , $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) para as diferentes técnicas de tratamento utilizadas para o tratamento do efluente de tintura de cabelo e comparação com a porcentagem de remoção do carbono orgânico total (mineralização). Dados referentes a 30 min de tratamento, com taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$, vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de $2,5 \text{ V}$ sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W , recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1} 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ranking mundial do mercado de cosméticos	30
Tabela 2 – Oportunidades de emprego criadas pelo setor de HPPC em 2014 em comparação a 1994	30
Tabela 3 – Constantes de velocidade (k) obtidas para relações de $\ln[A/A_0]$ versus tempo e coeficiente de correlação para os ajustes das retas (Figura 29), monitorando-se a descoloração de 20 mg/L do corante ATP em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , pH 6 (sem ajuste), utilizando lâmpada de vapor de Hg de 125 W; aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl nas fotoeletrocatalises	83
Tabela 4 – Concentração de antimônio detectada no eletrólito por espectroscopia de absorção atômica durante a fotoeletrólise com o eletrodo TNT/SII em solução 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , pH 4; aplicação de 1,2 V	89
Tabela 5 – Constantes cinéticas (k) de descoloração obtidas pelo gráfico de $\ln[A/A_0]$ versus tempo de degradação durante a degradação de 100 mg L^{-1} do corante AA1 em Na_2SO_4 0,01 mol L^{-1} em pH 2; uso de irradiação UV/Vis de uma lâmpada de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = +1,2$ V em experimentos de FEC	107
Tabela 6 – Constante de velocidade de descoloração (k) obtida para relação $\ln[A/A_0]$ versus tempo, durante a degradação do corante AA1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 0,01 mol L^{-1} , pH 3, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min^{-1} , $V_{\text{app}} = 2,0$ V e lâmpada UV-B 36 W	123
Tabela 7 – Energia elétrica por ordem para degradação do corante AA1 usando diferentes sistemas. Condições: AA1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 0,01 mol L^{-1} , pH 3, lâmpada UV-B 36 W e $V_{\text{app}} = 2,0$ V	125
Tabela 8 – Resumo de todos os produtos de degradação do corante AA1 detectados nas análises por LC-MS/MS	127
Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos do efluente de tintura de cabelo antes do tratamento por POAs (resultados de medidas em triplicata)	131
Tabela 10 – Parâmetros monitorados para degradação do efluente de tintura de cabelo antes e após 90 min de tratamento pelas diferentes técnicas (n=3). Condições: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4}$ mol min^{-1} com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de 2,5 V sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W, recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1}	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA1 – corante Ácido Amarelo 1

ABIHPEC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATP – corante Arianor Tyrian Purple

BA99 – corante Básico Azul 99

BB – base de Bandrowski

BC – banda de condução

B-TiO₂NT – nanotubos de dióxido de titânio dopados com boro

BV – banda de valência

BV51 – corante Básico Vermelho 51

CI – carbono inorgânico

CLAE–DAD – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – carbono orgânico total

CT – carbono total

DBQ – deposição por banho químico

DQO – demanda química de oxigênio

DRX – Difração de raios X

DSA – ânodo dimensionalmente estável, do inglês, *dimensionally stable anode*

e⁻/h⁺ – elétron e buraco

E_{bg} – energia de *band gap*

E_{EO} – energia elétrica por ordem

E_{fb} – potencial de banda plana, do inglês *flat band*

EL – eletrólise

ERD – espectroscopia de reflectância difusa

FD – fotólise direta

FEC – fotoeletrocatalise

FEG–MEV – microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

FH – fotocatalise heterogênea

FTO – *fluorine doped tin oxide*

HPPC – produtos de higiene pessoal, perfumes e cosméticos

ITO – *indium tin oxide*

LC–MS/MS – *Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry*

O₃+FC – combinação de ozonização com fotocatalise

O₃+FEC – combinação de ozonização com fotoeletrocatalise

O₃+UV – ozonização sob irradiação UV

POA – processo oxidativo avançado

PPD – *p*-fenilenodiamina

RSC – resorcinol

SC – semicondutor

SCL – camada de carga espacial, do inglês “*space charge layer*”

SRM – “*Single Reaction Monitoring*”

TiO₂NTs – nanotubos de dióxido de titânio

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	29
1.1	Indústria de cosméticos	29
2	REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE.....	32
2.1	Preocupação ambiental com resíduos provenientes de indústrias de cosméticos e salões de beleza.....	32
2.2	Tratamento de águas residuárias por Processos Oxidativos Avançados	35
2.3	Aspectos gerais da Fotoeletrocatalise.....	37
2.3.1	<i>Fundamentos da Fotoeletrocatalise</i>	<i>37</i>
2.3.2	<i>Oxidação fotoeletrocatalítica de contaminantes</i>	<i>43</i>
2.4	Nanotubos de TiO₂.....	45
2.4.1	<i>Mecanismo de formação dos nanotubos de TiO₂ por anodização eletroquímica</i>	<i>47</i>
2.4.2	<i>Dopagem/modificação dos nanotubos de TiO₂</i>	<i>49</i>
2.5	Ozonização.....	54
2.5.1	<i>Ozonização fotocatalítica</i>	<i>55</i>
3	OBJETIVOS.....	58
4	EXPERIMENTAL.....	59
4.1.1	<i>Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂.....</i>	<i>59</i>
4.1.2	<i>Modificação dos eletrodos de TiO₂ com Sb₂S₃.....</i>	<i>59</i>
4.1.3	<i>Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados e não dopados com boro</i>	<i>60</i>
4.1.4	<i>Caracterização dos eletrodos</i>	<i>60</i>
4.1.5	<i>Degradação dos corantes com os eletrodos TiO₂NT/Sb₂S₃ e B-TiO₂NT.....</i>	<i>61</i>
4.1.6	<i>Avaliação da degradação</i>	<i>62</i>
4.2	Combinação das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização para degradação do corante AA1	64
4.2.1	<i>Reator de bolhas para uso em processos combinados de O₃+FEC.....</i>	<i>64</i>
4.2.2	<i>Síntese e caracterização do eletrodo de TiO₂NT para o reator de O₃+FEC.....</i>	<i>65</i>

4.2.3	Degradação do corante Ácido Amarelo 1 em reator anular de bolhas	66
4.3	Tratamento oxidativo avançado do efluente de tintura de cabelo	68
4.3.1	Análise de parâmetros físico-químicos e por cromatografia líquida de alta eficiência	68
4.3.2	Degradação de amostras de efluente em reator de bolhas reconfigurado.....	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1	Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂.....	70
5.2	Preparação, caracterização e aplicação dos eletrodos de TiO₂NTs modificados com Sb₂S₃	70
5.2.1	Caracterização dos eletrodos de TiO ₂ NT e TiO ₂ NT/Sb ₂ S ₃	70
5.2.2	Aplicação dos eletrodos de TiO ₂ NT/Sb ₂ S ₃ na degradação de corantes de cabelo comerciais.....	79
5.2.3	Análises de cromatografia iônica e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas dos produtos gerados no tratamento.....	85
5.2.4	Estabilidade do depósito de Sb ₂ S ₃	88
5.2.5	Considerações sobre os eletrodos de nanotubos de TiO ₂ modificados com Sb ₂ S ₃	90
5.3	Preparação, caracterização e aplicação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados com boro.....	91
5.3.1	Caracterização dos eletrodos de nanotubos de TiO ₂ dopados com boro.....	91
5.3.2	Aplicação dos eletrodos na degradação do corante Ácido Amarelo 1	99
5.3.3	Análise dos produtos de degradação.....	108
5.3.4	Considerações sobre os eletrodos de nanotubos de TiO ₂ dopados com boro.....	110
5.4	Combinação das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização para degradação do corante AA1	111
5.4.1	Caracterização do eletrodo de TiO ₂ NT usado para reator O ₃ +FEC	111
5.4.2	Otimização das condições de degradação do corante Ácido Amarelo 1	112
5.4.3	Comparação da eficiência da fotoeletrocatalise, fotocatalise, ozonização e sistemas combinados aplicados na degradação do corante AA1	122
5.4.4	Consumo energético	124
5.4.5	Análise de subprodutos na degradação do corante AA1 por LC-MS/MS.....	126
5.4.6	Considerações sobre a combinação da ozonização com a fotoeletrocatalise	128

5.5	Comparação dos tratamentos O₃ e FEC combinados com peróxido de hidrogênio em efluente de tintura de cabelo	130
5.5.1	<i>Caraterísticas físico-químicas do efluente de tintura de cabelo</i>	130
5.5.2	<i>Análise cromatográfica de “compostos alvo” do efluente de tintura de cabelo</i>	131
5.5.3	<i>Degradação do efluente de tintura de cabelo.....</i>	136
5.5.4	<i>Cálculo do consumo energético.....</i>	141
5.5.5	<i>Considerações sobre o tratamento oxidativo do efluente de tintura de cabelo.....</i>	143
6	CONCLUSÕES FINAIS	145
	REFERÊNCIAS.....	147

1 INTRODUÇÃO

1.1 Indústria de cosméticos

As pessoas têm um desejo inerente em melhorar sua aparência, e assim, produtos cosméticos desempenham um papel importante na melhoria da autoestima e consequente qualidade de vida. Por isso, a indústria de cosméticos vem crescendo de forma significativa nas últimas décadas, especialmente no Brasil, favorecida pelo cenário econômico. O órgão brasileiro de regulamentação, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), compatibilizando os regulamentos nacionais com os do Mercosul (GMC-110/94), publicou a Resolução nº 79 de 2000 definindo cosméticos, produtos de higiene e perfumes:

Preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou ainda mantê-los em bom estado.¹

Segundo dados da ABIHPEC (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos), o Brasil ocupa a terceira posição no ranking mundial de consumo de produtos de higiene pessoal, perfumes e cosméticos (HPPC), atrás somente dos EUA e Japão (Tabela 1).^{2,3} Com um crescimento acumulado de 165% em exportações de 2004 a 2009, os produtos brasileiros são encontrados em 135 países de todo o mundo, representados por companhias multinacionais que utilizam o Brasil como plataforma de exportação, que fazem parte do Programa de Exportação “*Beautycare Brazil*”. Segundo a ABIHPEC, há no Brasil 1.659 empresas atuando no mercado de produtos de HPPC, sendo que destas, 20 empresas são de grande porte, com faturamento líquido de impostos acima dos R\$ 100 milhões.⁴ Esse crescimento do mercado gerou resultados importantes no que diz respeito aos empregos gerados no setor, como mostra a comparação na Tabela 2.

Dentre os segmentos de produtos mais consumidos, destacamos os corantes. O Brasil é o líder mundial no consumo destes produtos² e representa o segundo maior mercado na categoria ‘produtos para os cabelos’, atrás apenas dos EUA. A Figura 1 apresenta um fluxograma básico do

processo de produção de tinturas, apontando os principais ingredientes de entrada e as possíveis saídas durante sua manufatura. Dentro deste contexto, destacamos o uso de fenilenodiaminas, resorcinol, aminofenóis e corantes como compostos mais utilizados no setor. Essas classes de compostos, que são especialmente danosas ao meio ambiente e à saúde humana, estão presentes não só nos efluentes líquidos das indústrias de cosméticos, mas também nos efluentes resultantes do tingimento de salões de beleza e domésticos.

Tabela 1 – Ranking mundial do mercado de cosméticos

Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos		2011	2012	Variação (2012 × 2011)	Participação
		(preço ao consumidor em US\$ bilhões)	(preço ao consumidor em US\$ bilhões)	%	%
1	EUA	66,5	68,7	3,3	16
2	Japão	47,0	47,3	0,5	11
3	Brasil	41,7	41,8	0,1	10
4	China	28,5	32,0	12,4	7
5	Alemanha	19,1	18,0	-5,8	4
6	Reino Unido	16,5	16,7	1,5	4
7	França	17,2	16,1	-6,5	4
8	Rússia	13,8	13,8	-0,3	3
9	Itália	12,9	11,9	-8,0	3
10	México	9,8	9,9	1,5	2
Top 10		273,0	276,2	1,1	64
Mundo		427,3	433,3	1,4	-

Dados de © 2012 Euromonitor International

Fonte: ABIHPEC.²

Tabela 2 – Oportunidades de emprego criadas pelo setor de HPPC em 2014 em comparação a 1994

Setor	1994	2014	% cresc. 20 anos	% cresc. Médio 20 anos
Indústria	30.100	126.000	318,6	7,4
Franquia	11.000	200.700	1724,8	15,6
Consultoria	510.000	4.053.600	694,8	10,9
Salões de beleza	579.000	1.205.000	108,1	3,7
Total	1.130.100	5.620.300	397,3	8,4

Fonte: ABIHPEC.⁴



Figura 1 – Fluxograma básico do processo de produção de tinturas de cabelo

Fonte: adaptado de CETESB e ABIHPEC (2015).¹

2 REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

O uso de substâncias químicas é atualmente parte integral da vida diária, incluindo ao redor de onze milhões de substâncias químicas sintéticas, das quais cerca de três mil são produzidas em larga escala e gerando assim uma vasta quantidade de poluentes com potencial tóxico lançadas ao meio ambiente. A produção industrial e o uso dessas substâncias têm um impacto muito grande na economia, empregos e mercado global. No entanto, por trás dos benefícios que podem ser trazidos por esses compostos, há uma preocupação com a sua presença em vários ambientes aquáticos. Sabe-se que alguns desses poluentes são responsáveis pelo aumento da incidência de câncer e má formação congênita, desordens neurológicas e hormonais e podem levar à alteração dos nossos ecossistemas, contaminando água e alimentos, para citar apenas alguns dos problemas.^{5,6}

2.1 Preocupação ambiental com resíduos provenientes de indústrias de cosméticos e salões de beleza

O crescente mercado da indústria da beleza causa também uma crescente preocupação ambiental e com a saúde humana. Os efluentes oriundos de indústrias de corantes e salões de beleza caracterizam-se por alta concentração de compostos orgânicos: enorme diversidade de corantes sintéticos, aditivos químicos e outros derivados que são alterados sazonalmente. Com o propósito de conferir cor a um determinado material, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg L^{-1} .⁷ Estes podem atingir estações de tratamento de água quando não convenientemente tratados antes de serem descartados em recursos hídricos.⁸ A legislação ambiental estabelece que os despejos industriais devam ser tratados, para que sejam atendidos os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 357, de 17/03/2005, ou no caso de São Paulo, pelo Decreto 8468/76, com padrões mais restritivos.¹

Além dos efluentes industriais, o uso de corantes sintéticos para tintura de cabelo merece destaque.^{9,10} Nos EUA, são usados por 42% das mulheres e 25% dos homens, enquanto no Brasil são usados por 26% dos adultos, sendo a maioria mulheres.^{11,12} As tinturas de cabelo podem ser classificadas como temporárias, semipermanentes e permanentes (as duas primeiras são baseadas em mecanismos não oxidativos, enquanto a última é baseado em reações de oxidação).^{9,13,14} Os

corantes temporários são compostos de baixo peso molecular que não penetram no córtex e são depositados na superfície do cabelo – cuja estrutura está mostrada na Figura 2. Eles promovem uma mudança da cor do cabelo de modo superficial e são removidos durante a lavagem. Os corantes semipermanentes são capazes de produzir mudanças no tom natural do cabelo, mas podem desaparecer lenta e progressivamente. Incluem-se nessa classificação compostos orgânicos de baixo peso molecular, o que permite não somente que passem através da cutícula do cabelo, mas também se difundam ao longo do córtex, proporcionando uma coloração mais duradoura, capaz de intensificar tons naturais e cobrir os primeiros cabelos brancos. As tinturas mais utilizadas são as permanentes (70% do consumo) e são praticamente sintetizadas no fio de cabelo.¹⁰

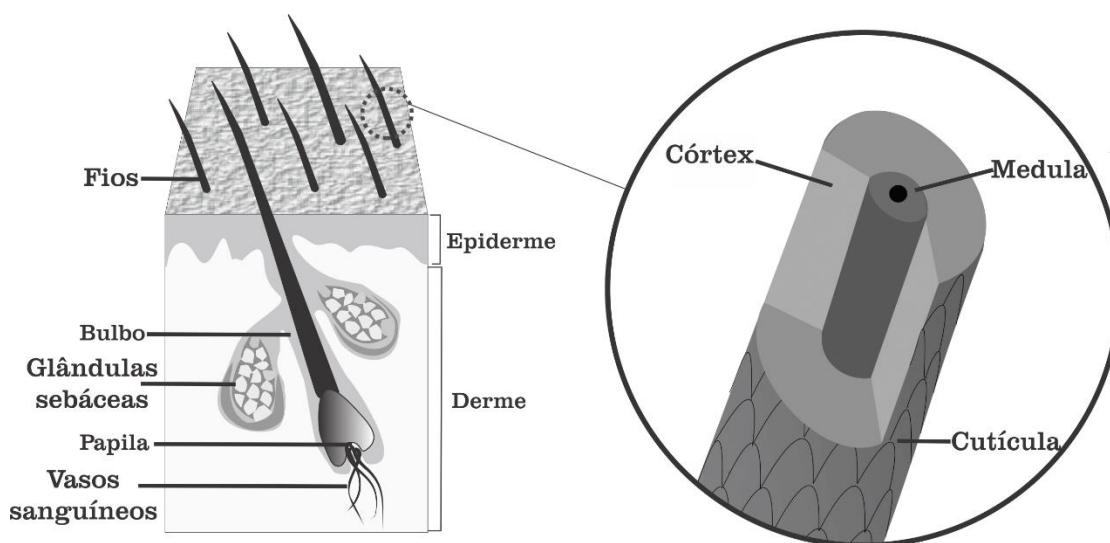


Figura 2 – O cabelo consiste basicamente em um fio cravado em um folículo sob a pele (bulbo capilar ou raiz) onde as células se multiplicam continuamente, sendo esta a parte biologicamente ativa do cabelo, e o fio propriamente dito como a parte externa à pele. O fio é formado por quatro unidades principais: a cutícula (camada externa), córtex (rico em queratina e pigmentos que conferem cor natural do cabelo - melanina) e medula (um eixo oco no interior do cabelo formado de queratina)

Fonte: adaptado de Oliveira et. al, 2014.¹⁰

As tinturas de cabelo permanentes proporcionam efeito de longa duração, facilidade de aplicação e versatilidade e ampla possibilidade de tonalidades.^{9,15} De modo geral, os corantes permanentes são constituídos por dois componentes principais em meio alcalino (tal como amônia e monoetanolamina): os intermediários primários e os acopladores, que são misturados antes da utilização e geram o corante sobre e dentro do fio do cabelo por reações químicas na presença de um oxidante (tal como peróxido de hidrogênio).¹⁶ Os intermediários primários geralmente são a *p*-

fenilenodiamina (PPD), *p*-toluenodiamina, *p*-diaminas substituídas e *orto*- ou *para*-aminofenóis. Os acopladores são normalmente derivados de aromáticos *meta*-substituídos, tais como resorcinol (RSC), *m*-fenilenodiaminas e *m*-aminofenóis. Em tinturas modernas, acopladores e intermediários primários estão contidos numa proporção molar aproximada de 1:1.¹⁵

O processo de tintura de cabelo usualmente é complexo e envolve múltiplos componentes com diferentes funções. Após um processo rotineiro de tintura de cabelo, pode-se encontrar diferentes produtos químicos no efluente, tais como: surfactantes, amônia, monoetanolamina, tampão, precursores da síntese de corantes permanentes, álcoois gordurosos, compostos quaternários, peróxidos, corantes diretos (semipermanentes), corantes ácidos e básicos (temporários) e outros.¹⁷ Segundo relatado na literatura, alguns destes corantes apresentam propriedades toxicológicas e/ou mutagênicas, alergias, dermatites, interferência endócrina e até câncer.^{18–22}

As estações de tratamento de águas residuárias são baseadas em tratamento biológico, de carvão ativado ou de membrana que comumente não promovem a remoção completa desses micropoluentes que podem atingir os mananciais.^{23,24} Dentre os diversos corantes de cabelo, a PPD e o RSC, embora não sejam considerados oficialmente como contaminantes de preocupação emergente, apresentam controvérsias sobre sua toxicidade e sobre se possam bioacumular e apresentar efeitos a longo prazo para os organismos aquáticos devido às suas propriedades químicas.^{24–26} Além disso, há uma preocupação com a formação da base de Bandrowski, considerada um subproduto indesejável e com propriedades toxicológicas e mutagênicas.^{27,28} Embora sejam encontrados alguns trabalhos que investigam o tratamento de efluentes de tintura de cabelo,^{29,30} vale ressaltar que não há estudos de caracterização e tratamento de efluentes resultantes do processo de tintura de cabelo. As estruturas químicas da PPD, do RSC e da BB estão mostradas na Figura 3.

Considerando que estes efluentes na maioria das vezes podem atingir redes de esgoto e águas superficiais, o desafio para o desenvolvimento de métodos de tratamento que eliminem estes resíduos na fonte antes de grandes diluições nos corpos d'água é enorme. Além disso, os métodos de tratamento para corantes de cabelo são escassos na literatura.^{31,32}

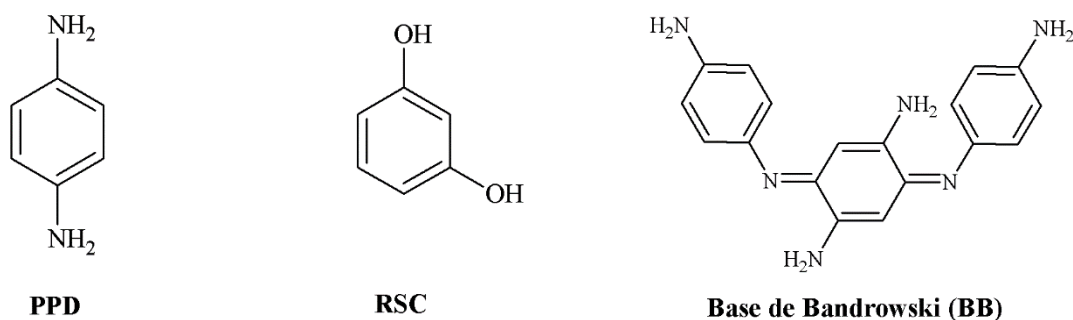


Figura 3 – Estruturas químicas da *p*-fenilenodiamina (PPD), do resorcinol (RSC) e da base de Bandrowski (BB), produto indesejado formado pela oxidação da PPD

Fonte: do autor.

2.2 Tratamento de águas residuárias por Processos Oxidativos Avançados

O tratamento de efluentes é um constante desafio. Dentre as diversas técnicas usuais de tratamento de resíduos industriais, processos envolvendo a adsorção em matrizes sólidas,³³ incineração,³⁴ e tratamento biológico³⁵ são os mais adotados. Contudo, estas técnicas possuem algumas desvantagens, tais como: a formação de dioxinas e furanos causada pela combustão incompleta durante a incineração;³⁴ demanda de longos períodos, produção de compostos recalcitrantes e geração de lodo que deve ser tratado nos processos biológicos;³⁵ e remoção parcial nos processos adsorptivos, uma vez que o mesmo está baseado na transferência de fase dos contaminantes sem que sejam realmente destruídos.³³ Deste modo, o desafio é propor técnicas mais efetivas de tratamento de efluentes (que degradem completamente os contaminantes), pois as usuais podem formar subprodutos mais tóxicos e recalcitrantes ou somente transferir os contaminantes de fase.³⁶

Em alternativa a esses tratamentos, um conjunto de técnicas que têm merecido destaque na literatura são os Processos Oxidativos Avançados (POAs).³⁶⁻³⁹ A característica comum dos POAs é a capacidade de explorar a reatividade elevada de radicais hidroxila, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos presentes em água, ar ou solo à compostos não tóxicos, como CO₂ e H₂O.⁴⁰⁻⁴²

Os radicais $\cdot\text{OH}$ são espécies extraordinariamente reativas, agentes altamente oxidantes ($E^0 = 2,8 \text{ V vs ENH}$), com poder de degradação da maior parte de moléculas orgânicas com constantes

de velocidade geralmente na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.³⁶ Vários processos podem ser capazes de gerar os radicais $\cdot\text{OH}$ e estão resumidos na Figura 4.

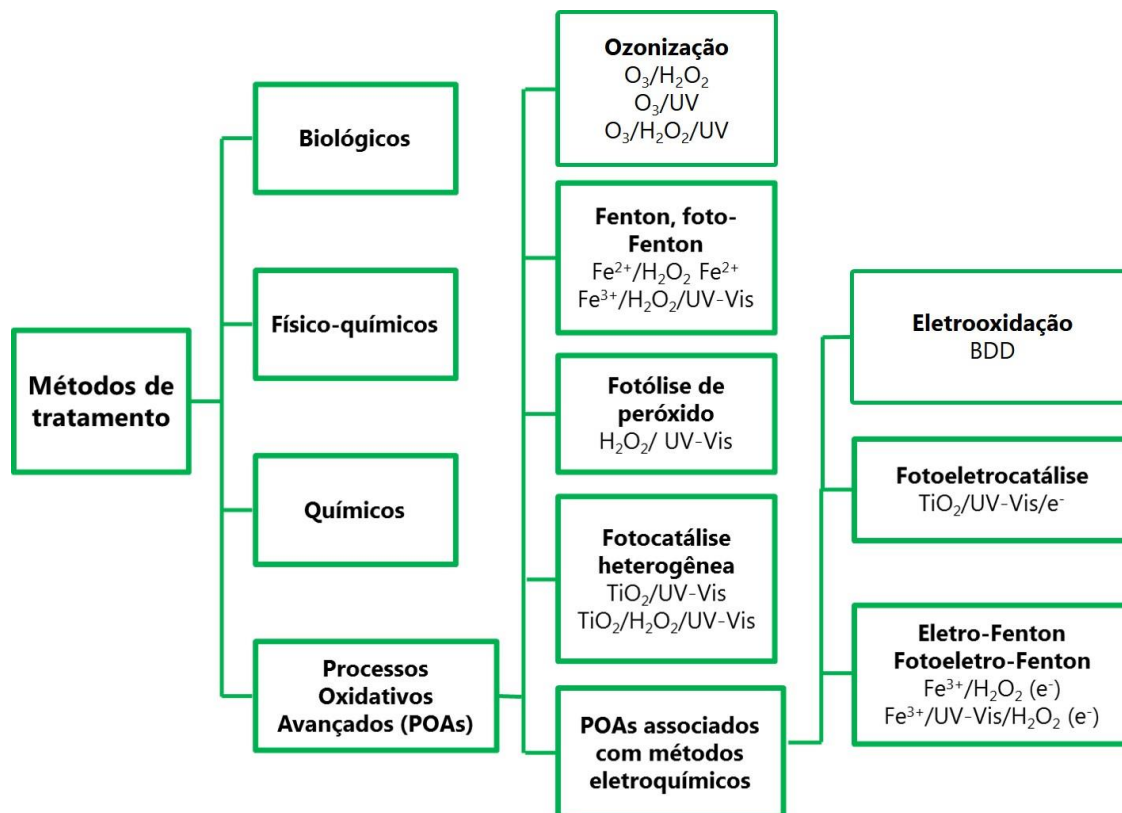


Figura 4 – Métodos de tratamento de poluentes orgânicos

Fonte: adaptado de BESSEGATO; GUARALDO e ZANONI (2014).⁴³

Dentre os diversos métodos baseados em POAs, a fotocatalise heterogênea (FH) merece notoriedade. A FH vem sendo explorada desde a década de 1970^{44,45} e é baseada no uso de materiais semicondutores como fotocatalisadores, sendo o TiO_2 o semicondutor mais empregado.^{36,43} O TiO_2 se tornou um dos materiais mais comuns na área de ciência dos materiais⁴⁶ devido ao fato de ser ambientalmente amigável, ter baixo custo relativo, estabilidade química em ampla faixa de pH, estabilidade térmica, longo tempo de vida do par elétron/buraco (em comparação com outros semicondutores) e pela posição energética de sua banda de valência ser capaz de oxidar água para gerar radicais $\cdot\text{OH}$,⁴⁶⁻⁴⁸ e por isso também o material mais comum em FH. Assim, a fotocatalise vem sendo aperfeiçoada e, devido à sua versatilidade, já foi aplicada à oxidação de orgânicos,⁴⁹⁻⁵¹ inativação de micro-organismos,^{52,53} redução de CO_2 ,^{54,55} entre outros.

Uma alternativa encontrada para contornar algumas dificuldades da fotocatalise e aumentar

significativamente a eficiência dos processos fotocatalíticos é a fotoeletrocatalise. Esta é baseada no uso do TiO_2 irradiado por luz de energia igual ou maior do que seu *band gap* simultaneamente polarizado por um potencial eletroquímico e é descrita na seção a seguir.^{43,56}

2.3 Aspectos gerais da Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise (FEC) pode ser descrita como uma área multidisciplinar que envolve conhecimentos de ciência de superfície, eletroquímica, física de estado sólido e óptica.⁵⁶ O uso de semicondutores como fotocatalisadores, particularmente o TiO_2 , é bastante conhecido desde 1950.^{48,57} No entanto, o grande sucesso relatado por Fujishima e Honda em 1972, demonstrando que a separação da água fotoeletrólise é possível quando um eletrodo de TiO_2 é irradiado por luz de comprimento de onda selecionado, abriu uma janela de fundamental importância na área.⁴⁴ Durante esse período, o mundo estava passando por uma crise do petróleo e a separação da água, em seguida, surgiu como uma fonte de energia alternativa, atraindo a atenção de diversas áreas de pesquisa.⁴⁸ Atualmente, a FEC é uma técnica com princípios consolidados e tem sido aplicada com sucesso em várias vertentes, como na oxidação de compostos orgânicos,⁴⁹⁻⁵¹ redução de íons inorgânicos,^{58,59} inativação de micro-organismos,^{52,53} redução de CO_2 ,^{54,55} e produção de eletricidade e hidrogênio.⁶⁰⁻⁶³

2.3.1 Fundamentos da Fotoeletrocatalise

Os materiais sólidos podem ser classificados em três grupos principais de acordo com a facilidade com a qual eles conduzem uma corrente elétrica: condutores, semicondutores e isolantes. Os metais são bons condutores e os isolantes tem condutividades muito baixas. Os materiais com condutividades intermediárias são os semicondutores, os quais podem ser empregados na técnica de fotocatalise heterogênea.

As propriedades elétricas de um material sólido são uma consequência da sua estrutura de banda eletrônica, ou seja, do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira como essas bandas estão preenchidas com elétrons. De forma simplificada, a Figura 5 mostra um esquema de bandas para os materiais sólidos a uma temperatura de 0 K.⁶⁴

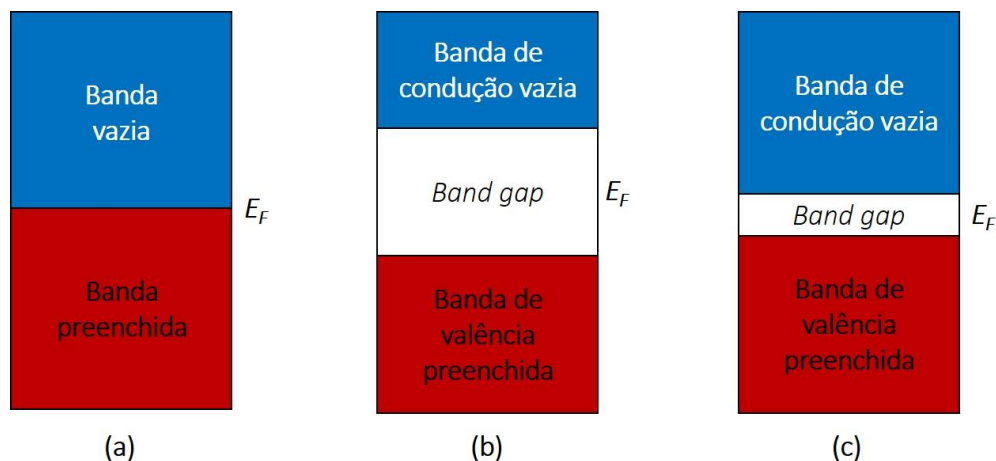


Figura 5 – Estruturas das bandas eletrônicas a 0 K para: (a) metal, onde elétrons podem facilmente superar a energia de Fermi e participar da condução de corrente; (b) isolante, onde a banda de condução é separada da banda de valência por uma energia de *band gap* muito grande e não apresentando elétrons acima da energia de Fermi; (c) semicondutor intrínseco, onde a energia de *band gap* é menor que no isolante e elétrons podem ser excitados para a banda de condução termicamente ou por irradiação de energia maior que a E_{bg} . Em um SC intrínseco (não dopado), o nível de Fermi está aproximadamente no centro do *band gap*. Para semicondutores dopados, o nível de Fermi desloca-se para próximo da banda de condução ou da banda de valência, dependendo do portador de carga majoritário

Fonte: do autor.

Em um semicondutor, os orbitais atômicos estão tão próximos que suas sobreposições geram regiões quase contínuas de energia, formando as chamadas bandas eletrônicas de energia.⁶⁵ Como resultado, um material semicondutor é caracterizado por duas bandas separadas uma região de energia proibida, chamada energia de *band gap*, E_{bg} . Um semicondutor a 0 K é um material isolante, uma vez que a banda de valência (E_{BV} , nível de energia mais baixo) está completamente ocupada, enquanto que a banda de condução (E_{BC} , nível de energia mais alto) está totalmente vazia. O nível de Fermi, E_F , é outra propriedade eletrônica importante de um SC. Termodinamicamente, ele pode ser definido como o potencial eletroquímico de elétrons em uma fase particular (sólido, em nosso caso). O nível de Fermi também pode ser descrito a partir de um ponto de vista estatístico, como a energia na qual a probabilidade de encontrar um elétron é 0,5. Assim, para se tornar condutor, portadores de carga precisam ser criados, usualmente por fotoexcitação. Quando a superfície de um semicondutor é irradiada por luz de energia maior que a de seu *band gap* ($h\nu \geq E_{bg}$), leva-se a geração de um par elétron/buraco pela promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), como mostrado na Figura 6a e representado na Equação 1.^{65,66}



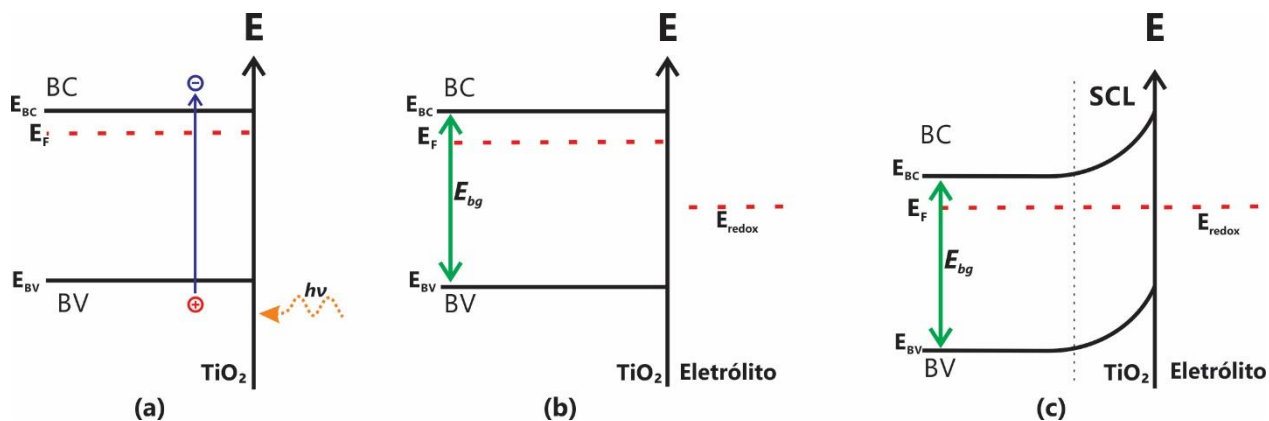
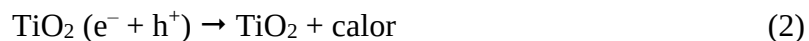


Figura 6 – Representação esquemática do diagrama de energia em um semiconductor do tipo *n*, onde (a) apresenta o mecanismo de geração de carregadores de carga por fotoexcitação; (b) e (c) mostram as bandas energéticas antes e depois do contato com um eletrólito redox, respectivamente, criando o “entortamento de bandas” e camada de carga espacial (SCL)

Fonte: do autor.

No entanto, a exploração dessas espécies em reações químicas é comprometida devido à baixa eficiência fotônica em razão da alta taxa de recombinação de pares elétron/buraco (e^-/h^+), como mostrado na Equação 2:^{67,68}



Assim, esforços têm sido conduzidos para minimizar a recombinação do par e^-/h^+ e o acoplamento de processos eletroquímicos e fotocatalíticos atende essa exigência.

A fotoeletrocatalise é baseada na separação de pares e^-/h^+ fotogerados por um gradiente de potencial.^{43,68–72} O semiconductor deve ser ancorado na superfície de um substrato condutor e assim é usado como um fotoeletrodo. Visando uma melhor compreensão dos mecanismos da fotoeletrocatalise, se faz necessário compreender alguns fenômenos que ocorrem na interface semiconductor/eletrólito.

Quando um semiconductor está em contato com um eletrólito redox, há a formação de uma junção (junção de Schottky) (Figura 6b). No intuito de se estabelecer um equilíbrio entre as duas fases, seus potenciais eletroquímicos devem se igualar. O potencial eletroquímico da solução é determinado pelo potencial redox da solução eletrolítica e o potencial redox do SC é seu nível de Fermi. Se o potencial redox da solução e do SC não se encontram na mesma energia haverá um movimento de carga entre as duas fases, de modo que o excesso de carga do SC não se encontra mais na superfície, como seria para um eletrodo metálico, mas se estende para dentro do SC por

uma distância significativa ($100 - 10000 \text{ \AA}$).⁷³ Para um eletrodo semicondutor do tipo n em circuito aberto, o nível de Fermi é tipicamente mais elevado do que o potencial redox do eletrólito, e, por conseguinte, elétrons serão transferidos do eletrodo para a solução. Portanto, existe uma carga positiva associada com a região de carga espacial, e isto reflete-se em um entortamento para cima na região de interface (Figura 6c). Assim, é criado um “entortamento de bandas” (do inglês, *band bending*) para dentro da fase semicondutora, e a dimensão desse entortamento depende da diferença do nível de Fermi do semicondutor e do eletrólito. A Figura 6a-c ilustra o possível entortamento na interface SC/eletrólito. Dentro do SC, há uma região onde o entortamento ocorre, conhecida como camada de carga espacial (do inglês, *space charge layer, SCL*) ou camada de depleção, a qual é caracterizada pelo esgotamento dos portadores de carga majoritários (para o caso de um semicondutor do tipo n , os elétrons).^{43,47,65,73,74}

A aplicação de um potencial é também uma forma de controlar o nível de Fermi de um SC, e, portanto, ajuda a aumentar a eficiência de separação de carga na camada de depleção, facilitando as reações de portadores de carga na superfície do SC. Apesar de os contornos das bandas no interior do SC serem deslocados pela aplicação de um potencial, acompanhando o nível de Fermi, as bordas das bandas na interface semicondutor/eletrólito não são afetadas. Assim, a magnitude do entortamento dependerá do potencial aplicado. Neste ponto, considerando-se um SC do tipo n tal como o TiO_2 , deve-se distinguir três diferentes situações: **i)** em um certo potencial – mais catódico que o potencial de circuito aberto – não há entortamento das bandas (em OCP há um certo entortamento de bandas para que haja equilíbrio dos potenciais na interface). Sob esse potencial atinge-se uma condição chamada de potencial de banda plana (do inglês, *flat band potential, E_{fb}*), e não há transferência de cargas, como mostrado na Figura 7a; **ii)** se o potencial aplicado é maior do que o potencial de banda plana haverá um aumento no entortamento de bandas; assim, os elétrons serão esgotados e os buracos serão concentrados na superfície (Figura 7b); **iii)** em potenciais mais negativos do que o E_{fb} haverá um excesso de portadores de carga majoritários e assim a camada de carga espacial é denominada camada de acumulação (Figura 7c).^{43,47,65,73,74}

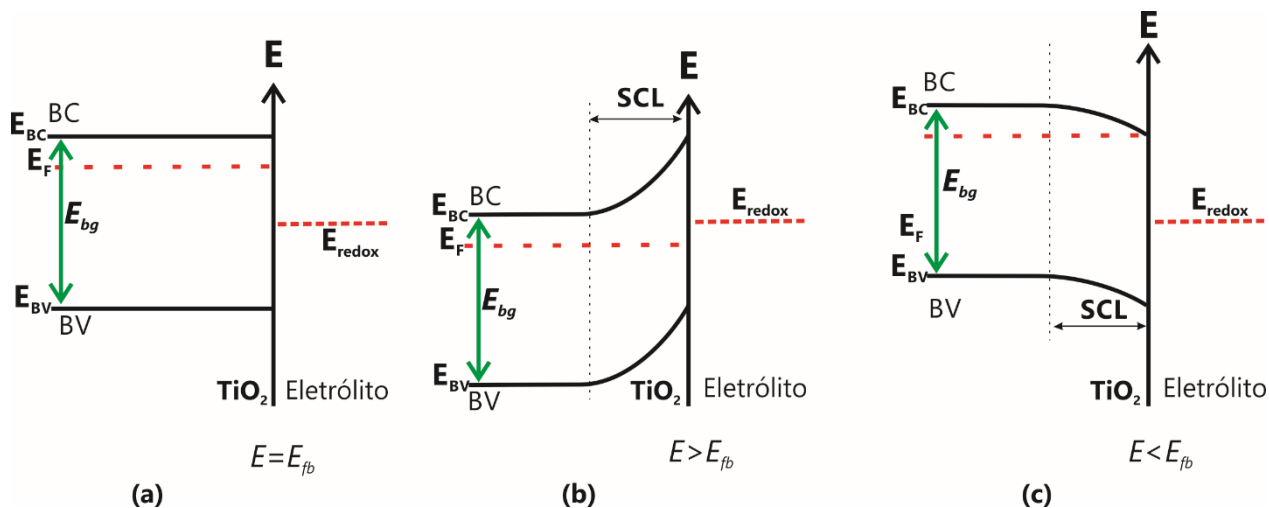


Figura 7 – Diferentes comportamentos de um semiconductor do tipo n quando submetido à aplicação de um potencial: (a) $E = E_{fb}$; (b) $E > E_{fb}$ (formação da camada de depleção); e (c) $E < E_{fb}$ (formação da camada de acumulação)
Fonte: do autor.

Para reações no escuro, a capacidade de transferência de carga de um eletrodo SC depende da formação de camada de acumulação ou de uma camada de depleção. Se existe uma camada de acumulação, o comportamento de um eletrodo semiconductor é similar ao de um eletrodo metálico, uma vez que há um excesso dos portadores de carga majoritários disponíveis para transferência de carga. Em contraste, se houver uma camada de depleção, então existem apenas alguns poucos portadores de carga disponíveis para transferência de carga, e as reações de transferência eletrônica ocorrem lentamente.

No entanto, se o eletrodo é exposto à radiação de energia suficiente, os elétrons fotogerados serão excitados para a banda de condução. Se este processo ocorre no interior do semiconductor, a recombinação elétron/buraco é predominante, concomitantemente com a produção de calor. Por outro lado, se a fotoexcitação ocorrer na região da carga espacial, o campo elétrico na região causará a separação de cargas. Assim, os buracos movem-se para a interface SC/eletrolito e os elétrons se movem para o interior do semiconductor.⁷³ Os buracos fotogerados são altamente reativos e, na interface SC/eletrolito, promoverão a oxidação de moléculas em seu estado reduzido (RED) no qual o potencial formal seja mais negativo do que a energia da banda de valência do SC (Figura 8).^{47,65}

Uma curva típica de corrente vs potencial, na incidência e na ausência de luz, para um semiconductor do tipo n está representada na Figura 9. Para potenciais mais negativos do que o potencial de banda plana (Região I), há uma camada de acumulação (referente ao esquema de

bandas da Figura 7c), e o eletrodo pode funcionar como um cátodo, tanto no escuro quanto sob irradiação. No potencial de banda plana não há corrente, tanto no escuro quanto sob irradiação (Região II), uma vez que não há nenhum campo elétrico para separar quaisquer portadores de carga gerados (equivalente à situação mostrada na Figura 7a). Para potenciais mais positivos do que o potencial de banda plana (Região III), haverá a formação de uma camada de depleção, e por isso, não há corrente anódica no escuro. No entanto, sob irradiação, uma fotocorrente pode ser observada iniciando em potenciais acima do potencial de banda plana do material.⁷³

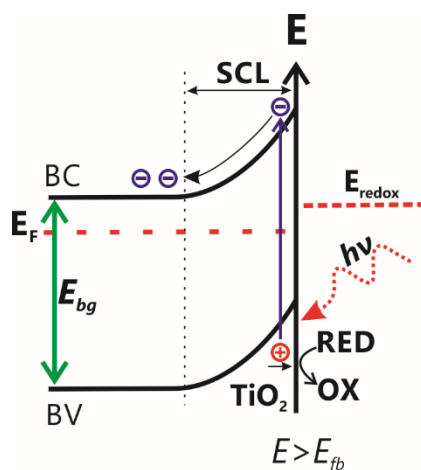


Figura 8 – Representação das bandas de um semicondutor do tipo n , como o TiO_2 , quando exposto a irradiação e sob potencial maior que o E_{fb}

Fonte: do autor.

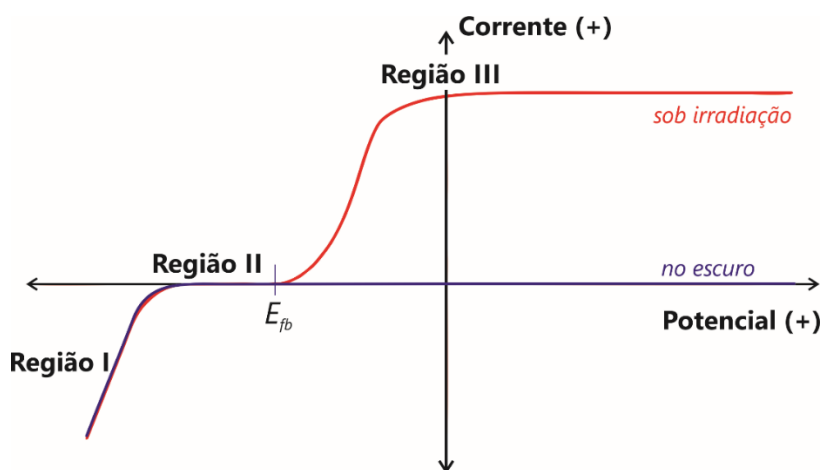


Figura 9 – Curva de corrente vs potencial característica de um semicondutor do tipo n , no escuro e sob irradiação de energia igual ou maior a sua energia de *band gap*

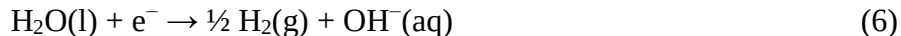
Fonte: do autor.

2.3.2 Oxidação fotoeletrocatalítica de contaminantes

A fotoeletrocatalise é considerada um processo oxidativo avançado (POA) com alta eficiência em processos de degradação e mineralização de uma vasta gama de poluentes orgânicos. O ponto central da FEC situa-se na geração de radicais hidroxila por buracos fotogerados na banda de valência do TiO₂ quando submetido a radiação eletromagnética de energia igual ou maior que sua energia de *band gap* (~387 nm). O potencial oxidante do h⁺ é suficiente para oxidação de espécies H₂O/OH⁻ adsorvidas na superfície do TiO₂ (Equações 3–4) e também para oxidar moléculas orgânicas diretamente (Equação 5).⁵⁶



Ao mesmo tempo, no cátodo do sistema eletroquímico podem ocorrer reações de redução, tal qual a geração de H₂ (Equação 6):



A Figura 10 ilustra um esquema sumarizado para oxidação fotoeletrocatalítica usando um SC do tipo *n* e também para fotocatalise. Os buracos fotogerados na superfície do SC desencadeiam reações de oxidação e os elétrons são transportados através do circuito externo até o contra-eletródo onde reações de redução podem ocorrer. Assim, a recombinação das cargas é minimizada e o rendimento quântico do processo fotocatalítico é melhorada.

Embora o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda envolvendo a aplicação da fotoeletrocatalise na geração de H₂ remonte à década de 1970, por muito tempo o uso da FEC foi preponderante na fotoeletrolise da água e desenvolvimento de células solares. Por outro lado, vários trabalhos foram desenvolvidos sobre a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos.^{75–79} No entanto, em razão das limitações da fotocatalise e da considerável preocupação com compostos emergentes (também chamados de micropoluentes), no início da década de 1990 alguns trabalhos mostraram a potencialidade da fotoeletrocatalise na oxidação de poluentes orgânicos persistentes.^{69,80–82}

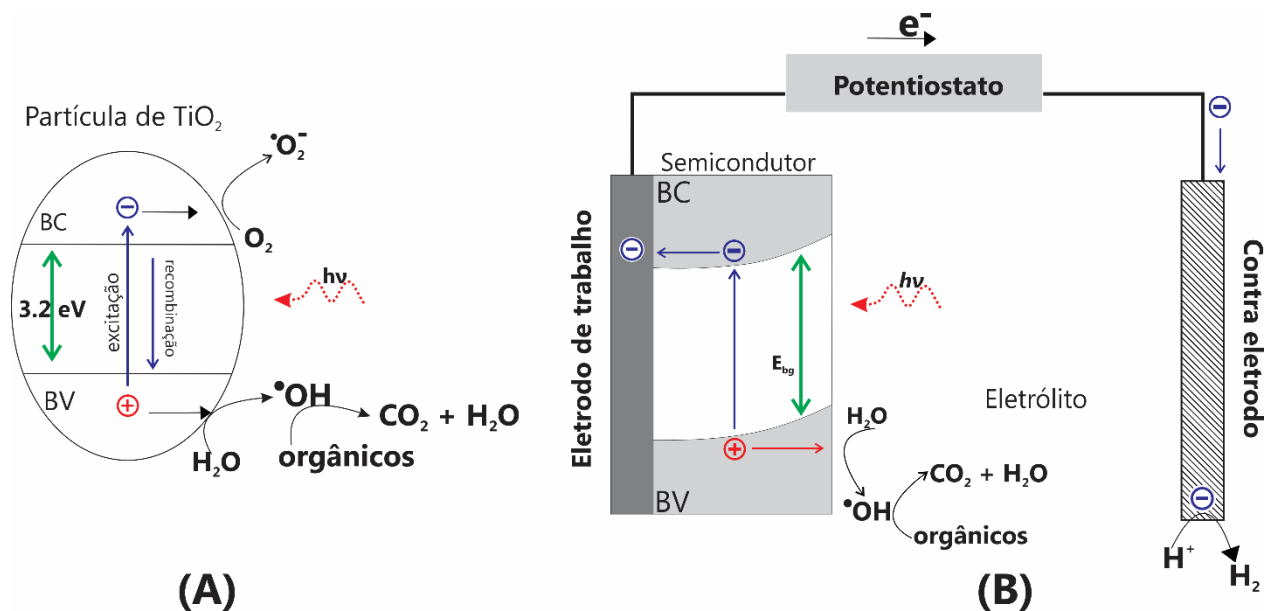


Figura 10 – Representação esquemática do mecanismo da (A) fotocatalise heterogenea e da (B) fotoeletrocatalise para um semicondutor do tipo n , como o TiO_2 , quando irradiado com $h\nu \geq E_{bg}$. O sistema fotoeletroquímico pode operar sob controle de uma fonte ou potenciostato

Fonte: do autor.

Nesses primeiros estudos de Vinodgopal et al.,⁶⁹ Haque e Rusling,⁸¹ e Kim e Anderson,⁸⁰ filmes de TiO_2 foram depositados em substrato de vidros condutores, tais como FTO (*fluorine doped tin oxide*) ou ITO (*indium tin oxide*). Vinodgopal et al.⁶⁹ depositaram uma suspensão de TiO_2 (Degussa® P25) em um vidro condutor para degradação fotoeletrocatalítica do 4-clorofenol. Assim, o uso de fotocatalisadores imobilizados em um substrato, tais como os usados em fotoeletrocatalise, dispensa uma etapa de filtração da suspensão do catalisador que é usado nos sistemas fotocatalíticos e melhora a eficiência do processo pela diminuição da recombinação de cargas. Também foi verificado que, enquanto um sistema fotocatalítico requer constante fornecimento de O_2 para a captura de elétrons fotogerados e assim minimizar a recombinação de cargas, em um sistema fotoeletrocatalítico o borbulhamento não é necessário. Na FEC, a recombinação é minimizada pelo gradiente de potencial criado no filme semicondutor, o qual redireciona elétrons e buracos em diferentes direções. Kim e Anderson⁸⁰ aplicaram um eletrodo de TiO_2 preparado pelo método sol-gel em um substrato de ITO para degradação do ácido fórmico. Nesse trabalho, verificaram que a aplicação de qualquer potencial maior que $0,0 \text{ V}$ (referente ao potencial de banda plana) proporciona um entortamento de bandas suficiente. Esses primeiros trabalhos impulsionaram a aplicação da oxidação fotoeletrocatalítica e formaram as bases para os avanços da técnica.

O progresso recente em fotoeletrocatalise está intimamente relacionado com os avanços em ciência dos materiais, especialmente nanomateriais. Nanomateriais altamente ordenados, tais como nanotubos, nanofios, nanobastões, entre outras arquiteturas unidimensionais (1D),⁴⁷ tornaram-se foco de intensa pesquisa, principalmente devido às propriedades de grande área superficial e excelente transporte eletrônico. O uso de fotocatalisadores com maior área superficial pode aumentar a eficiência da FEC devido à maior disponibilidade de sítios reativos para geração de radicais $\cdot\text{OH}$, e a melhora no transporte eletrônico pode proporcionar um aumento no tempo de vida dos portadores de carga, diminuindo a taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Outro desafio ainda é o desenvolvimento de semicondutores estáveis que possam ser ativados por radiação solar, uma vez que o TiO_2 demanda radiação ultravioleta ($< 390 \text{ nm}$), correspondente a apenas 5% da radiação solar disponível.⁸³

Devido ao êxito obtido pelo uso destes eletrodos na degradação fotoeletrocatalítica de corantes têxteis e outros contaminantes,^{50,84,85} a aplicação destes materiais no desenvolvimento de novas metodologias para o tratamento de corantes usados na indústria de cosméticos é altamente relevante. Assim, os desafios enfrentados na área, tais como melhorar o desempenho dos materiais baseados em TiO_2 para alcançar total mineralização dos compostos orgânicos, ativar o semicondutor com luz solar e sintetizar eletrodos por meios mais econômicos, torna imprescindível a busca por novos materiais com arquitetura em escala nanométrica com propriedades químicas e físicas diferenciadas daquelas usuais.

2.4 Nanotubos de TiO_2

Entre as morfologias de nanoestruturas de TiO_2 , os nanotubos (NT) de TiO_2 auto-organizados e auto-alinhados perpendicularmente, fabricados por anodização eletroquímica, constituem uma classe de materiais com grande área superficial interna e têm atraído grande interesse em várias áreas, tais como sensores,^{86,87} células solares corante-sensitizadas,^{88,89} biossensores,⁹⁰ aplicações relacionadas à biomedicina,^{91,92} processos foto(eleto)catalíticos,^{49,50,93,94} e em processos visando à geração de energia, seja ela pela produção de hidrogênio,⁹⁵⁻⁹⁷ ou pela redução de CO_2 .^{98,99}

Os nanotubos de TiO_2 (TiO_2NTs) apresentam a maior razão de área superficial/área geométrica¹⁰⁰ a qual pode ser facilmente preenchida com o eletrólito de contato e permitindo ótimo

transporte de carga entre a interface TiO_2 /eletrólito.¹⁰¹ Além disso, uma vez que a camada de nanotubos é crescida diretamente sobre o substrato de Ti, obtém-se ótimo contato elétrico na interface óxido/metal.¹⁰² Devido à sua natureza bem orientada e ordenada, essa arquitetura torna-os excelentes caminhos de percolação eletrônica para transferência de carga linear entre interfaces, já que as paredes dos nanotubos constituem uma via de direção única.^{98,101} A Figura 11 apresenta uma representação da transferência de carga em um material de TiO_2 nanoparticulado e em nanotubos de TiO_2 . Em um eletrodo nanoporoso, por exemplo, as cargas são transferidas randomicamente de partícula para partícula, diminuindo o tempo de vida dos portadores de carga e aumentando a recombinação dos pares e^-/h^+ em comparação aos nanotubos de TiO_2 , onde a transferência de carga é linear.

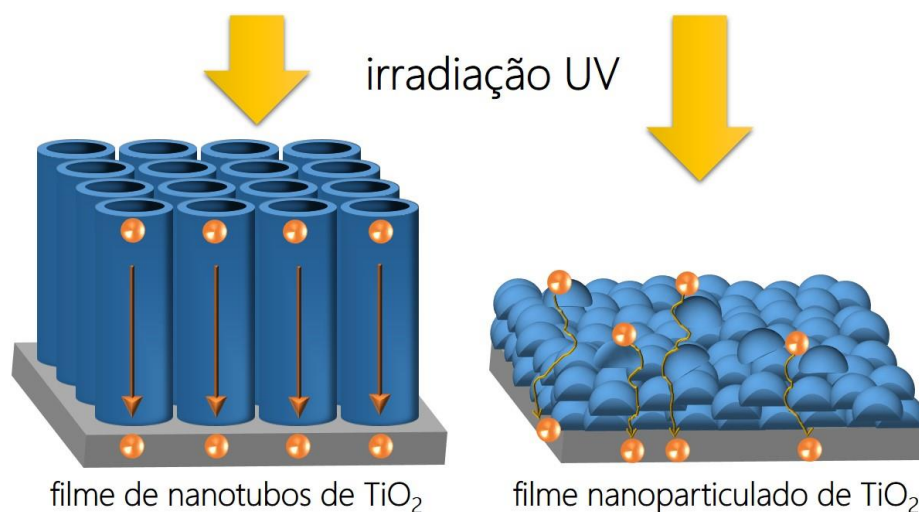


Figura 11 – Representação da transferência eletrônica em eletrodos de nanotubos e nanoparticulado de TiO_2 . Nos nanotubos, a transferência do elétron fotogerado até o substrato metálico é linear, enquanto no material nanoparticulado enfrenta um caminho randômico

Fonte: do autor.

Como exemplos que confirmam esse fenômeno, Xin et al.¹⁰³ mostraram que o uso de nanotubos de TiO_2 foi muito mais eficiente na degradação do herbicida alachlor do que o eletrodo de filme fino. Além disso, enquanto a fotocatalise (TiO_2NT , sem aplicação de potencial) atingiu apenas 60% de degradação, a fotoeletrocatalise alcançou 95% ao final de 2 h de tratamento. No mesmo sentido, Cardoso e Zanoni¹⁰⁴ mostraram que fotoânodos de TiO_2NT foram significativamente mais eficientes que eletrodos de nanofios e nanoporosos de TiO_2 na degradação da 4,4'-oxidianilina. Em adição, enquanto a fotoeletrocatalise com os TiO_2NT alcançou 100% de

mineralização com 120 min de tratamento, a fotocatalise mineralizou pouco mais de 40%, mesmo ao final de 200 min de tratamento.

2.4.1 Mecanismo de formação dos nanotubos de TiO_2 por anodização eletroquímica

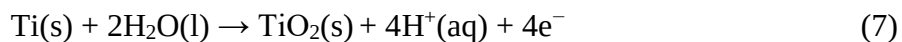
Os nanotubos de dióxido de titânio podem ser sintetizados na forma de pó ou em arranjos de nanotubos auto-organizados crescidas em um substrato de titânio metálico. Várias técnicas para a preparação de TiO_2NTs foram relatadas, tais como métodos hidro/solvotérmico,¹⁰⁵ de sol-gel,¹⁰⁶ métodos assistidos por molde,¹⁰⁷ e anodização eletroquímica.^{98,108,109} Entre eles, o crescimento de TiO_2NTs por anodização eletroquímica em um eletrólito contendo íons fluoreto é menos caro e mais simples e permite um controle preciso das dimensões apresentando a disposição mais ordenada de nanotubos.¹⁰⁹

Para o titânio e outros metais de transição, já é conhecido há mais de 50 anos que é possível crescer uma camada compacta de óxido de espessura considerável (ao redor de 100 nm) por anodização em um eletrólito aquoso.¹⁰⁸ No entanto, o preparo de uma morfologia completamente diferente de óxido auto-organizado pode ser obtida se íons fluoreto estiverem presentes no eletrólito e se condições adequadas de anodização forem aplicadas, conforme relatado inicialmente por Zwilling e colaboradores em 1999.¹¹⁰ Em geral, a morfologia e a estrutura do óxido poroso podem ser afetadas fortemente pelos parâmetros eletroquímicos (voltagem de anodização) e da solução (como $[\text{F}^-]$ e pH).¹⁰⁸

Na prática, um eletrodo de titânio metálico (ânodo) sobre o qual deseja-se crescer o óxido é conectado ao polo positivo de uma fonte de alimentação, e ao polo negativo é conectado a uma peça de platina (ou outro material, tal como carbono, por exemplo) que atua como cátodo (Figura 12a). Os eletrodos são colocados numa solução eletrolítica e quando um potencial é aplicado no sistema, o metal reage com os íons de oxigênio do eletrólito, fazendo crescer uma camada de óxido na superfície. Os elétrons resultantes da oxidação fluem através do circuito externo para alcançar o cátodo, onde podem reagir com os íons H^+ gerando H_2 .⁹⁸

Os principais processos que regem a formação dos nanotubos de dióxido de titânio em eletrólitos contendo íons fluoreto por oxidação anódica podem ser explicados pelas seguintes etapas que ocorrem simultaneamente (representadas esquematicamente na Figura 12a):^{98,108}

1ª etapa – O crescimento do óxido na superfície do metal devido à interação de espécies do metal oxidadas (Ti^{4+}) com o íon O^{2-} ou OH^- (provido pela água), conforme as Equação 7:



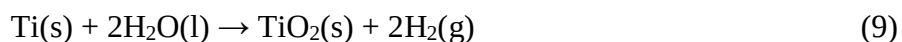
2ª etapa – A continuidade do crescimento do óxido se dá pela migração dos íons O^{2-} pela camada de óxido inicialmente formada (camada de barreira), controlados pelo campo elétrico, até atingir a interface metal/óxido onde ocorrerá a reação com o metal. Nesta etapa os cátions Ti^{4+} são removidos da interface metal/óxido através da aplicação de um campo elétrico que se move em direção à interface óxido/eletrólito.

3ª etapa – Dissolução do óxido assistida pelo campo elétrico aplicado: as ligações Ti–O sofrem polarização e são enfraquecidas, promovendo dissolução dos cátions metálicos. Assim, íons Ti^{4+} dissolvem no eletrólito e os ânions O^{2-} migram em direção à interface metal/óxido para interagir com o metal.

4ª etapa – A formação dos poros ocorre como resultado da dissolução química localizada do dióxido de titânio devido ao ataque dos íons fluoreto com a formação do complexo solúvel de $[\text{TiF}_6]^{2-}$, conforme a Equação 8.



No cátodo há evolução de hidrogênio ($2\text{H}^+\text{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{(g)}$) e a reação global da formação do óxido pode ser descrita pela Equação 9:



Nos estágios iniciais do processo de anodização, a dissolução assistida pelo campo elétrico é dominante devido ao campo elétrico ser relativamente grande através da fina camada de óxido. Assim, são formados pequenos “*pits*” devido à dissolução localizada do óxido, os quais agem como centros formadores dos poros que serão posteriormente convertidos em tubos mais densos e uniformes pela superfície. O crescimento do poro ocorre para o interior do filme de óxido. A espessura do filme de nanotubos cessa de aumentar quando a taxa de dissolução química do óxido na superfície do tubo torna-se igual à taxa do movimento para interior da interface metal/óxido na base do tubo.^{98,108}

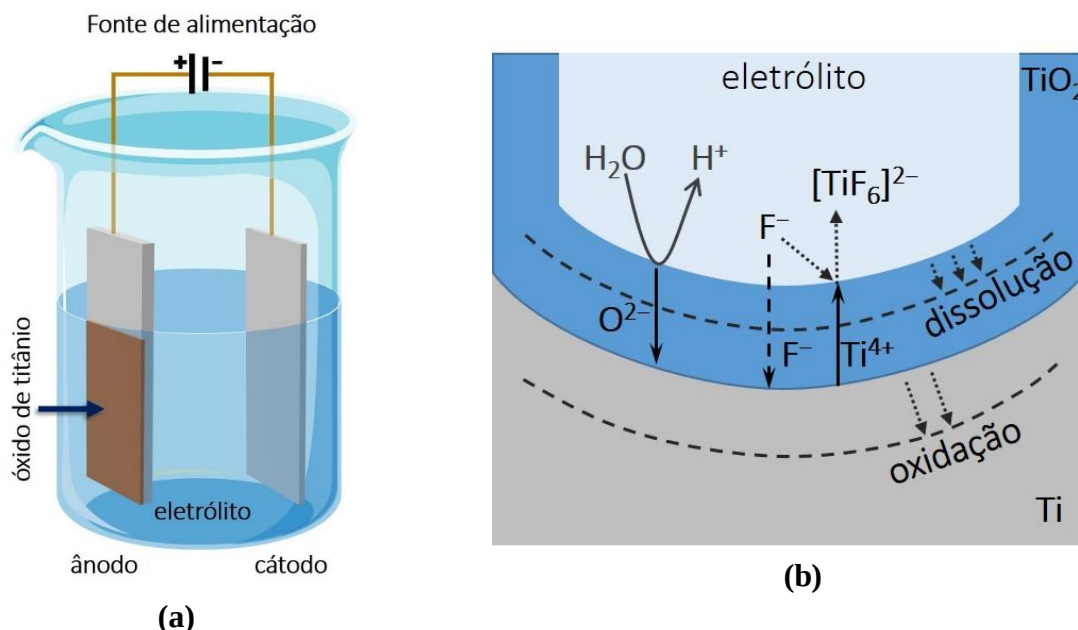


Figura 12 – (a) Esquema representando o arranjo de uma célula eletroquímica utilizada para preparação de filmes de óxido de titânio por anodização de uma placa de Ti metálico; e (b) representação esquemática do mecanismo da anodização de uma placa de Ti metálico na presença de íons fluoreto para formação dos nanotubos de TiO_2
Fonte: (a) do autor e (b) adaptada de Macak et. al (2007).¹⁰⁸

2.4.2 Dopagem/modificação dos nanotubos de TiO_2

No intuito de minimizar os custos da fotoeletrocatalise no tratamento de poluentes em água, grandes avanços têm sido alcançados na busca por materiais fotoativos usando semicondutores nanoestruturados, capazes de serem mais ativos sob irradiação por luz visível.^{47,101,111} Levando em conta que a fração de luz UV corresponde a somente cerca de 5% da luz solar, esforços têm sido concentrados na direção de tornar o TiO_2 responsivo à luz visível principalmente por meio da incorporação de cátions (Cr^{112} , Fe^{113} , W^{114} e Zr^{115}) ou ânions (tais como B^{116} , C^{97} , N^{117}), ou por meio da decoração da superfície com metais nobres^{52,94,118,119} ou outros semicondutores de menor energia de *band gap*.^{31,120,121}

Dopagens do TiO_2 com ânions ou cátions, também chamados de fotocatalisadores de segunda geração,¹²² têm sido conduzidas com sucesso para obtenção de materiais mais fotoativos na região visível do espectro. A Figura 13 mostra esquemas para as diferentes propostas de mecanismo desse tipo de dopagem. Alguns pesquisadores propõem que a dopagem aniônica desloca o limite da banda de absorção do TiO_2 para menores energias através do estreitamento do *band gap* (Figura 13c). No entanto, alguns trabalhos propõem que um material dopado apresenta transições eletrônicas a partir de estados localizados no *band gap* para a banda de condução desse

semicondutor (Figura 13b). Outras propostas para o deslocamento da banda de absorção em direção ao visível estão relacionadas à formação de centros de cor, os quais incluem centros de Ti^{3+} e vacâncias de oxigênio (Figura 13e).¹²² Os centros de cor são um tipo de estado de energia internos ao *band gap*, os quais são formados em um óxido de metal em consequência da perda de um átomo de oxigênio. O par de elétrons que permanece preso na cavidade dá origem a um centro F ; um centro F^+ com carga positiva é equivalente a um único elétron residente na vacância de oxigênio. A vacância de oxigênio deficiente em par de elétrons é referida como um centro F^{++} duplamente carregado; os elétrons deixados na cavidade também podem reagir com Ti^{4+} adjacente, dando origem à centros Ti^{3+} .¹²³ Embora haja várias propostas buscando explicar a razão para o deslocamento, não é possível chegar a um acordo acerca do papel dos dopantes, uma vez que não há um consenso da comunidade científica.^{43,122,123}

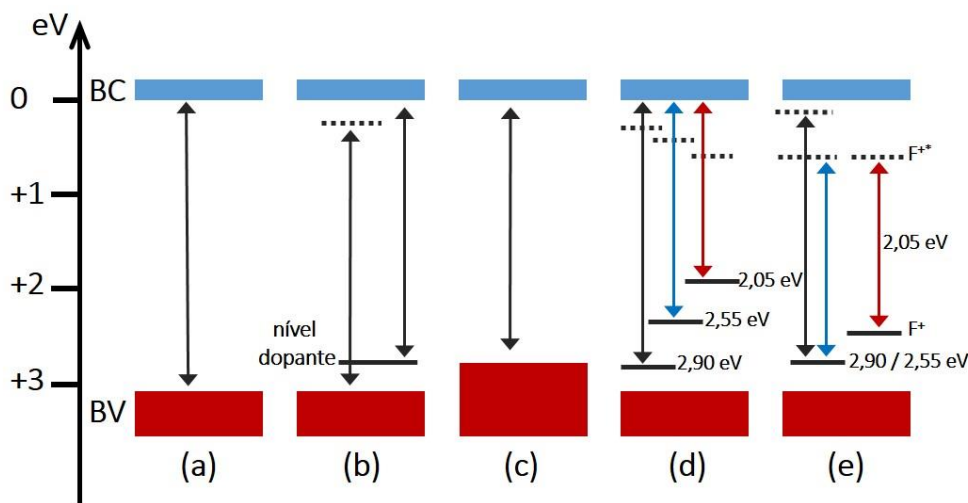


Figura 13 – Vários esquemas que ilustram as possíveis alterações que podem ocorrer com a estrutura eletrônica do *band gap* do TiO_2 (anatase) a partir da dopagem com vários elementos não-metálicos (a) *band gap* do TiO_2 não modificada (3,2 eV); (b) TiO_2 dopado com os níveis de dopante localizadas perto da BV e da BC; (c) estreitamento do *band gap* resultante da ampliação da BV; (d) níveis dopantes localizados e transições eletrônicas para a BC; e (e) transições eletrônicas de níveis localizadas perto do BV para os seus estados excitados correspondentes de centros Ti^{3+} e F^+

Fonte: adaptado de Serpone, 2006.¹²²

Asahi e colaboradores¹²⁴ mostraram que o TiO_2 poderia ser ativado por luz visível pela dopagem substitucional com nitrogênio, devido à interação de orbitais p do N com orbitais $2p$ do oxigênio, e assim obter uma diminuição na energia do *band gap*. A inserção de N na estrutura cristalina do TiO_2 é viável devido ao seu pequeno tamanho atômico, sua baixa energia de ionização

e alta estabilidade. A partir daí, surgiram muitos trabalhos avaliando a eficiência da dopagem com N por diferentes técnicas de preparo, e também com diferentes elementos.⁸³ Cálculos teóricos de Lin et al.¹²⁵ sugeriram que a interação dos orbitais de O e N somente ocorrem em altas concentrações do dopante (~20%), o que na prática levaria à formação de TiN e é questionável se o SC poderia manter sua integridade química, e portanto sua estabilidade. É provável que níveis de N 2p estão localizados logo acima da banda de valência do TiO₂.

Também é conhecido que a dopagem do TiO₂ com metais, tais como Cr,¹¹² Fe,¹¹³ W,¹¹⁴ e Zr,¹¹⁵ pode formar novos níveis de energia tanto dentro das bandas de valência ou condução, quanto além delas, diminuindo assim a energia de *band gap*. No entanto, metais de transição podem também atuar como sítios de recombinação e podem causar instabilidade térmica à fase anatase do TiO₂.^{72,123} Outro método relatado na literatura é baseado na incorporação de mais de um ânion e/ou cátion na estrutura do TiO₂, chamado de co-dopagem, que mostrou-se mais eficiente do que a dopagem com apenas um dos elementos, como no caso do trabalho de Liu et al.¹²⁶ avaliando a co-dopagem com N e Zr. O mesmo foi observado para a co-dopagem com B/F,¹²⁷ Pt/N,¹²⁸ N/F,¹²⁹ entre outros.

A preparação de compósitos de semicondutores também é outra estratégia empregada para obtenção de materiais com características superiores. O acoplamento de dois semicondutores com energias apropriadas de BV e BC tem o objetivo de diminuir a recombinação de cargas devido à transferência de cargas de um SC para outro e está representada na Figura 14a. Além disso, dependendo da energia de *band gap* do SC, o compósito pode ser ativado por radiação visível. Exemplos de semicondutores de menor energia de *band gap* que são combinados com o TiO₂ são o CdS,¹³⁰ o Sb₂S₃,³¹ e o WO₃,⁷⁰ entre outros.

Outra alternativa relatada no sentido de aumentar a eficiência fotoeletrocatalítica é a decoração da superfície do TiO₂ com (nano)partículas de metais nobres, tais como Ag, Au, Pt e Pd, por exemplo. Quando um SC e uma partícula metálica estão em contato, uma barreira de Schottky pode ser formada no material, devido aos diferentes níveis de Fermi dos componentes em contato. Portanto, há uma retificação de carregadores de carga onde a diferença energética na interface SC/metálica direciona os elétrons fotogerados da BC para a nanopartícula metálica. Em outras palavras, o metal age como uma armadilha de elétrons, minimizando a recombinação do par e⁻/h⁺ e aumentando a eficiência fotoeletrocatalítica, como mostrado na Figura 14b.¹²³ Também já foi relatada a diminuição do *band gap*, permitindo absorção da luz visível.^{93,131,132}

Em adição aos diferentes tipos de modificação mencionados anteriormente, há algumas outras estratégias usadas para aumentar a eficiência fotoeletrocatalítica de materiais de TiO_2 reportadas na literatura: i) imobilização de compostos orgânicos na superfície do TiO_2 como o ácido salicílico, que atua como um aceptor de buracos fotogerados;¹³³ ii) sensibilização do TiO_2 com corantes, aumentando a absorção de luz na região visível do espectro;¹³⁴ iii) auto-dopagem eletroquímica do TiO_2 por meio da redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} , resultando em um aumento expressivo da condutividade e absorção de irradiação visível;¹³⁵ iv) acoplamento com compostos mais condutores, tais como a polianilina¹³⁶ ou nanotubos de carbono;¹³⁷ v) modificação com polímeros de impressão molecular (MIP), no intuito de aumentar a adsorção específica de um certo poluente e também aumentando a absorção de radiação visível.¹³⁸

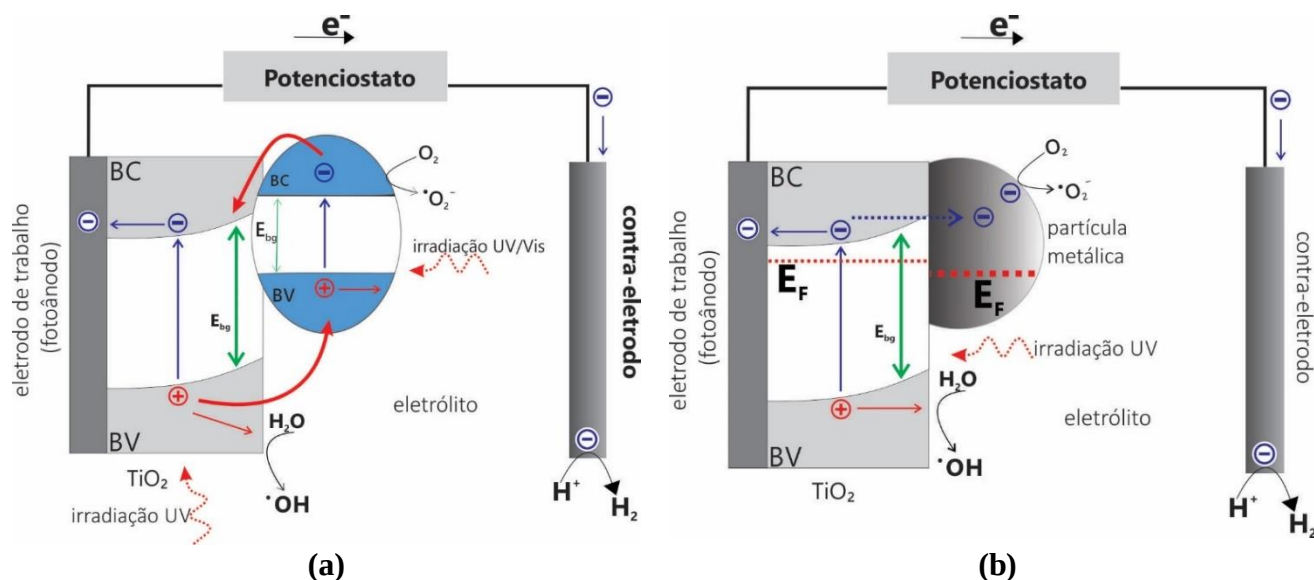


Figura 14 – Representação esquemática do mecanismo de fotoeletrocatalise do TiO_2 (a) acoplado a um semiconductor com atividade na região do visível e (b) acoplado a uma partícula metálica

Fonte: do autor.

Deste modo, seria também relevante investigar o efeito da modificação com Sb_2S_3 e da dopagem com boro nas propriedades eletrônicas e ópticas dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 e sua aplicação na degradação fotoeletrocatalítica de corantes de cabelo e efluentes de salão de beleza visando melhor aproveitamento da luz de lâmpadas comerciais irradiando na região do UV e visível ou ativação por luz solar. Isto seria importante, pois a dopagem ou modificação de materiais nanoestruturados de TiO_2 constitui-se de um importante avanço na busca por materiais estáveis,

com excelente transporte eletrônico e absorção na região do visível para aplicação na técnica de fotoeletrocatalise.

O sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) é um semicondutor do tipo *n*, muito promissor em função do seu enorme potencial na aplicação de conversão em energia solar, com grande importância em sistemas fotovoltaicos em função do seu alto coeficiente de absorção ($1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ em 450 nm) e um *band gap* de aproximadamente 1,7 eV quando na forma ortorrômbica (estibinita).^{139,140} Recentemente o Sb_2S_3 tem recebido atenção em conversão de energia solar,^{89,140,141} contudo poucos trabalhos relatam seu uso em aplicações fotocatalíticas^{142,143} e não há estudos de sua aplicação em sistemas fotoeletrocatalíticos. Dentre as técnicas de síntese de nanopartículas de Sb_2S_3 , merece destaque a deposição por banho químico (DBQ), por ser simples e não necessitar de altas temperaturas. A técnica ainda permite o controle da espessura do filme, bem como a alteração de propriedades ópticas e elétricas pela adição de materiais adequados no banho químico.¹⁴⁴

Átomos de boro podem ser inseridos na rede do TiO_2 , onde orbitais *p* de átomos de boro podem interagir com os orbitais O 2*p*, criando níveis de energia intermediários (entre a BV e a BC) levando a um deslocamento da absorção do TiO_2 para a região do visível.^{145,146} Conforme a literatura, nanotubos de TiO_2 dopados com boro (B- TiO_2NT) foram obtidos por deposição por vapor químico,^{146,147} eletrodeposição¹⁴⁸ e adição de ácido bórico no eletrólito de produção dos nanotubos por anodização eletroquímica.¹⁴⁹ Os autores relataram um deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda (na língua inglesa usa-se o termo *red shift*), cujo efeito pode ser explicado por duas teorias: i) introdução de níveis aceptores e doadores no *band gap* e ii) mistura dos estados provenientes da impureza dopante (no caso o boro), com estados O 2*p*.¹⁴⁸

No entanto, mesmo com os avanços promissores da fotoeletrocatalise, um dos grandes problemas para o desenvolvimento de um reator fotoeletrocatalítico capaz de promover altas taxas de mineralização é a baixa efetividade do processo em efluentes contendo alta concentração de compostos orgânicos. Estudos anteriores do grupo que investigaram a aplicação direta da fotoeletrocatalise no tratamento de efluentes da indústria têxtil têm demonstrado que a limitação do método é sua aplicação em efluentes altamente coloridos.¹⁵⁰ Em efluentes concentrados, parte da irradiação emitida pela fonte é absorvida pela solução, diminuindo assim a quantidade de fótons que ativam a superfície do eletrodo semicondutor e, portanto, menor quantidade de radicais hidroxila responsáveis pela oxidação dos contaminantes é gerada. Neste caso, métodos combinados de tratamento poderiam ser uma alternativa para efluentes altamente coloridos.

Deste modo, a investigação da eficiência da combinação da ozonização com a fotoeletrocatalise é altamente relevante. A combinação ozonização/fotoeletrocatalise (O_3 +FEC) é um sistema interessante, uma vez que o borbulhamento de O_2/O_3 pode prover o transporte de massa, além do fato de o O_3 ser um conhecido agente oxidante, que pode contribuir na diminuição da intensidade da cor e favorecer a fotoeletrocatalise. Assim, os desafios enfrentados na área de aplicação em efluentes com alta coloração poderiam ser contornados, bem como uma melhoria no desempenho dos métodos de tratamento para alcançar total mineralização dos compostos orgânicos.

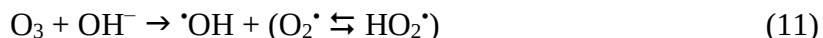
2.5 Ozonização

O ozônio (O_3) é um poderoso agente oxidante (com potencial de oxidação de 2,07 V), geralmente produzido *in situ* por uma descarga elétrica na presença de oxigênio. O ozônio foi descoberto no final de 1700 e foi cientificamente identificado como um composto em 1840. Dez anos depois, o primeiro gerador de ozônio foi construído e em 1896 a primeira patente para um gerador de ozônio foi depositada por Nikola Tesla.¹⁵¹ Até o final do século XIX, o ozônio já estava em uso no tratamento de água potável na Holanda.

Duas reações do ozônio com substâncias orgânicas podem ser distinguidas em água dependendo do pH. Em meio ácido, o ozônio dissolvido ataca seletivamente moléculas orgânicas, R, (ozonólise), resultando na formação de aldeídos e ácidos carboxílicos como produtos, os quais não reagem com o O_3 (Equação 10).¹⁵² As ligações mais susceptíveis à ozonólise são ligações C=C, grupos OH, CH_3 e OCH_3 e átomos carregados negativamente (N, P, O, S).¹⁵²⁻¹⁵⁴



Em meio básico, o ozônio se decompõe em radicais hidroxila, os quais por sua vez, atacam as moléculas orgânicas rapidamente, levando a mineralização não seletiva (Equação 11). Assim, em soluções com pH mais elevado a taxa de decomposição do O_3 para gerar radicais hidroxila pode ser acelerada, aumentando a destruição de compostos orgânicos em relação ao ozônio.¹⁵²



Apesar da ozonização ser amplamente empregada comercialmente em larga escala, as suas limitações, como o fato de não ser possível alcançar mineralização total da matéria orgânica, reações de cinética relativamente lenta e seletivas levaram ao desenvolvimento de um campo de

pesquisa bastante abrangente: a ‘ozonização catalítica’, que se baseia na conversão do ozônio em radicais hidroxila. Em contraste com a ozonização pura, a ozonização catalítica permite a formação efetiva de radicais $\cdot\text{OH}$ também em valores de pH ácido e assim pode ser considerada como um processo oxidativo avançado.¹⁵⁵ Os processos de ozonização catalítica podem ser divididos em homogêneos (quando a decomposição do O_3 é realizada por íons de metais de transição, como Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Co^{2+}) e heterogêneos (quando a decomposição do O_3 é realizada por catalisadores sólidos, como por exemplo óxidos metálicos de MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3).^{155,156} Ainda é possível a decomposição catalítica do ozônio a radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da combinação com a fotocatalise, que se utiliza do TiO_2 sob irradiação UV, chamada de ozonização fotocatalítica.¹⁵²

2.5.1 Ozonização fotocatalítica

Desde o final da década de 1990, alguns pesquisadores têm combinado a oxidação fotocatalítica à ozonização.^{152,154} De forma geral, o acoplamento de dois POAs aumenta previsivelmente a geração de radicais hidroxila e, portanto, leva a maiores taxas de mineralização e em tempos menores. Foi o que mostraram Sanchez et al.¹⁵⁴ em 1998, na degradação da anilina. Embora o tratamento por ozonização seguido por fotocatalise tenha sido satisfatório, a degradação simultânea pelas duas técnicas resultou em remoção de carbono orgânico total muito superior. Assim, foi proposto um mecanismo de formação de radicais hidroxila catalisado pelo uso de TiO_2/UV , onde o O_3 reage com o elétron foto gerado do TiO_2 sob iluminação, gerando o radical ozonídeo ($\text{O}_3^{\cdot-}$) na camada de adsorção, segundo as Equações 12,13.

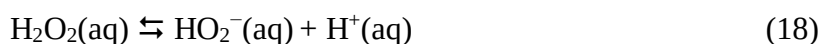
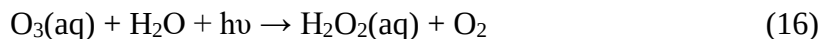


Os radicais ozonídeo rapidamente reagem com H^+ em solução gerando o radical $\text{HO}_3^{\cdot}$, que se quebra em O_2 e radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 14–15).



Além da decomposição fotocatalítica do ozônio descrita nas Equações 14–15, o ozônio atua como um sequestrador de e^- como observado na Equação 13. A afinidade eletrônica do ozônio (de 2,1 eV) é maior do que a do oxigênio (de 0,44 eV).¹⁵⁷ Assim, os elétrons são sequestrados da superfície do TiO_2 , diminuindo a recombinação de cargas e, portanto, produzindo maior quantidade

de radicais que por sua vez atuam na degradação dos compostos orgânicos.¹⁵² Em adição, o O₃ pode ser decomposto em radicais hidroxila por meio da radiação UV, já existente em um sistema fotocatalítico, segundo o mecanismo mostrado nas Equações 16–22.¹⁵²



Em resumo, radicais $\text{OH}^\bullet$ podem ser formados pela combinação do ozônio em um sistema TiO₂/UV, por meio da decomposição fotocatalítica e da decomposição UV. Além disso, o O₃ pode capturar o elétron fotogerado diminuindo a recombinação de cargas. Por esses motivos, pode-se afirmar que o sistema O₃/TiO₂/UV pode aumentar a taxa de degradação por um efeito sinérgico entre fotocatalise e ozonização.¹⁵²

O sinergismo é geralmente discutido em termos de ‘percentagem de degradação’ ou constantes cinéticas, sendo que vários autores provaram a eficiência amplamente superior da combinação simultânea de O₃ e TiO₂/UV. Por exemplo, Rajeswari e Kanmani¹⁵⁸ mostraram que a constante cinética de oxidação do pesticida carbaril pelo sistema O₃/TiO₂/UV é 2,3 e 4,4 vezes maior do que aquelas dos sistemas O₃/UV e TiO₂/UV, respectivamente. Oyama e colaboradores¹⁵⁹ mostraram que a ozonização fotocatalítica apresenta uma taxa de 4,7 ppm/L/kJ na degradação do 2-clorofenol, enquanto a soma da fotocatalise e ozonização é de apenas 0,71 ppm/L/kJ, o que representa uma sinergia de 6,6 vezes.

Apesar da eficiência da ozonização fotocatalítica e seus efeitos sinérgicos na decomposição de contaminantes em água, aspectos econômicos também precisam ser considerados. Comparando a fotocatalise na presença de oxigênio (que consome apenas eletricidade para fonte de irradiação) com a ozonização fotocatalítica (que requer eletricidade adicional para o gerador de ozônio), à primeira vista a ozonização fotocatalítica pode parecer mais onerosa. No entanto, em razão do sinergismo e da maior velocidade de degradação da O₃/TiO₂/UV, tal combinação resulta em um consumo de energia específico muito menor.^{152,160}

Dadas as vantagens do sistema $O_3/TiO_2/UV$, pode-se afirmar que a combinação da fotoeletrocatalise com a ozonização pode alcançar resultados muito superiores, devido à superioridade da fotoeletrocatalise em relação à fotocatalise. Em adição, o uso de materiais nanoestruturados e dopados pode proporcionar maiores taxas de degradação e ainda com a possibilidade de uso da radiação solar, criando assim um sistema mais econômico e eficiente. Segundo nosso conhecimento, não há relatos na literatura da combinação da fotoeletrocatalise com a ozonização, o que torna o trabalho inédito e muito promissor.

3 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi preparar e caracterizar materiais mais eficientes baseados em nanotubos de TiO_2 e sua modificação com depósitos de Sb_2S_3 e dopagem com boro para aplicação em fotoeletrocatalise, com o intuito de desenvolver uma nova e potencial combinação de processos fotoeletrocatalíticos e ozonização para degradação de corantes e efluentes de tintura de cabelo.

Para isto, os seguintes objetivos específicos foram estudados:

- Preparar e caracterizar nanotubos de TiO_2 modificados com Sb_2S_3 por deposição por banho químico;
- Comparar a eficiência das degradações fotocatalítica e fotoeletrocatalítica com os eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados e não modificados com Sb_2S_3 ;
- Preparar e caracterizar eletrodos de nanotubos de TiO_2 dopados com boro;
- Investigar a eficiência da degradação fotoeletrocatalítica do corante Ácido Amarelo 1 usando os eletrodos de TiO_2NTs dopados e não dopados com boro;
- Construir um reator simples e versátil capaz de acomodar a combinação simultânea da fotoeletrocatalise e ozonização;
- Estudar o efeito da combinação simultânea do ozônio e da fotoeletrocatalise na degradação do corante de tinturas de cabelo temporárias (Ácido Amarelo 1);
- Aplicar o método combinado de O_3 +FEC no tratamento de um efluente resultante de tintura de cabelo.

4 EXPERIMENTAL

4.1.1 Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2

Inicialmente, placas de titânio (titânio grau 2, ~99,7%, Realum, Brasil) de 5,0 cm × 5,0 cm e 0,5 mm de espessura foram polidas usando lixas de diferentes granulometrias (300, 600, 1000, 1200 e 1500) e lavadas em acetona, isopropanol e água deionizada em ultrassom por 15 minutos, sequencialmente. Em seguida, o crescimento dos nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2NTs) foi realizado por anodização eletroquímica utilizando um eletrólito aquoso composto de NaH_2PO_4 1,0 mol L^{-1} + HF 0,3% (v/v). O potencial aplicado foi inicialmente aumentado de 0 para 20 V a uma taxa de 2 V/min e depois foi mantido constante a 20 V durante 2 h utilizando uma fonte Minipa MPL-1303 em uma célula eletroquímica de dois eletrodos onde uma placa de DSA (do inglês, *dimensionally stable anodes*) fabricada pela empresa De Nora Company de 25 cm^2 foi usada como cátodo. Outras composições de eletrólitos também foram estudadas: H_2SO_4 0,24 mol L^{-1} + NH_4F 0,5%; H_2SO_4 0,24 mol L^{-1} + NH_4F 0,25%; H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} + HF 0,1 mol L^{-1} ; NaH_2PO_4 1,0 mol L^{-1} + HF 0,3%.

Após o término da anodização, as placas foram lavadas com água deionizada, secas com fluxo de nitrogênio e submetidas a tratamento térmico em forno mufla (EDG® 7000) a 450 °C por um período de 2 horas em atmosfera ambiente.

4.1.2 Modificação dos eletrodos de TiO_2 com Sb_2S_3

A deposição das nanopartículas de Sb_2S_3 foi realizada por meio da técnica de deposição em banho químico (DBQ). A solução de Sb_2S_3 foi preparada pela dissolução de 390 mg de tricloreto de antimônio (Sigma-Aldrich, Reagent Plus 99%) em 1,50 mL de ácido acético (Sigma-Aldrich, ≥99,8%) seguido pela diluição em 44 mL de água Milli-Q. Na sequência, foi feita a adição de 35,0 mL de solução de tiosulfato de sódio 1,0 mol L^{-1} (Sigma-Aldrich, Reagent Plus 99%). Todos os reagentes estavam resfriados a aproximadamente 8 °C. Foram fixadas verticalmente quatro amostras de nanotubos de TiO_2 em suporte na base da célula do banho químico com capacidade total de 400 mL, com o sistema sob agitação constante e temperatura de deposição controlada em 4 °C com um banho ultratermostático (Quimis® Q214M).

A cada hora de deposição (até 4 horas) uma amostra foi removida, lavada em água deionizada e secas em gás N₂, para posterior caracterização e otimização do depósito de Sb₂S₃. Posteriormente o material foi submetido a um tratamento térmico em forno mufla tipo túnel (marca EDG®, série FT – HV) a 300 °C durante 30 minutos, com rampa de aquecimento de 3 °C/min e atmosfera inerte de N₂.

4.1.3 Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados e não dopados com boro

O crescimento dos nanotubos de dióxido de titânio dopados com boro (B-TiO₂NTs) foi realizado por anodização eletroquímica utilizando 1,0 mol L⁻¹ (NH₄)SO₄ + 0,5% NH₄F como eletrólito com a adição de NaBF₄ no eletrólito como fonte de boro, nas concentrações de 70, 140, 280 e 560 mg L⁻¹. Foi aplicado um potencial de 20 V por 2 h utilizando uma fonte Minipa MPL-1303 em uma célula eletroquímica de dois eletrodos onde uma placa de DSA (De Nora Company®) de 25 cm² foi usada como cátodo. Então as amostras foram lavadas com água deionizada, secas em N₂ e calcinadas a 450 °C por 2 h.^{31,49}

4.1.4 Caracterização dos eletrodos

Para a caracterização dos eletrodos de TiO₂NT/Sb₂S₃ e B-TiO₂NT preparados, uma amostra de 2 cm × 1 cm foi recortada utilizando uma tesoura apropriada para corte de metal. As medidas de fotoatividade dos materiais confeccionados foram realizadas em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte por meio de medidas de voltametria de varredura linear ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302. Como fonte de iluminação utilizou-se uma lâmpada de Hg 125 W sem bulbo, dentro de um tubo de quartzo inserido na célula contendo a solução. Uma célula eletroquímica composta por três eletrodos foi utilizada para a realização das medidas: uma placa de DSA como contra-eletródo, um eletródo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como eletródo de referência e os eletrodos de TiO₂NT e TiO₂NT/Sb₂S₃ como eletródo de trabalho.

A caracterização morfológica das amostras foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) modelo JEOL 7500F, enquanto a

caracterização cristalográfica foi avaliada pela técnica de difração de Raios X (DRX) modelo SIEMENS D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander com radiação Cu K α .

Um espectrômetro UV/Vis/NIR (PerkinElmer Lambda 1050) com um módulo esfera integradora - 150 mm UV/Vis/NIR (InGaAs) para medidas de reflectância difusa foi utilizado para estabelecer o *band gap* óptico. O equipamento foi calibrado com um padrão Spectralon (Labsphere USRS-99-020). A reflectância foi medida na faixa de 250-800 nm e todos os espectros foram normalizados.

No caso dos eletrodos dopados com boro, a composição química foi examinada por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) em um equipamento UNI-SPECS UHV.

4.1.5 Degradação dos corantes com os eletrodos $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ e $\text{B-TiO}_2\text{NT}$

Para aplicação dos eletrodos de $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ foram utilizadas amostras comerciais do corante “*Arianor Tyrian Purple*” (ATP) fornecidas pela Sensient Technologies. Segundo a formulação comercial, esta tintura é constituída por dois corantes: Básico Vermelho 51 (BV51) e Básico Azul 99 (BA99), com purezas de 15–25% e >25%, respectivamente. Todos os experimentos de degradação foram conduzidos em soluções preparadas na concentração de 20 mg L⁻¹ em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. O pH inicial não sofreu ajuste, sendo em média de 6,5. Para os ensaios de degradação, foram utilizados eletrodos de trabalho com área de 5 cm × 5 cm, utilizando as condições otimizadas.

Já para a aplicação dos eletrodos de $\text{B-TiO}_2\text{NT}$ foi utilizado o corante Ácido Amarelo 1 (AA1) (Sigma-Aldrich). Uma solução estoque na concentração de 5000 mg L⁻¹ foi utilizada para posterior preparo das soluções de 50 mg L⁻¹ utilizadas na degradação. As soluções de degradação foram preparadas em diferentes concentrações de eletrólito (Na₂SO₄ 0,1, 0,05 e 0,01 mol L⁻¹) e tiveram o pH inicial ajustado para 2,0 e 4,5, além do pH sem ajuste de 6,0. Para os ensaios de degradação, foram utilizados eletrodos de trabalho com área de 5 cm × 5 cm, utilizando as condições otimizadas. A Figura 15 apresenta um esquema do reator fotoeletroquímico utilizado.

Foram conduzidos experimentos de eletrólise, fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise, com os eletrodos dopados e não dopados. Para o tratamento por eletrólise e fotoeletrocátalise aplicou-se um potencial constante de 1,2 V com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT

302N, onde os eletrodos de trabalho foram os eletrodos de nanotubos de TiO_2 , o eletrodo de referência foi Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) e contra-eletródo uma placa de DSA. O experimento foi conduzido em um reator de 500 mL (Figura 15) sob temperatura controlada (20°C) com um banho ultratermostático microprocessado com circulador (Quimis, modelo Q214M). Todos os experimentos foram conduzidos sob agitação constante por barra e agitador magnéticos. Para os experimentos na presença de luz, uma lâmpada de vapor de Hg de alta pressão de 125 W foi posicionada no centro do reator, dentro de um tubo de quartzo, com a radiação incidindo diretamente sobre o material. Assim, na fotólise direta do corante utilizou-se apenas lâmpada de vapor Hg e na fotocatalise foi utilizada a lâmpada e o fotocatalisador (TiO_2NTs).

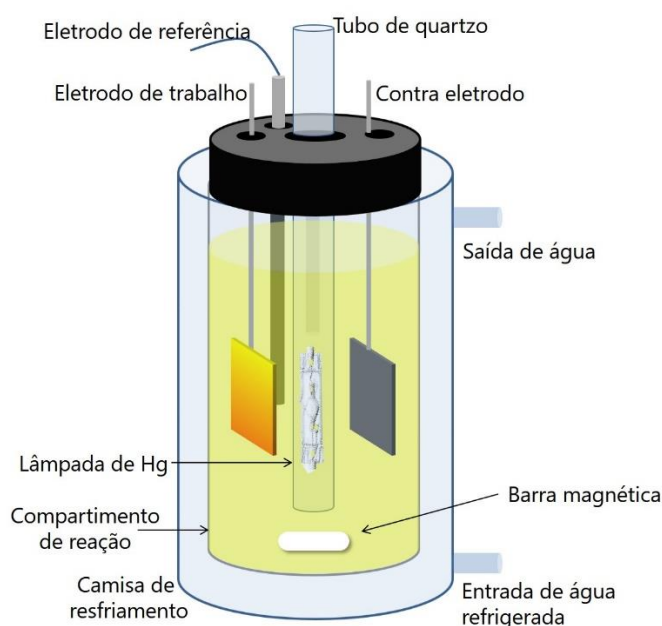


Figura 15 – Esquema do reator fotoeletroquímico utilizado para condução dos experimentos de fotocorrente dos eletrodos e também para realização da degradação dos corantes. O compartimento de reação com os eletrodos e a lâmpada fica contido numa camisa de resfriamento para controle da temperatura da solução (20°C). A solução é mantida sob agitação constante por um sistema de barra e agitador magnéticos. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de vapor de Hg de alta pressão de 125 W (inserida dentro de um tubo de quartzo), o contra-eletródo foi uma placa de DSA e o eletródo de referência foi Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$)

Fonte: do autor.

4.1.6 Avaliação da degradação

A descoloração dos corantes foi avaliada por espectrofotometria na região do UV/Vis. As medidas de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV/Vis da Hewlett Packard,

modelo 8453, na faixa espectral de 200 a 800 nm, com cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

A mineralização da matéria orgânica durante a oxidação fotoeletrocatalítica foi monitorada por determinação do teor de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono orgânico da marca Shimadzu, modelo TOC-V_{CPN}, acoplado a um injetor automático ASI. Para a determinação do teor de carbono total (CT), a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão contendo Pt suportada em alumina a 680 °C sofrendo oxidação catalítica a CO₂. Para a degradação do teor de carbono inorgânico (CI) a amostra é novamente injetada e reage com ácido clorídrico 10%, sendo que todo o carbono inorgânico convertido a CO₂ é detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O valor de COT é obtido pela diferença entre CT e CI. Os padrões de CI e CT foram preparados e armazenados conforme instrução no manual do equipamento.

As análises de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) para os corantes BB99 e BR51 foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Agilent Technologies) acoplado a um espectrômetro de massas QTRAP 3200 (AB Sciex Instruments) operando em modo positivo e ionização por *electrospray*. Experimentos de varredura de íons e de íons fragmentos foram realizados utilizando os seguintes parâmetros: gás de cortina (CUR, do inglês “curtain gás”) 15 psi; temperatura da fonte 550 °C; voltagem do *electrospray* (IS, do inglês “IonSpray”) 4500 V; gás de aquecimento e gás nebulizador (ambos nitrogênio) 40 psi, potencial de orifício (DP, do inglês “declustering potential”) 56.00 V, potencial de entrada (EP, do inglês “entrance potential”) 10.00 V. A análise de cromatografia líquida foi realizada utilizando uma coluna Kinetex C18 Phenomenex (150 × 4.6 mm, 5 µm) adaptada a uma coluna de guarda C18. A fase móvel consistiu de água com 0,1% de ácido fórmico e metanol em um gradiente de eluição a partir de 10% a 100% de metanol em 16 minutos. A vazão usada foi 1,0 mL min⁻¹ e o volume de injeção foi 20 µL. Previamente à injeção, a amostra passou por um procedimento de preparo para remoção de interferentes e do sal do eletrólito. Para isso, foi utilizado um cartucho de extração em fase sólida (SPE) Phenomenex Strata X (3 mL/200 mg). O cartucho foi ativado com metanol e condicionado com água Milli Q, ambos com volume de 3 mL. Em seguida, foi adicionado 1,5 mL de amostra, e a etapa de lavagem (*clean up*) foi feita com 3 mL de água Milli Q. A eluição do analito foi feita com 3 mL de metanol. Por fim, 150 µL de água foram adicionados a 150 µL de amostra (extraída) no vial do cromatógrafo líquido.

A análise de íons inorgânicos resultantes da degradação dos corantes BA99 e BV51 foi realizada em um cromatógrafo de íons Dionex ICS-1100, com uma coluna IonPac® AS16 (2 mm × 250 mm) e coluna de guarda IonPac® AG16 (2 mm × 50 mm), equipado com um auto-amostrador AS-DV. O eluente foi Na₂CO₃ 4.5 mM + NaHCO₃ 0.8 mM, com uma vazão de 0,25 mL min⁻¹ e volume de injeção de 250 µL. Antes da injeção, a amostra foi filtrada com filtro 0,45 µm e em seguida 75 µL da mesma foi diluída para 5 mL (66 vezes) devido a condutividade elevada.

A análise de LC-MS/MS para o corante AY1 foi realizada no mesmo equipamento citado anteriormente, mas operando em modo negativo de ionização. Experimentos de varredura de íons e de íons fragmentos foram realizados utilizando os seguintes parâmetros: gás de cortina (CUR, do inglês “curtain gás”) 20 psi; temperatura da fonte 600 °C; voltagem do *electrospray* (IS, do inglês “IonSpray”) -4500 V; gás de aquecimento e gás nebulizador (ambos nitrogênio) 50 psi, potencial de orifício (DP, do inglês “declustering potential”) -40.00 V, potencial de entrada (EP, do inglês “entrance potential”) -4.50 V. A fase móvel consistiu de água com 0,1% de ácido fórmico e acetonitrila em um gradiente de eluição a partir de 5% a 100% de acetonitrila em 14 minutos. A vazão usada foi 1,0 mL min⁻¹ e o volume de injeção foi 20 µL.

4.2 Combinação das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização para degradação do corante AA1

4.2.1 Reator de bolhas para uso em processos combinados de O₃+FEC

Os experimentos de degradação do corante AA1 foram realizados em um reator anular de bolhas (RAB) de PVC com 63,5 mm de diâmetro e capacidade de 1 L (Figura 16). Na base do reator, dois borbulhadores de vidro sinterizado foram responsáveis pela injeção de O₂/O₃. O ozônio é um gás, portanto os mecanismos de contato gás/líquido são cruciais para um sistema eficiente. Difusores de bolhas constituem um método barato e popular de injetar ozônio na água.

Um tubo de vidro Pyrex® posicionado no centro do reator abrigou uma lâmpada UV-B de 36 W (Phillips, Polônia) ou UV-C de 36 W (Osram, Brasil), conforme o experimento realizado. Para os experimentos de fotoeletrocatalise foi produzido um eletrodo de nanotubos de TiO₂ (TiO₂NT) em formato cilíndrico (seção 4.2.2) e com uma abertura lateral para o fluxo de solução (Figura 17), o qual ficou posicionado ao redor da lâmpada para aproveitamento ótimo da radiação.

Dois eletrodos de bastão de grafite (diâmetro de 10 mm) foram utilizados como cátodo. A voltagem aplicada foi controlada com uma fonte de tensão Minipa PL-1303.

O ozônio foi produzido por um ozonizador O3R® modelo ID-05 (Santa Catarina, Brasil), com capacidade máxima de produção de 5 g O₃/h. A vazão de O₂ (99,5% de pureza, proveniente de um cilindro) foi controlada por meio de um fluxímetro Cole-Parmer (0,4 – 5,0 LPM). Nos experimentos realizados na ausência de ozônio, O₂ foi borbulhado na mesma vazão para garantir o transporte de massa.

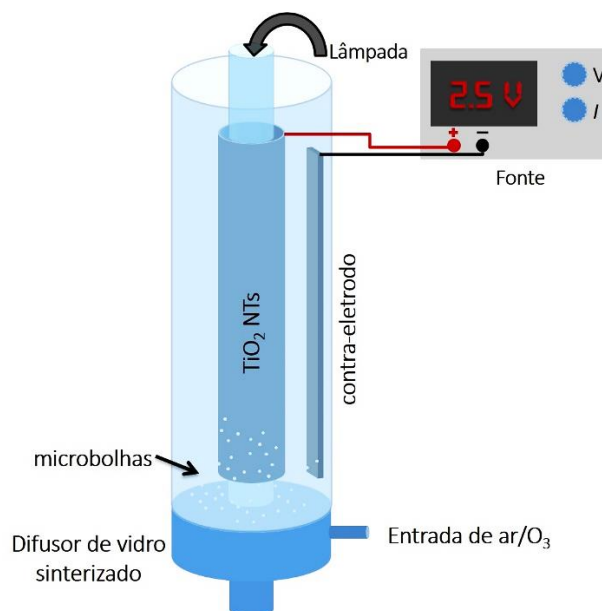


Figura 16 – Esquema do reator de PVC utilizado para condução dos experimentos de fotoeletrocatalise com ozonização. O eletrodo de nanotubos de TiO₂ cilíndrico fica posicionado ao redor da lâmpada UV de 36 W inserida no interior de um tubo de vidro Pyrex®. Como contra-eletrodos, dois bastões de grafite foram utilizados e o sistema eletroquímico foi conectado a uma fonte de tensão. Na parte inferior do reator, dois borbulhadores de vidro sinterizado foram responsáveis pela injeção de O₃/O₂. Alíquotas de solução em tempos determinados foram removidas com auxílio de uma seringa adaptada na parte superior do reator

Fonte: do autor.

4.2.2 Síntese e caracterização do eletrodo de TiO₂NT para o reator de O₃+FEC

Uma folha de Ti (titânio grau 2, 99,7%, Realum, Brasil) de 34 cm × 17 cm (578 cm² de área geométrica) foi polida usando lixas de diferentes granulometrias sendo em seguida lavada em acetona, isopropanol e água em ultrassom por 15 minutos, sequencialmente. A folha de titânio foi moldada para uma forma cilíndrica e posteriormente submetida a anodização eletroquímica (30 V por 50 h usando uma fonte de tensão Minipa MPL-1303) para crescimento dos nanotubos de TiO₂. Foi utilizado um eletrólito orgânico composto de fluoreto de amônio a 0,25% (98%, Synth) em

glicerol (99,5%, Synth) contendo 10% de volume de água Milli-Q.⁵⁰ O eletrodo foi então lavado com água deionizada, seco em fluxo de N₂ e tratado termicamente em forno mufla (EDG® 7000) a 450 °C durante 120 min com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. A Figura 17 mostra uma representação do eletrodo. As caracterizações de uma amostra de TiO₂NT de 2 cm × 1 cm produzida por essa metodologia foram realizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV).

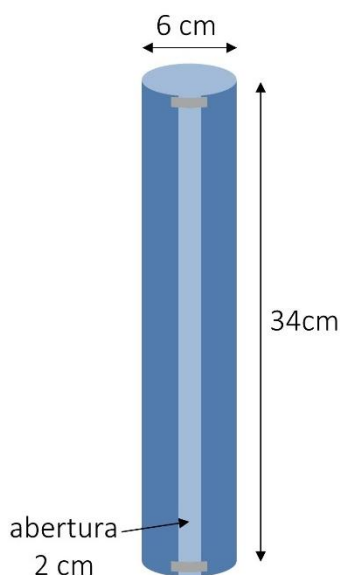


Figura 17 – Representação do eletrodo de nanotubos de TiO₂ produzido para uso no reator de O₃+FEC
Fonte: do autor.

4.2.3 Degradação do corante Ácido Amarelo 1 em reator anular de bolhas

A degradação do corante Ácido Amarelo 1 foi conduzida utilizando-se uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹ em 0,01 mol L⁻¹ Na₂SO₄. O corante foi dissolvido diretamente em água deionizada. A degradação foi monitorada pela remoção de alíquotas em tempos controlados, as quais foram analisadas por espectrofotometria UV/Vis, carbono orgânico total e espectrometria de massas. Os seguintes sistemas de degradação foram avaliados: fotoeletrocatalise (FEC), fotocatalise (FC), fotólise direta (FD), ozonização (O₃), ozonização+irradiação UV (O₃+UV), ozonização+fotocatalise (O₃+FC) e ozonização+fotoeletrocatalise (O₃+FEC).

A avaliação da degradação foi realizada por espectrofotometria UV/Vis, carbono orgânico total e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, com procedimentos e equipamentos descritos na seção 4.1.6.

4.3 Tratamento oxidativo avançado do efluente de tintura de cabelo

4.3.1 *Análise de parâmetros físico-químicos e por cromatografia líquida de alta eficiência*

O efluente foi coletado a partir do tingimento de cabelo humano conforme instruções do rótulo de uma tintura comercial da marca L'Oréal, de coloração castanho-escuro. Após a mistura do creme colorante com o revelador (contendo peróxido de hidrogênio), aplicou-se o creme ao cabelo deixando-se agir por 40 min. Então, o cabelo foi lavado até a completa remoção do corante não fixado. A água de lavagem foi coletada em frascos plásticos de 20 L e armazenada em freezer a -5°C .

Os seguintes parâmetros físico-químicos da amostra foram analisados (segundo o equipamento): pH, sólidos totais dissolvidos e condutividade (medidor multiparâmetros pHTEK® CD-8B), turbidez (turbidímetro portátil microprocessado Quimis® Q279P), cor na unidade mg PtCo/L (colorímetro Hanna Instruments® modelo HI 83200), demanda química de oxigênio (DQO) (Macherey-Nagel® modelo PF-3) e carbono orgânico total (COT) (Shimadzu® modelo TOC-V_{CPN}).

Em seguida, realizou-se o preparo da amostra para análises cromatográficas. Essas etapas foram realizadas com auxílio do aluno de doutorado João Carlos de Souza. O preparo da amostra foi feito partindo-se da amostra bruta, que foi centrifugada (800 rpm por 2 min) e então o sobrenadante foi retirado e filtrado a vácuo em um filtro de $0,47\ \mu\text{m}$. Em seguida, 95 mL da amostra foram eluídos em um cartucho de extração em fase sólida (500 mg, 6 mL, Phenomenex Strata X). O cartucho foi previamente ativado com metanol e condicionado com água Milli Q, ambos com volume de 3 mL. O conteúdo retido foi recuperado com 5 mL de metanol e pré-concentrado para 0,5 mL por meio de evaporação com N_2 . Adicionou-se 0,3 mL de água Milli-Q e completou-se o volume para 1,0 mL com metanol. Então, a amostra foi novamente filtrada em um filtro $0,22\ \mu\text{m}$ e 20 μL da mesma foi injetada no HPLC (Shimadzu®, modelo LC-10AT) com detector por arranjo de diodos. Foi utilizada uma coluna de fase reversa (Agilent, modelo Eclipse® ADB, C18, $5\ \mu\text{m}$, $25\ \text{cm} \times 4,6\ \text{mm}$) precedida por uma pré-coluna C18 (Agilent, modelo Eclipse® XDB, C18, $5\ \mu\text{m}$, $12,5\ \text{cm} \times 4,6\ \text{mm}$). A fase móvel foi composta de tampão acetato $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ (pH 5,6) e metanol, adotando um gradiente de concentração de 97%:3% (tampão acetato:metanol) até 3,7 min, e em seguida 90%:10% (tampão acetato:metanol) até 15 min em uma vazão de $0,80\ \text{mL min}^{-1}$. Esse método foi adaptado do trabalho de Narita e colaboradores.¹⁶¹

4.3.2 Degradação de amostras de efluente em reator de bolhas reconfigurado

O reator anular de bolhas apresentado na seção 4.2.1 (Figura 16) foi utilizado no tratamento das amostras do efluente, após pequenas readaptações. Em razão da grande formação de espuma, foi necessário o uso de bomba peristáltica (Cole-Parmer, modelo Masterflex L/S modelo 7518-10) com tubulação de Viton®, que manteve o sistema sob recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} . Uma lâmpada UV-C 36 W foi utilizada, a qual foi inserida diretamente no reator contendo a solução. Assim, o volume de operação foi de 1,3 L de efluente resultante da tintura de cabelo. O uso da lâmpada UV-C (emissão máxima em 254 nm) é mais adequada para a aplicação de processos oxidativos baseados na adição de H_2O_2 , já que sua máxima absorvidade molar está em 220 nm.⁴¹ Todos os experimentos com H_2O_2 começaram com uma concentração de 18 mmol L^{-1} , o que é equivalente a uma dose de 2,5 para a razão COT/ H_2O_2 .¹⁶² Na base do reator, dois borbulhadores de vidro sinterizado foram responsáveis pela injeção de O_2/O_3 . Para experimentos com fotoeletrocatalise empregou-se o eletrodo produzido conforme descrito na seção 4.2.2, posicionado ao redor da lâmpada UV-C. Dois eletrodos de bastão de grafite (diâmetro de 10 mm) foram utilizados como cátodos. Uma voltagem de 2,5 V foi controlada com uma fonte de tensão Minipa PL-1303. O ozônio foi produzido por um ozonizador O3R® modelo ID-05 (Santa Catarina), com capacidade máxima de produção de 5 g O_3/h , configurado para uma vazão de O_3 de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. A vazão de O_2 de 1 L/ min foi controlada por meio de um fluxímetro Cole-Parmer (0,4 – 5,0 LPM).

A avaliação da eficiência de degradação foi conduzida pela análise da cor, COT, DQO e turbidez nas alíquotas retiradas ao longo do tempo tratamento do efluente. Além disso, a presença de certos compostos alvo após o início do tratamento foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência, conforme descrito na seção 4.3.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2

Inicialmente foram preparados os eletrodos de nanotubos de TiO_2 pelo processo de oxidação anódica de placas de titânio metálico em eletrólito aquoso. Diversos eletrólitos foram testados, mas somente foi possível obter uma formação ordenada de nanotubos com uso de um eletrólito composto de NaH_2PO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + HF 0,3%. A Figura 18 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV) para o ensaio de crescimento de nanotubos sob aplicação de potencial de 20 V durante 2 h. Sob estas condições, verifica-se a formação de tubos bem ordenados e separados, conforme mostrado na Figura 18, com tubos de 900 nm de comprimento, 110 nm de diâmetro e 13 nm de espessura de parede de tubo, em média. A seguir, a avaliação da deposição de Sb_2S_3 foi realizada sob essas condições.

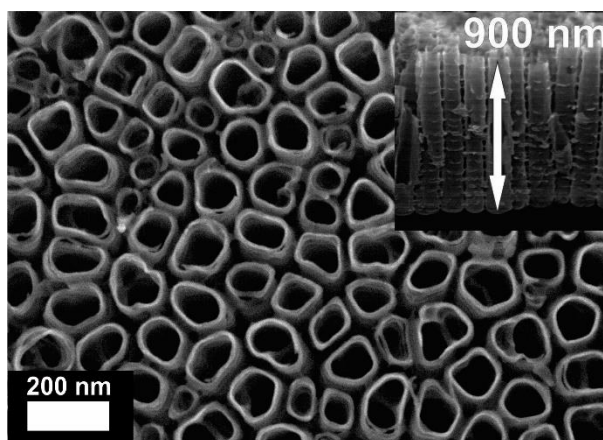


Figura 18 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (vista superior) para a placa de titânio submetida ao processo de oxidação anódica em eletrólito de NaH_2PO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + HF 0,3% sob potencial de 20 V por 2h e posterior tratamento térmico a 450°C por 2 h. O insert mostra a vista lateral dos nanotubos de TiO_2

Fonte: do autor.

5.2 Preparação, caracterização e aplicação dos eletrodos de TiO_2NTs modificados com Sb_2S_3

5.2.1 Caracterização dos eletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$

As análises de MEV para as amostras de TiO_2NTs recobertas por partículas de Sb_2S_3 utilizando-se tempos de depósito entre 2 a 4 horas estão apresentadas na Figura 19. Por convenção, adotaremos as abreviações TNT/SI, TNT/SII, TNT/SIII e TNT/SIV para referir-se às amostras de

TiO₂NTs submetidas à 1, 2, 3 e 4 horas de banho químico, respectivamente. Verifica-se que a quantidade do depósito de Sb₂S₃ sobre a superfície de nanotubos aumenta com o tempo de deposição. As partículas tendem a recobrir os nanotubos com uma camada de depósito de dimensão de 500 nm em média. Os aglomerados tendem a se tornar maiores com o aumento do tempo de exposição do material ao banho químico.

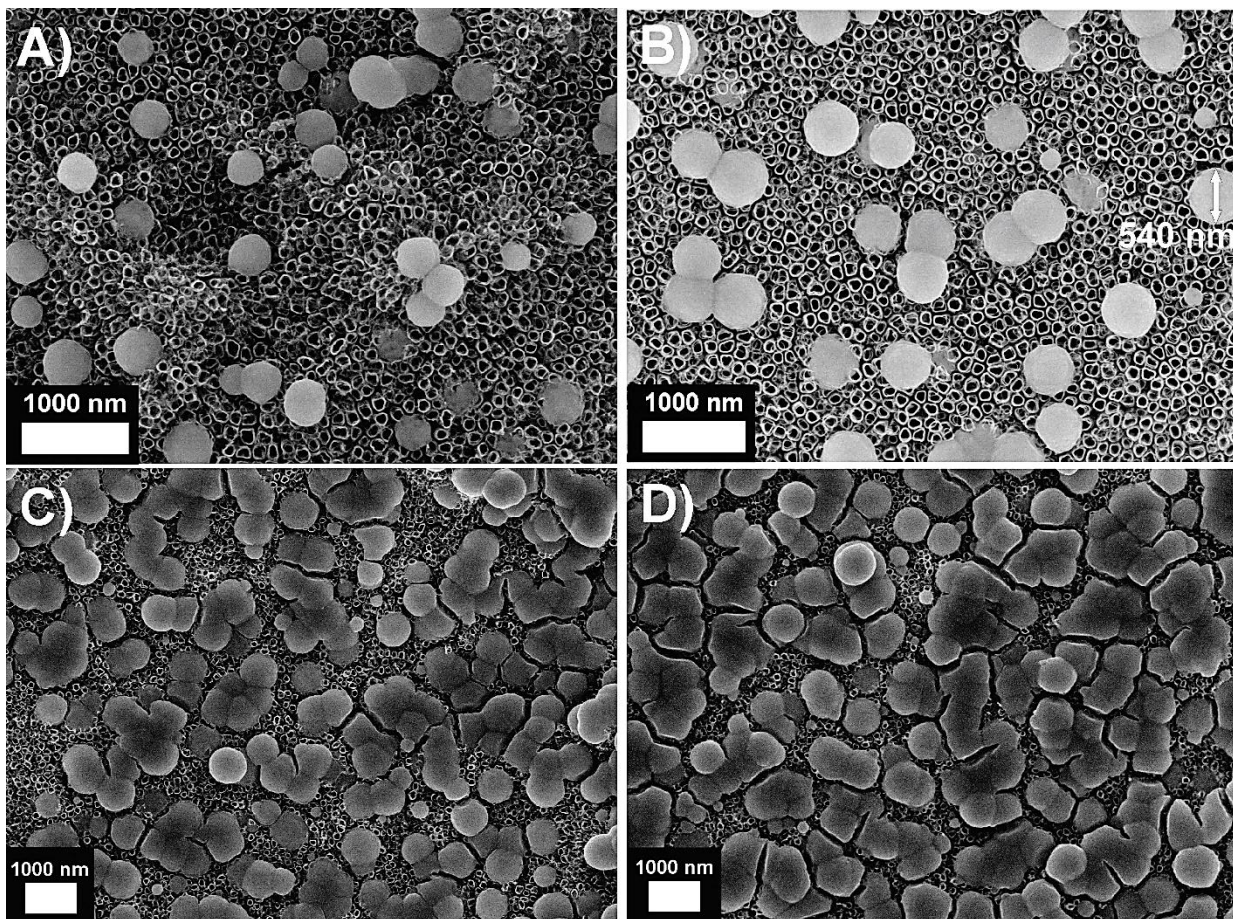
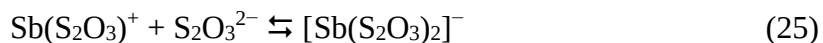


Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os eletrodos de nanotubos de TiO₂ submetidos a: (A) 1 hora; (B) 2 horas; (C) 3 horas e (D) 4 horas de banho químico em solução de sulfeto de antimônio, sob agitação constante e calcinadas a 300 °C em atmosfera inerte de N₂

Fonte: do autor.

O processo de formação dos depósitos de Sb₂S₃ baseia-se na decomposição hidrolítica de compostos de tiosulfato de antimônio (III) em meio aquoso.¹³⁹ Isso se deve a algumas características dos íons tiosulfato: ter propriedade redutora (Eq. 23) e habilidade complexante, formando soluções incolores (Eqs. 24–25).





Então, em meio ácido, os íons tiosulfato se decompõe hidroliticamente liberando íons sulfeto gradualmente (Eqs. 26–27):



Os íons sulfeto se combinam com íons antimônio (III) liberados a partir dos complexos de tiosulfato (Eq. 25) formando um precipitado de Sb_2S_3 , amorfo e de cor amarelo-alaranjada (Eq. 28):



Inicialmente são formados centros de nucleação no substrato por meio da adsorção de espécies metal-hidroxo na superfície. Então, o grupo hidroxo pode ser substituído por sulfetos, formando a camada inicial do calcogeneto metálico. Depósitos mais espessos são formados pela condensação dos íons antimônio e sulfeto na camada inicial, que atua como uma superfície catalítica.^{139,144} Esse mecanismo explica o aumento do tamanho dos precipitados com o aumento do tempo de banho químico.

No entanto, a análise da cobertura dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 mostra que aglomerados do depósito são formados com maiores dimensões em tempos maiores de banho químico. Este recobrimento praticamente total da superfície dos nanotubos de TiO_2 em tempos maiores do que 2 h inviabiliza o uso do material em processo fotocatalítico e fotoeletrocatalítico, uma vez que diminui a área superficial do eletrodo, causa menor adsorção do poluente e das moléculas de água e menor fotoativação do eletrodo.

Os eletrodos também foram analisados por espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDX) com o intuito de identificar a composição destes aglomerados formados sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 . Na Figura 20a, nota-se que mesmo nas regiões onde não há depósitos aparentes do Sb_2S_3 , foi possível confirmar presença do modificador, embora em menor quantidade, sendo possível afirmar que o mesmo está presente dentro e entre os nanotubos de TiO_2 . Na Figura 20b comprova-se que os cristais formados sobre a superfície dos nanotubos são compostos por sulfeto de antimônio.

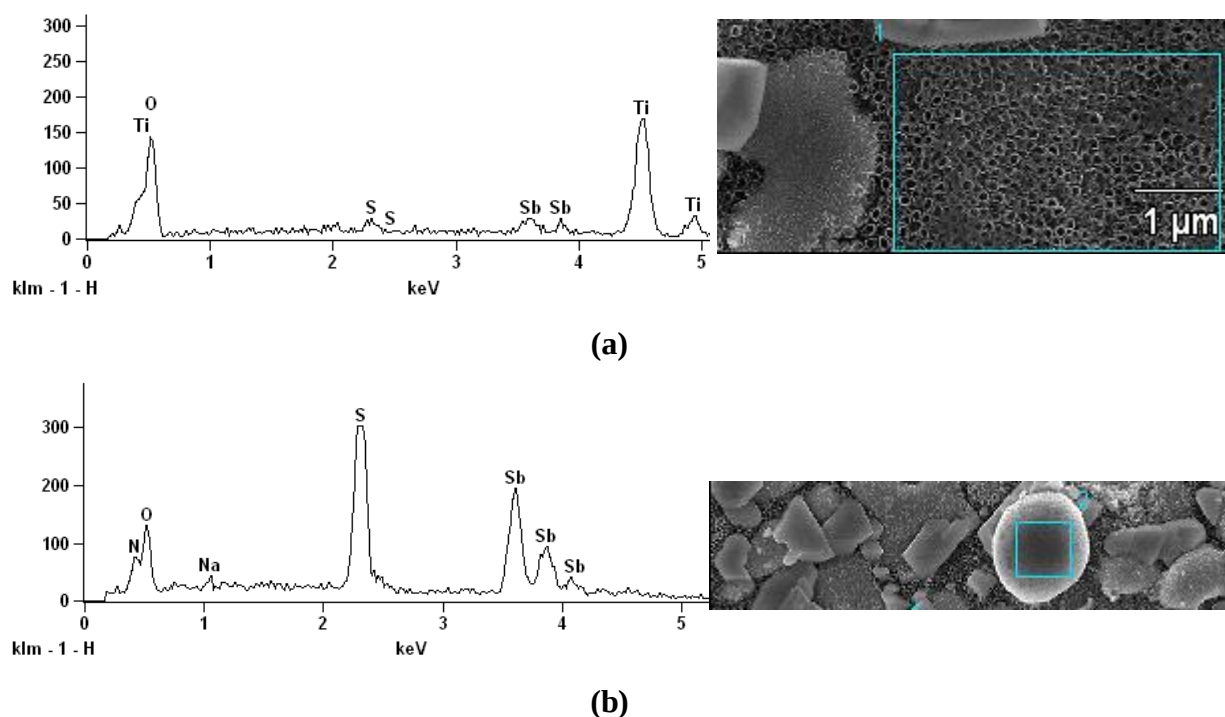


Figura 20 – Espectroscopia por dispersão em energia de raios X de uma amostra de TiO_2NT submetida a 2 horas de banho químico de Sb_2S_3 , onde (a) mostra uma região sem depósito aparente de Sb_2S_3 e (b) mostra um cristal de Sb_2S_3 formado sobre os nanotubos

Fonte: do autor.

A caracterização cristalográfica dos materiais preparados foi realizada por difração de Raios X. A Figura 21a mostra um difratograma de raios X para uma amostra de TiO_2NT e a Figura 21b,c para as amostras TNT/SI e TNT/SII. Os difratogramas confirmam a formação da fase anatase correspondente ao TiO_2 ($25,5^\circ$), que é a fase mais empregada em aplicações fotocatalíticas principalmente pelo fato de sua estrutura permitir uma mobilidade de portadores de carga maior que no caso do rutilo.¹⁶³ As características espectrais de absorção da anatase (*band gap* de 3,2 eV, correspondente a absorção óptica em 387 nm) permitem a sua excitação nas regiões de UVC (200–280 nm), UVB (280–320 nm), UVA (320–380 nm) e quando excitado eletronicamente exibe alto poder de oxidação devido ao buraco (h^+) na banda de valência. Nos difratogramas de TiO_2NT submetidos a deposição de Sb_2S_3 pode-se observar picos correspondentes à fase estibinita, estrutura ortorrômbica do Sb_2S_3 e que apresenta menor energia de *band gap*.

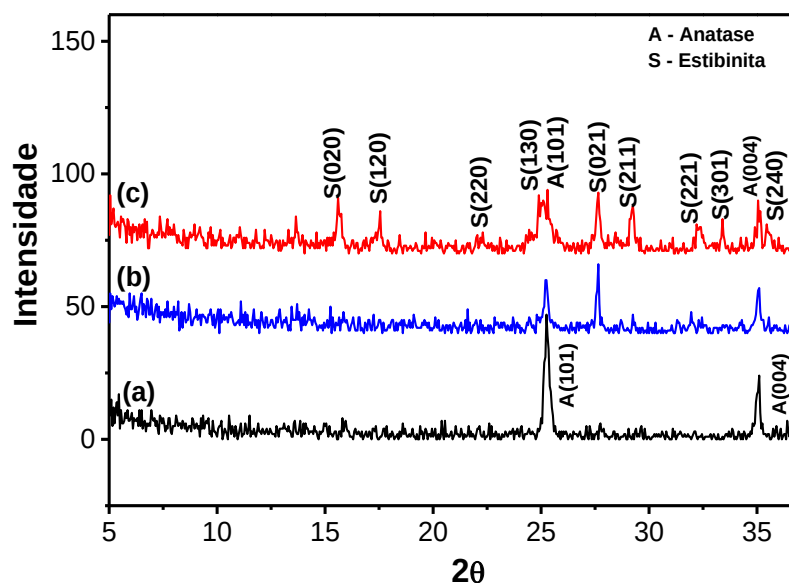


Figura 21 – Difratogramas de raios X para os eletrodos de nanotubos de TiO_2 produzidos por oxidação anódica (20 V por 2h) em eletrólito de NaH_2PO_4 1,0 mol L^{-1} + HF 0,3% e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h, onde (a) TiO_2NT sem modificação; (b) TNT/SI e (c) TNT/SII, após tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de N_2

Fonte: do autor.

As análises ópticas destes materiais realizadas por espectroscopia de reflectância difusa das amostras de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ são mostradas na Figura 22. Pode-se observar que há um deslocamento da absorção da luz para o vermelho (comprimentos de onda maiores) quando se aumenta o tempo de deposição até duas horas, até que não se observa um aumento significativo na absorção em tempos de 3 e 4 h de deposição. Quando comparada com a absorção do eletrodo de TiO_2NT puro, nota-se que na região do visível a intensidade de absorção dos materiais compósitos de $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ é muito maior. Esse deslocamento da absorção para região do visível é causado pela estreita energia de *band gap* do Sb_2S_3 , que é de aproximadamente 1,7 eV, com absorção de grande parte da radiação em $\lambda < 740$ nm, agindo como um sensibilizador do TiO_2 .^{142,164}

Baseado nos resultados obtidos pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 19) e nas medidas de reflectância difusa, escolheu-se a amostra de TiO_2 modificada com Sb_2S_3 por 2 horas de DBQ para as aplicações fotoeletrocatalíticas, uma vez que proporciona boa área superficial e aproveitamento da radiação no visível, como pode ser visto na Figura 22.

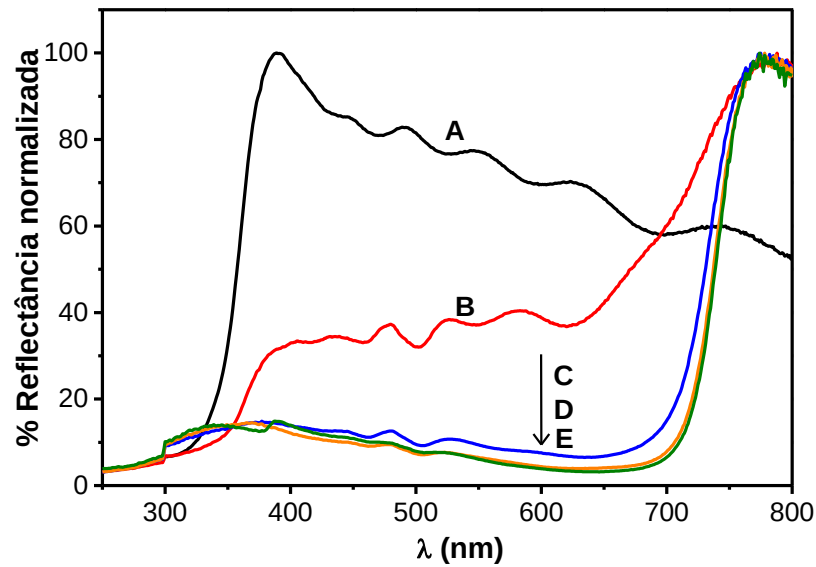


Figura 22 – Espectros de reflectância difusa obtidos para o eletrodo de nanotubos de TiO_2 : (A) sem modificação; (B) TNT/SI, (C) TNT/SII, (D) TNT/SIII, (E) TNT/SIV, modificadas com Sb_2S_3 por deposição em banho químico
Fonte: do autor.

Os espectros de reflectância difusa do TiO_2 e de outros semicondutores podem ser usados para determinar o *band gap* do material pelo gráfico de Tauc^{165–167} por meio da equação $\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_{\text{bg}})^\gamma$ onde: α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck (J s), ν a frequência (s^{-1}) e γ é o coeficiente de potência (do inglês, *power coefficient*) que ter os valores: 1/2, 3/2, 2 ou 3, dependendo do tipo de transição eletrônica: direta permitida, direta proibida, indireta permitida ou indireta proibida, respectivamente. O método de Tauc consiste na extrapolação da parte linear de um gráfico de $\alpha(h\nu)^{1/\gamma}$ em função de $h\nu$ (em eV), sendo que o intercepto em $\alpha = 0$ é o *band gap* óptico (E_{bg} em eV). Na equação, o uso de $\gamma = 2$ para transição indireta permitida é o mais adequado para o TiO_2 .^{167,168}

Aplicando-se o método de Kubelka-Munk ($F(R)$ ou K-M) (Equação 29), pode-se converter medidas de reflectância difusa (R) em dados de coeficiente de absorção (α) equivalentes e aplicá-los no gráfico de Tauc.¹⁶⁷

$$F(R) \approx \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (29)$$

Baseado no método descrito, foi calculada a energia de *band gap* para o eletrodo de TiO_2NT e para o composto TNT/SII, obtendo-se os valores de $3,3 \pm 0,1$ eV e $1,6 \pm 0,1$ eV, respectivamente, como pode ser observado no gráfico de Tauc, apresentado na Figura 23. O valor de E_{bg} obtido para o TiO_2 (anatase) está um pouco maior do que aquele relatado para literatura, de 3,2 eV para o semiconductor em massa (“*bulk powder*”).⁴⁸ Segundo López e Gómez,¹⁶⁷ o principal cuidado para o

cálculo experimental de E_{bg} por meio de espectroscopia óptica está na seleção adequada da representação gráfica, e consequentemente, na escolha da transição eletrônica apropriada. Além disso, a morfologia e o método de preparo do material interferem nos valores de E_{bg} , já que esse valor depende do tamanho do cristalito. Neste estudo, por exemplo, o autor obteve valores de 3,2 eV para o pó de TiO_2 anatase (“*TiO₂ anatase bulk*”) e de 3,3 eV para TiO_2 preparado pelo método sol-gel, calculados usando $\gamma = 2$, para transições permitidas indiretas.

Assim, os resultados mostrados confirmam que a deposição do sulfeto de antimônio na superfície dos nanotubos de TiO_2 diminui acentuadamente a energia de *band gap* do material compósito, sugerindo que o mesmo pode ser fotoativo na região do visível com muita eficiência.

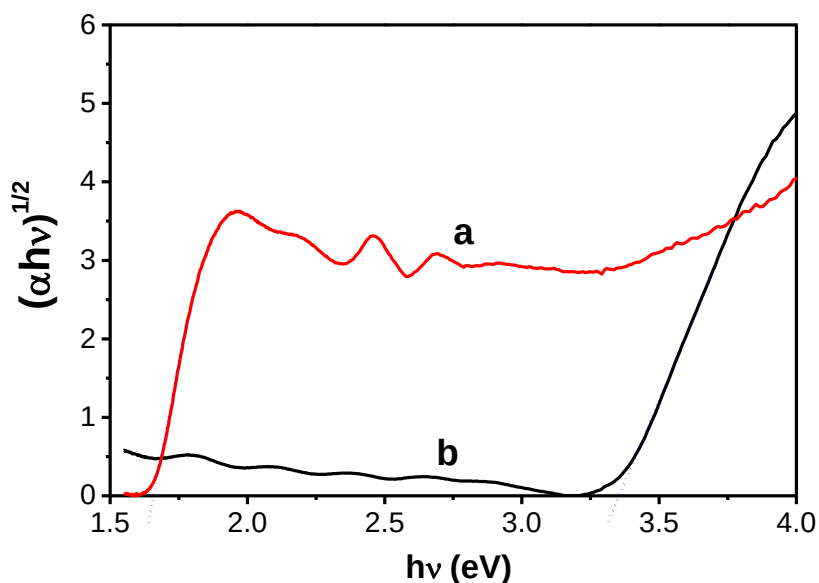


Figura 23 – Gráfico de Tauc para determinação do *band gap* de (a) TNT/SII e (b) TiO_2 NT. O intercepto no eixo x, quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, representa a estimativa do *band gap* óptico

Fonte: do autor.

Os ensaios de fotocorrente dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados e não modificados com Sb_2S_3 foram avaliados por meio de curvas corrente *versus* potencial, obtidas por voltametria de varredura linear e estão mostradas na Figura 24. Para filtrar parte da radiação UV e obter as curvas sob irradiação visível, o tubo de quartzo no qual a lâmpada é inserida foi substituído por um tubo de vidro Pirex®.

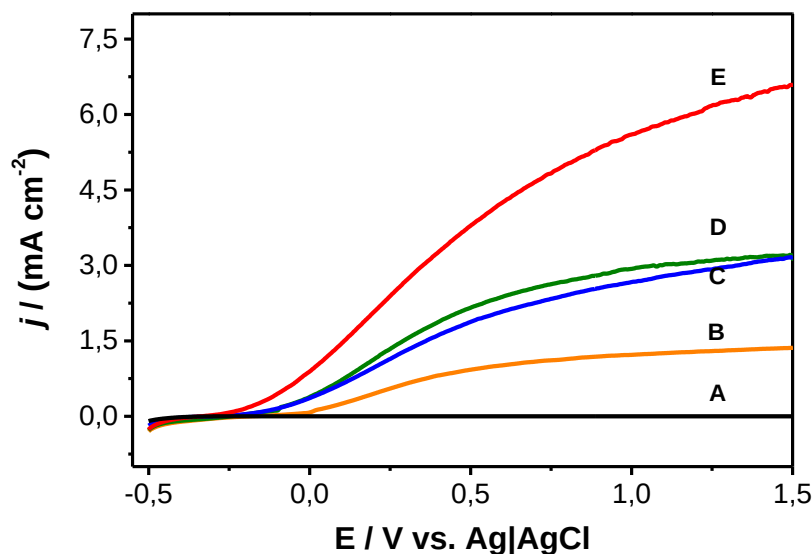


Figura 24 – Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos: (A) ambos eletrodos na ausência de irradiação; (B) TiO_2NT sob luz visível; (C) TNT/SII sob luz visível; (D) TiO_2NT sob irradiação UV e visível; e (E) TNT/SII sob irradiação UV e visível. Experimentos realizados em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6, entre $-0,5$ e $1,5 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Foi usada uma lâmpada de vapor de Hg de alta pressão de 125 W (inserida em um tubo de quartzo ou de vidro, para fornecer radiação UV+visível e visível, respectivamente)

Fonte: do autor.

Sem irradiação UV/Vis (curva A), a corrente é negligenciável, para ambos os eletrodos. No entanto, sabe-se que a irradiação de um semicondutor com luz de energia maior que o seu *band gap* leva à geração de pares elétron-buraco na superfície do mesmo. A aplicação de um potencial mais positivo que o potencial de banda plana do semicondutor produz um entortamento das bandas de energia, causando uma maior separação de cargas que aumenta a fotocorrente que flui para o contra-eletrodo.⁷⁴

Como esperado, sob irradiação UV/Vis, a densidade de corrente (mA cm^{-2}) observada em $1,5 \text{ V}$ para o eletrodo TNT/SII (curva E, Figura 24) é mais de duas vezes maior (7 mA cm^{-2}) do que a produzida para o eletrodo TiO_2NT (3 mA cm^{-2}) (curva D, Figura 24). A Figura 25 mostra o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W , utilizada nos experimentos de fotocorrente e nos experimentos posteriores de degradação. Há vários picos de emissão na região do visível, a partir de 400 nm , que não podem gerar carregadores de carga somente no TiO_2 , mas sim no Sb_2S_3 . Ou seja, há uma quantidade muito maior de pares e^-/h^+ fotogerados no TNT/SII e, portanto, maior quantidade de elétrons sendo direcionados ao contra-eletrodo, por isso a maior fotocorrente.

Isso é confirmado ao observar o que acontece com a fotocorrente ao trocar o tubo de quartzo no qual a lâmpada é inserida, por um tubo de vidro, incidindo, assim, majoritariamente luz visível sob os eletrodos. A corrente fotogerada pela irradiação do eletrodo TNT/SII (curva C, Figura 24) é reduzida pela metade de sua intensidade, enquanto a do eletrodo puro é claramente muito menor (curva B, Figura 24). Ainda existe uma pequena fotocorrente no eletrodo de TiO₂NT (curva B) devido ao fato de que o vidro só absorve eficientemente radiação UV de comprimentos de onda menores que ~320 nm (Figura 60). Esse comportamento indica que o eletrodo modificado é fotoativado por comprimentos de onda de menor energia do que no eletrodo de TiO₂NTs. Isto é, considerando que a emissão da lâmpada ocorre nas regiões UV e visível, o eletrodo TNT/SII é ativado tanto na região do UV quanto na região do visível.

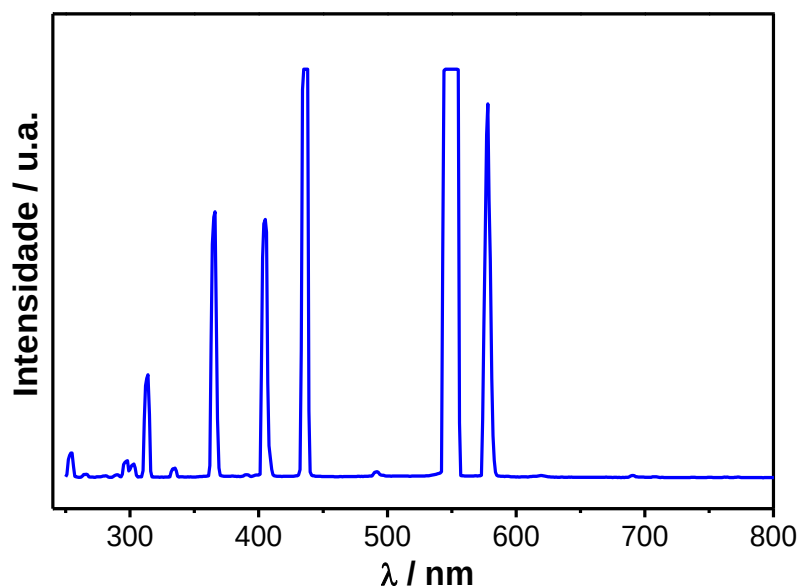


Figura 25 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W usada nos experimentos de fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise

Fonte: do autor.

Além disso, a junção desses dois semicondutores produz um efeito de complementação de bandas, diminuindo a recombinação de cargas. De acordo com Sun et al.,¹⁴² embora o TiO₂ também produza pares e^-/h^+ , nesse caso ele provavelmente pode atuar como um substrato e o Sb₂S₃ como um sensibilizador. Assim, os elétrons fotogerados no Sb₂S₃ pela absorção da luz visível são injetados na banda de condução do TiO₂. Isso ocorre devido às forças motrizes que surgem pelo potencial menos positivo da BC do Sb₂S₃ em relação ao TiO₂ (−0,77 V e −0,5 V, respectivamente)

como representado pelo esquema mostrado na Figura 26. Isto é, os buracos fotogerados na BV do TiO_2 são transferidos para a BV do Sb_2S_3 , criando uma alta concentração de buracos na interface sensibilizador/eletrólito. Esse efeito gerado pelas posições complementares das bandas de valência e condução dos dois semicondutores diminui a recombinação do par e^-/h^+ e aumenta a eficiência do processo fotoeletrocatalítico, juntamente com o fato de o Sb_2S_3 atuar como um sensibilizador em praticamente todo o espectro na região do visível.

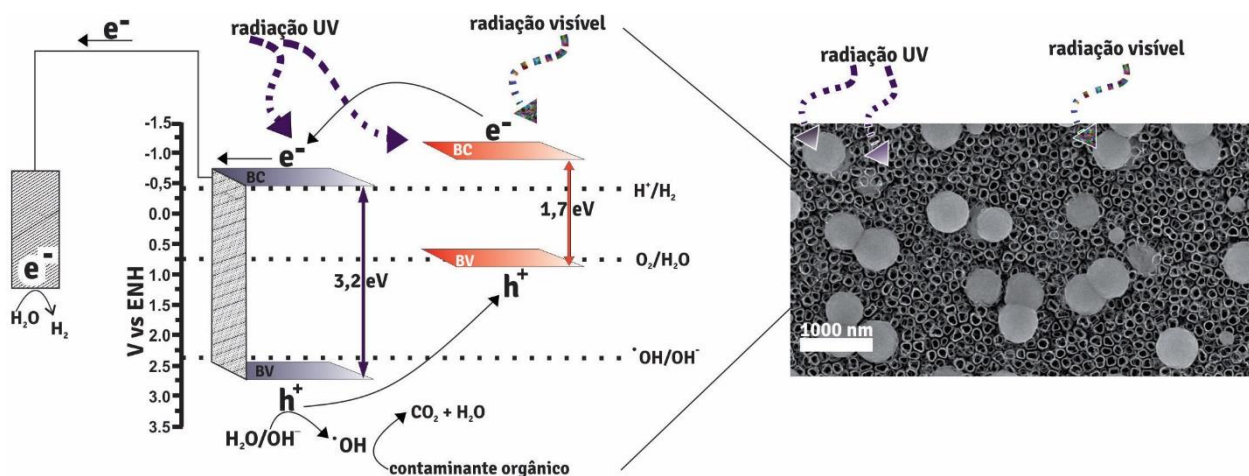


Figura 26 – Representação esquemática do mecanismo de fotoeletrocatalise do material composto de $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$
Fonte: do autor.

Assim, estes materiais mostram-se promissores para emprego em sistemas foto(eleto)catalíticos para a degradação de corantes utilizados no setor de cosméticos. Isto poderia ser de grande valia pela ampliação da absorção da radiação visível pelas partículas de Sb_2S_3 , aumentando assim a produção de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a eficiência do tratamento.

5.2.2 Aplicação dos eletrodos de $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ na degradação de corantes de cabelo comerciais

A aplicação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2NT e TNT/SII foi investigada testando-se a degradação do corante usualmente presente em tinturas de cabelo Arianor Tyrian Purple (ATP) constituído por uma mistura comercial dos corantes: Básico Vermelho 51 (BV51) e Básico Azul 99 (BA99), cujas estruturas químicas estão na Figura 27A.

Esta figura também compara o espectro da região do UV/Vis para soluções na concentração de 20 mg L^{-1} obtida para a mistura ATP (curva X), para o BA99 (curva Y) e para o BV51 (curva Z) em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6 (sem ajuste). A espectrometria UV/Vis pode ser aplicada em moléculas com sistemas conjugados e é dependente de cada estrutura eletrônica molecular. Quanto maior a quantidade de ligações duplas conjugadas, a absorção é deslocada para maiores comprimentos de onda, proporcionando cor ao composto. Moléculas de corantes, obviamente, possuem essas características, o que pode ser observado na Figura 27A para ambos os corantes da mistura. Na molécula do BV51 há uma ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) responsável pela forte absorção em $\lambda = 524 \text{ nm}$ no espectro mostrado na Figura 27B. A molécula do BA99 apresenta máxima absorbância em $\lambda = 619 \text{ nm}$, em virtude de um grande sistema de ligações duplas conjugadas e vários auxocromos que intensificam a cor do composto. Já as absorções em $\lambda < 250 \text{ nm}$ podem ser atribuídas aos anéis aromáticos apresentados por ambas as moléculas.

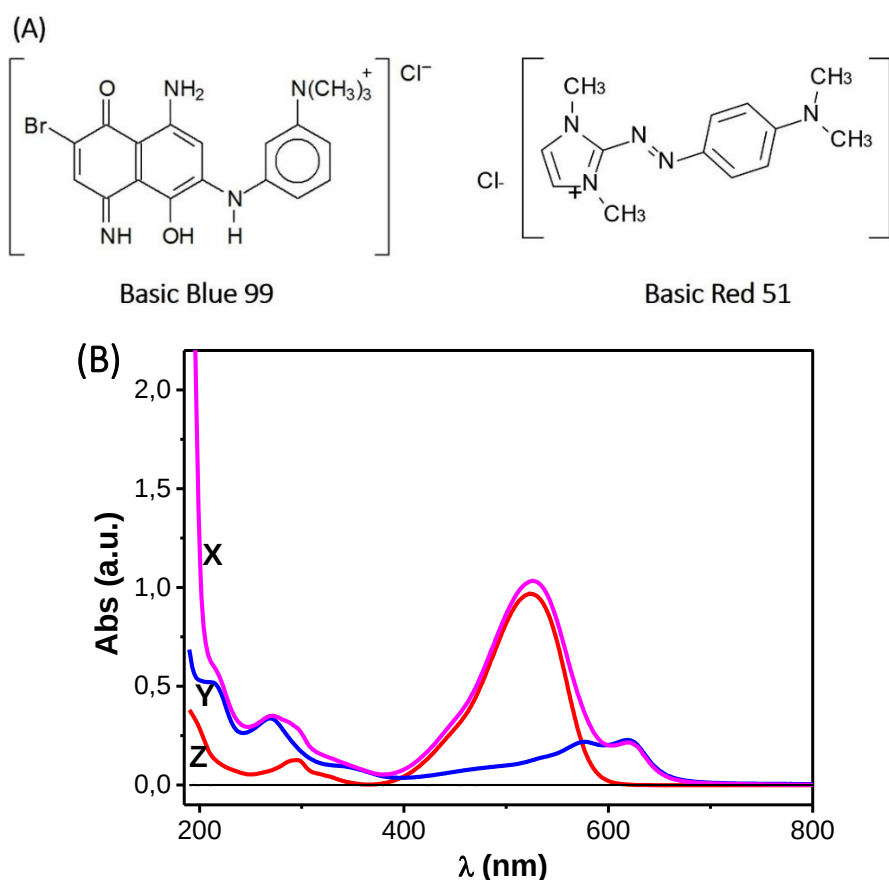


Figura 27 – (A) Estrutura química dos componentes da mistura comercial Arianor Tyrian Purple: BV51 e BA99; (B) Espectro na região do UV/Vis de soluções de 20 mg L^{-1} de (X) Arianor Tyrian Purple, (Y) BA99 e (Z) BV51, preparadas em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6 (sem ajuste)

Fonte: do autor.

A seguir, a descoloração da solução de ATP 20 mg L⁻¹ foi avaliada por tratamentos fotolítico, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico, monitorando-se a evolução do processo de degradação por espectrofotometria na região do UV-Vis. Para uma melhor visualização da descoloração promovida por cada processo de degradação, a Figura 28 compara a porcentagem de descoloração em função do tempo de tratamento. Observa-se que exceto para a eletrólise, há total descoloração do corante ATP utilizando-se os processos de fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise.

Para o tratamento eletroquímico de 20 mg L⁻¹ do corante em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e pH 6, sob aplicação de potencial constante de 1,2 V vs Ag/AgCl em eletrodo de TiO₂NT e TNT/SII durante 120 min (curva 1, Figura 28), os resultados obtidos não apresentam nenhuma alteração no perfil espectral, já que o TiO₂ é semicondutor do tipo *n* e, portanto, não é ‘ativado’ somente pela diferença de potencial. Semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre; e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do material, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões está a energia de *band gap*, que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia. Sem irradiação incidente no material, o semicondutor age como um isolante, ou seja, os elétrons não são excitados à banda de condução, e por isso o TiO₂ não conduz eletricidade. Isso explica o fato de o eletrodo não possuir eficiência na degradação do corante somente com a aplicação do potencial (eletrólise), necessitando de uma fonte de irradiação para ser ativado.

A seguir foi investigado o efeito da fotólise sobre a degradação de 20 mg L⁻¹ do corante ATP em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, em pH inicial sem ajuste (pH~6), submetendo-se a solução a direta irradiação UV conforme descrito na parte experimental (Figura 28, curva 2). Após 90 min de exposição à irradiação observa-se total descoloração do corante, o que é indicativo de que o corante é suscetível à exposição da radiação UV e o grupo cromóforo apresenta mudança estrutural.

As curvas 3 e 4 da Figura 28 apresentam a porcentagem de descoloração para a degradação fotocatalítica de soluções 20 mg L⁻¹ do corante ATP em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e pH 6. Após 60 min observa-se total descoloração da solução no eletrodo de TiO₂NT, enquanto o tempo requerido é de 90 min no eletrodo TNT/SII.

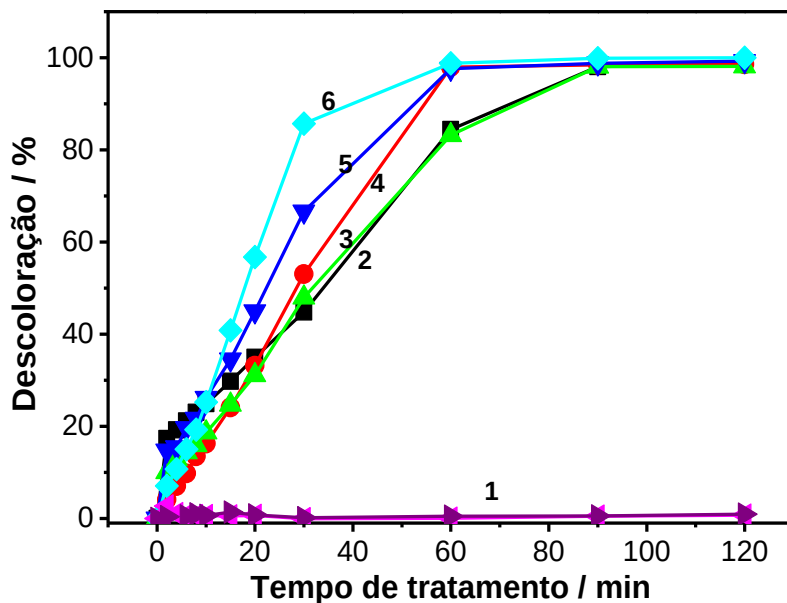


Figura 28 – Porcentagem de descoloração de 20 mg L⁻¹ do corante ATP em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6, em função do tempo, por (1) eletrólise a 1,2 V com ambos eletrodos; (2) fotólise direta; (3) fotocatalise TNT/SII; (4) fotocatalise TiO₂NT; (5) fotoeletrocatalise TiO₂NT e (6) fotoeletrocatalise TNT/SII

Fonte: do autor.

Os resultados para descoloração por meio da oxidação fotoeletrocatalítica estão apresentados nas curvas 5 e 6 da Figura 28, e referem-se à degradação de soluções do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH inicial sem ajuste), utilizando-se o eletrodo de Ti/TiO₂ (curva 5) e eletrodo TNT/SII (curva 6) sob potencial de 1,2 V e irradiação UV. Todas as bandas de absorção do corante avaliado foram completamente suprimidas após 60 min de tratamento para ambos os processos fotoeletrocatalíticos. Em suma, a oxidação fotoeletrocatalítica com o eletrodo de TNT/SII alcança 100% de descoloração mais rapidamente do que para os demais processos.

A avaliação das cinéticas de descoloração foi realizada comparando-se as curvas de decaimento da absorbância dos corantes em função do tempo de degradação (Figura 29). As respectivas equações da reta para essas curvas estão resumidas na Tabela 3. A degradação seguiu um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, segundo a equação de velocidade expresso na Equação 30.

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k \cdot t \quad (30)$$

Isto é, a cinética de descoloração tem influência direta apenas da concentração do corante que é alterada durante o processo, visto que os outros fatores que influenciam a velocidade do

processo (concentração de fótons da fonte irradiadora e concentração do catalisador na superfície do eletrodo) não variam ao longo do processo.

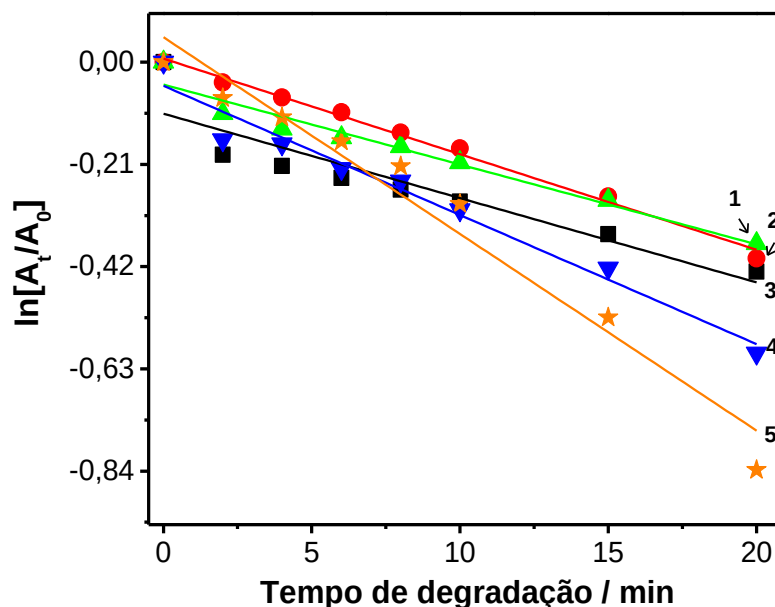


Figura 29 – Curvas de cinética de descoloração do corante obtidas para relações de $\ln[A_t/A_0]$ versus tempo, monitorando-se a descoloração de 20 mg/L do corante ATP (em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e pH 6 (sem ajuste)) por espectrofotometria UV/Vis em 524 nm, para (1) fotocatalise TNT/SII; (2) fotocatalise TiO_2NT ; (3) fotólise direta; (4) fotoeletrocatalise TiO_2NT e (5) fotoeletrocatalise TNT/SII. Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl nas fotoeletrocatalises

Fonte: do autor.

Tabela 3 – Constantes de velocidade (k) obtidas para relações de $\ln[A_t/A_0]$ versus tempo e coeficiente de correlação para os ajustes das retas (Figura 29), monitorando-se a descoloração de 20 mg/L do corante ATP em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , pH 6 (sem ajuste), utilizando lâmpada de vapor de Hg de 125 W; aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl nas fotoeletrocatalises

Degradação	Eletrodo	k (min^{-1})	Coeficiente de correlação
Fotólise	-	0,0173	0,824
Fotocatalise	TiO_2NT	0,0196	0,992
	TNT/SII	0,0164	0,951
Fotoeletrocatalise	TiO_2NT	0,0265	0,963
	TNT/SII	0,0404	0,957

Fonte: do autor.

Comparando-se os valores das constantes de velocidade estimados para os processos de fotoeletrocatalise é possível observar que para o eletrodo TNT/SII o valor de k é 1,5 vezes maior que no eletrodo de TiO_2NT . Esse aumento em relação à constante de velocidade da degradação fotoeletrocatalítica com o eletrodo de TiO_2NT pode ser atribuído a dois fatores: i) um aumento da absorção (da radiação emitida pela lâmpada) pelo material na região do visível e ii) pela minimização da recombinação de cargas pelo acoplamento de semicondutores de bandas complementares, como mostrado na Figura 26. Desta forma, com maior separação de cargas há mais buracos (h^+) para oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do eletrodo e consequentemente há um maior número de radicais hidroxila sendo gerados, os quais são os principais responsáveis pela oxidação das moléculas do corante.

A fotólise e a fotocatalise (tanto com o material modificado e não modificado) apresentaram valores muito próximos de constantes de velocidade, que podem ser consideradas similares (Tabela 3). Os valores das constantes cinéticas desses processos são muito inferiores aos da degradação fotoeletrocatalítica conduzida no eletrodo modificado com Sb_2S_3 . Isso pode ser atribuído ao fato de o potencial eletroquímico atuar em sinergismo no mecanismo final em relação ao processo fotocatalítico. O gradiente de potencial promove o entortamento de bandas energéticas e remove os elétrons da banda de condução (soma da ativação do Sb_2S_3 e TiO_2) para o contra eletrodo, refletindo na diminuição da recombinação de cargas e^-/h^+ , que é um limitante da fotocatalise.^{56,70,169,170}

5.2.2.1 Remoção de carbono orgânico total durante degradação do corante ATP

A Figura 30 apresenta o gráfico de remoção do carbono orgânico total (COT) em função do tempo de degradação com vistas a mensurar a eficiência do processo de mineralização do corante, ou seja, conversão das moléculas do corante em CO_2 e H_2O . Para isto foram conduzidos tratamentos de 20 mg L^{-1} do corante ATP em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH natural (sem ajuste), por fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise em eletrodos de TiO_2NT e $\text{TiO}_2\text{NT/Sb}_2\text{S}_3$ durante 2 h. A Figura 30 mostra que a mineralização do corante por fotocatalise com ambos os eletrodos (TiO_2NT e TNT/SII) e por fotólise direta é muito menor que no processo fotoeletrocatalítico. Para as degradações fotocatalíticas a remoção de COT chegou a 40–50% em 120 min, e para a fotólise a 39% em 120 min.

A remoção de COT alcança 70% nos processos fotoeletrocatalíticos e pode-se concluir que as degradações fotocatalíticas e fotólise direta promovem uma descoloração devido à quebra da molécula do corante, mas com índice menor de mineralização, uma vez que podem estar sendo formados subprodutos de degradação incolores.

O bom resultado de remoção de COT apresentado pelo eletrodo modificado na degradação fotoeletrocatalítica vem somar ao bom resultado de descoloração e constante de velocidade apresentado anteriormente. Esses dados evidenciam a eficiência do material produzido na degradação do corante ATP usado nas formulações de cosméticos.

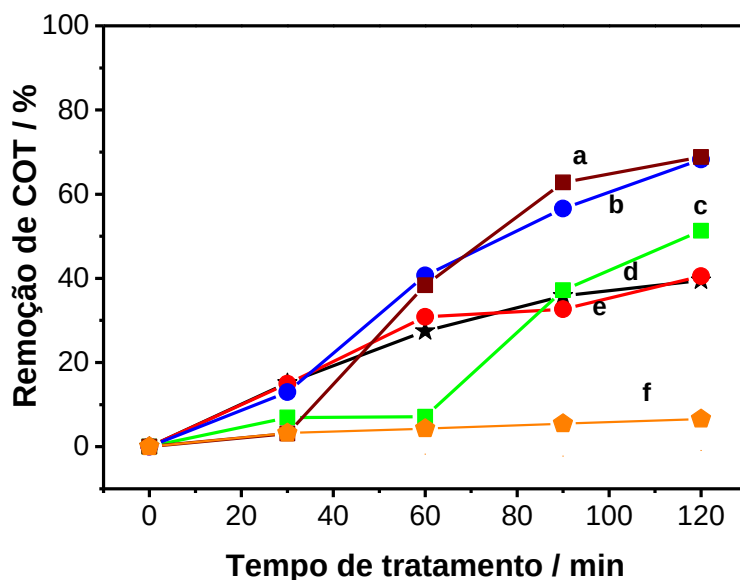


Figura 30 – Porcentagem de remoção COT em função do tempo, na (a) fotoeletrocatalise TNT/SII; (b) fotoeletrocatalise TiO₂NT; (c) fotocatalise TNT/SII; (d) fotocatalise TiO₂NT; (e) fotólise direta; e (f) eletrólise de solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl nas fotoeletrocatalises

Fonte: do autor.

5.2.3 Análises de cromatografia iônica e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas dos produtos gerados no tratamento

A Figura 31 mostra um espectro de massas do corante ATP antes da degradação, indicando a presença de dois componentes majoritários com os valores de $m/z = 244$ e 415 , que se referem ao BV51 e BA99, respectivamente. Os outros picos observados referem-se a outros componentes do corante comercial, uma vez que a pureza da formulação é de apenas 50%. Os estudos de degradação

de ambos os corantes BV51 (279 Da) e BA99 (451 Da) foram acompanhados por meio de análises de LC-MS/MS (cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas). O principal íon detectado em ambos os compostos foi $[M - Cl]^{+}$, em modo positivo, depois da eliminação de cloreto, uma vez que os corantes são sais de amônio quaternário.

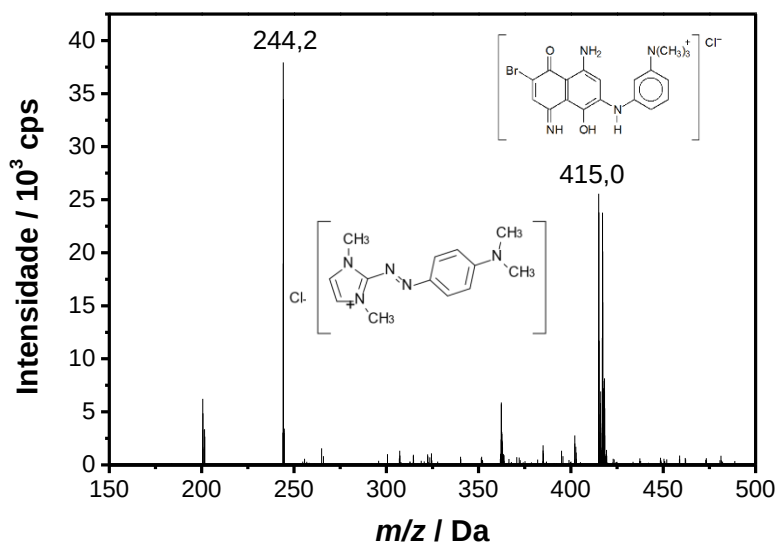


Figura 31 – Espectro de massas do corante Arianor Tyrian Purple antes da degradação, mostrando a presença dos corantes BA99 (m/z 415) e BV51 (m/z 244)

Fonte: do autor.

Assim, foram monitoradas as áreas dos picos com tempo de retenção (t_R) de 7,9 min referente ao BA99 (m/z 415) e t_R = 8,2 min referente ao BV51 (m/z 244) (Figura 32). A conversão fracionária ($[\text{corante}]_t/[\text{corante}]_0$) de ambos os corantes contidos na formulação comercial (Arianor Tyrian Purple) foi monitorada durante 2 h de tratamento por fotoeletrocatalise com o eletrodo de TNT/SII e está mostrada na Figura 33. Pode-se notar que os dois corantes são totalmente degradados em até 60 min de tratamento. Experimentos *Fullscan* também foram realizados para verificar a existência de intermediários produzidos durante a fotoeletrocatalise. No entanto, não foram detectados subprodutos, provavelmente devido à formação de moléculas de baixo peso molecular, que não são detectáveis pelo equipamento de LC-MS/MS utilizado.

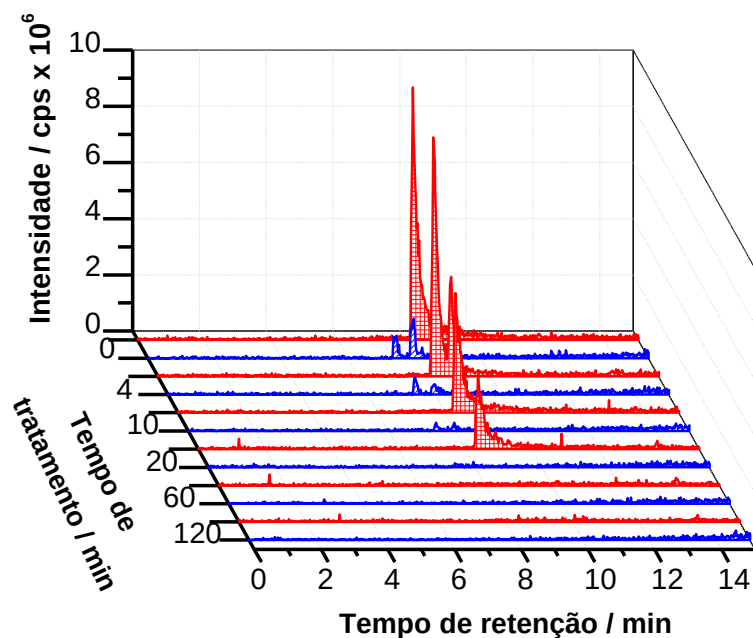


Figura 32 – Cromatogramas de íons extraídos para o corante BA99 (m/z 415) (em azul) e BV51 (m/z 244) (em vermelho) ao longo do tempo de tratamento por fotoeletrocatalise com o eletrodo de TNT/SII. Condições iniciais: solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl

Fonte: do autor.

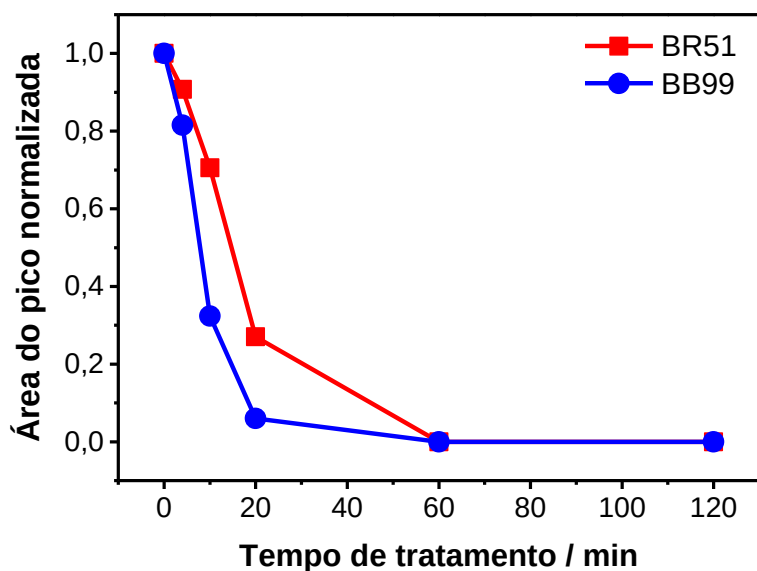


Figura 33 – Conversão fracionária ($[\text{corante}]_t/[\text{corante}]_0$) dos corantes BB51 e BA99 monitoradas por LC-MS/MS ao longo do tempo de degradação por fotoeletrocatalise com o eletrodo de TNT/SII. Condições iniciais: solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl

Fonte: do autor.

Em seguida, a geração de nitrato como um produto final foi monitorada por cromatografia iônica. Sabe-se que compostos nitrogenados geram nitratos como produtos finais da mineralização por processos oxidativos avançados.^{171,172} Levando em consideração a existência de brometo substituinte na molécula do BA99, também se avaliou a evolução da concentração desse íon por cromatografia iônica. A Figura 34 mostra a concentração relativa de nitrato e brometo ao longo do tempo de tratamento dos corantes. A concentração relativa de brometo liberado por degradação da molécula BA99 atinge o seu máximo em 30 min, o que está de acordo com os resultados obtidos por cromatografia líquida, que mostram uma completa degradação da molécula ao redor de 30 min de degradação –consequentemente liberando nesse tempo essencialmente todo o brometo possível. Para o nitrato, o aumento da concentração com o aumento do tempo de degradação ocorre devido à quebra de ligações azo do BV51 e grupos amina de ambos os corantes que são oxidados a nitrato.

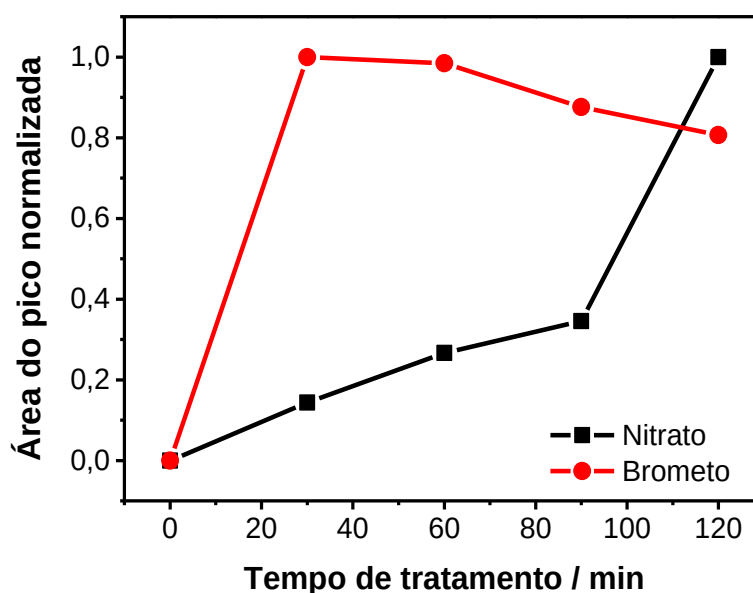


Figura 34 – Concentração dos íons brometo e nitrato monitorados por cromatografia iônica ao longo do tempo de degradação fotoeletrocatalítica com eletrodo de TNT/SII. Condições iniciais: solução do corante ATP 20 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6 (sem ajuste). Lâmpada de vapor de Hg de 125 W e aplicação de 1,2 V vs Ag/AgCl
Fonte: do autor.

5.2.4 Estabilidade do depósito de Sb₂S₃

No intuito de avaliar a estabilidade do depósito de Sb₂S₃ sobre os nanotubos de TiO₂, foi preparado um eletrodo de TiO₂NT com área 5 cm × 5 cm e modificado com Sb₂S₃ nas condições estabelecidas anteriormente e submetido a uma eletrólise em 450 mL de solução de sulfato de sódio

0,1 mol L⁻¹ e pH 4. O mesmo foi irradiado com a lâmpada de vapor de Hg de 125 W. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-estabelecidos e submetidos à análise de Sb em solução por espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, com o intuito de monitorar a lixiviação do antimônio durante o processo de fotoeletrólise. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentração de antimônio detectada no eletrólito por espectroscopia de absorção atômica durante a fotoeletrólise com o eletrodo TNT/SII em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, pH 4; aplicação de 1,2 V

Amostra	[Sb] / (mg L ⁻¹)
15 min	-
30 min	0,08 ± 0,01
60 min	0,20 ± 0,01
90 min	0,21 ± 0,02
120 min	0,39 ± 0,03

Fonte: do autor.

Observa-se pelos dados da Tabela 4 que durante o experimento há uma perda contínua de antimônio. Apesar de haver uma estabilização na quantidade de antimônio detectada nos tempos entre 60 min e 90 min, o que parecia ser indício de que a lixiviação do elemento tivesse cessado, em 120 min foi possível detectar um aumento na concentração de Sb em solução. Tais medidas mostram que há uma pequena quantidade do depósito sendo lixiviada do eletrodo durante os processos de fotoeletrocatalise que ocorrem em sistema sob agitação contínua. Entretanto, as concentrações encontradas podem ser atribuídas à quantidade de Sb₂S₃ presente em excesso na superfície do eletrodo na forma de grandes aglomerados que se desprendem da superfície do material, uma vez que medidas subsequentes continuaram evidenciando a performance do eletrodo, sem haver posterior lixiviação do material depositado.

Para confirmar este comportamento, medidas de fotoatividade do eletrodo de TiO₂/Sb₂S₃ foram realizadas antes e após o experimento de fotoeletrocatalise em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. A Figura 35 mostra as curvas de corrente vs potencial antes e após a fotoeletrocatalise. Verifica-se que há uma diminuição negligenciável na intensidade de fotocorrente após o seu uso.

Este comportamento confirma que a pequena diminuição observada pode ser atribuída à camada superficial de Sb₂S₃ adsorvida fracamente sobre a superfície dos nanotubos de TiO₂, que pode ter sido lixiviada para a solução durante os experimentos. No entanto, o Sb₂S₃ continua presente internamente nos nanotubos de TiO₂ e os depósitos são mantidos constantes nas medidas

posteriores, após a perda do Sb_2S_3 em excesso. Essa afirmação é comprovada ao observar a curva de fotoatividade realizada após a utilização do eletrodo em um experimento de degradação. Nota-se na Figura 35 que as curvas I vs E após a fotoeletrolise e após a degradação apresentam a mesma fotocorrente, confirmando que o excesso de Sb_2S_3 foi retirado no experimento de fotoeletrolise, permanecendo em seguida inalterado.

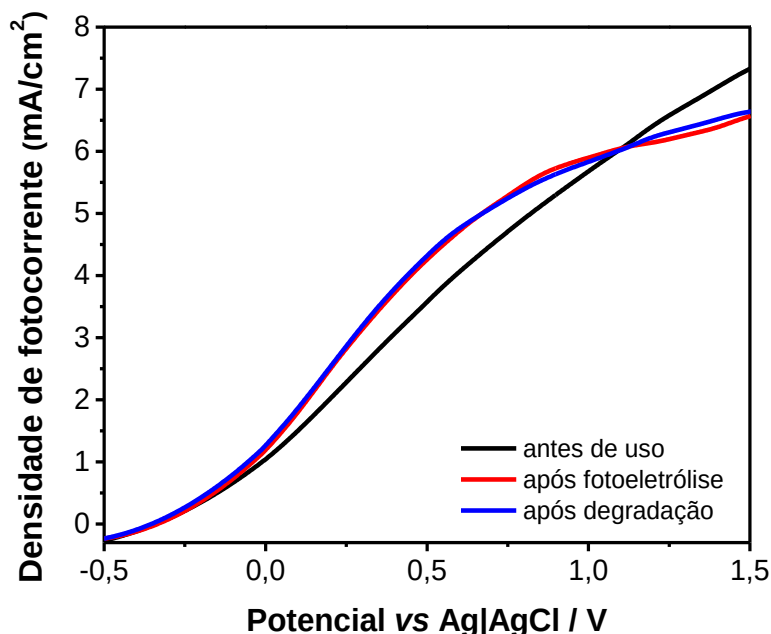


Figura 35 – Curvas de fotocorrente do eletrodo TNT/SII ainda sem uso (antes da fotoeletrolise); após a fotoeletrolise; e após a degradação do corante. Voltametria de varredura linear realizada em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ entre $-0,5 \text{ V}$ e $+1,5 \text{ V}$

Fonte: do autor.

5.2.5 Considerações sobre os eletrodos de nanotubos de TiO_2 modificados com Sb_2S_3

Os resultados obtidos mostram que os nanotubos de TiO_2 podem ser modificados superficialmente com Sb_2S_3 , um semicondutor de *band gap* mais estreito do que o TiO_2 , que pode promover maior absorção da radiação solar. Assim, tal modificação contribui duplamente para superar limitações do uso do TiO_2 em foto(eleto)catálise: i) diminuição da recombinação de cargas (em razão do efeito das bandas complementares) e ii) possibilidade de ativação do material sob radiação visível. Assim, esse compósito produzido constitui um passo importante na busca de catalisadores estáveis para aplicação em foto(eleto)catálise ativados por radiação solar.

5.3 Preparação, caracterização e aplicação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados com boro

5.3.1 Caracterização dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados com boro

A dopagem de nanotubos de TiO₂ com boro foi realizada pela adição de NaBF₄ como fonte de boro no eletrólito de anodização do Ti, conforme citado na parte experimental. As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) obtidas para os eletrodos preparados em concentrações de NaBF₄ de 70, 140, 280 e 560 mg L⁻¹ no eletrólito estão mostradas na Figura 36. Por convenção, adotaremos as abreviações B1-TNT, B2-TNT, B3-TNT e B4-TNT para os eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio dopados na presença de 70, 140, 280 e 560 mg L⁻¹ NaBF₄ no eletrólito de anodização, respectivamente. Observa-se a formação de nanotubos alinhados e organizados crescidos perpendicularmente ao substrato metálico de Ti quando da preparação nas condições otimizadas (20 V por 2 h em (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + NH₄F 0,5%). As dimensões médias foram de 110 nm de diâmetro, 15 nm de parede do tubo e 800 nm de comprimento (Figura 36A,B). Além disso, como pode ser visto na Figura 36C-F, não houve mudança na morfologia dos nanotubos quando da introdução de átomos de boro em nenhuma das concentrações de NaBF₄ adicionada ao eletrólito de anodização.

No entanto, as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) confirmaram a presença de boro nos nanotubos de TiO₂, como pode ser observado no espectro de B 1s registrado para B3-TNT e B4-TNT da Figura 37. Para os eletrodos de B-TiO₂, o pico de B 1s aparece em uma energia de ligação de 191,6 eV. De acordo com resultados de Zaleska et al.¹⁷³ e Gopal et al.¹⁷⁴, essa energia de ligação está consistente com a presença de átomos de boro em sítios substitucionais de Ti (Ti–O–B–O–Ti). No espectro de Ti 2p (Figura 38), o pico 2p_{3/2} simétrico está localizado em 459,0 eV para as amostras dopadas e não dopadas. Como essa é a energia de ligação característica para a fase de TiO₂ pura, não houve nenhuma influência da dopagem com boro na posição do pico, podendo assim excluir uma interação Ti-B. No caso de átomos de boro introduzidos em posições intersticiais no retículo (também compatível com a energia de ligação de 191,6 eV) a presença de uma fase de Ti³⁺ próximo a 456 eV seria esperada¹⁷⁵, o que não foi detectado no espectro de Ti 2p. A Figura 37, mostra que a intensidade do pico B 1s aumenta quando a concentração de NaBF₄ aumenta no eletrólito de anodização. A análise quantitativa de XPS mostrou um aumento no conteúdo de boro de 0,4 para

0,7% de átomos de boro quando da variação da concentração de NaBF_4 no eletrólito de crescimento dos nanotubos de 280 ppm para 560 ppm. Em concentrações de NaBF_4 menores, o conteúdo de boro estava abaixo do limite de detecção do equipamento.

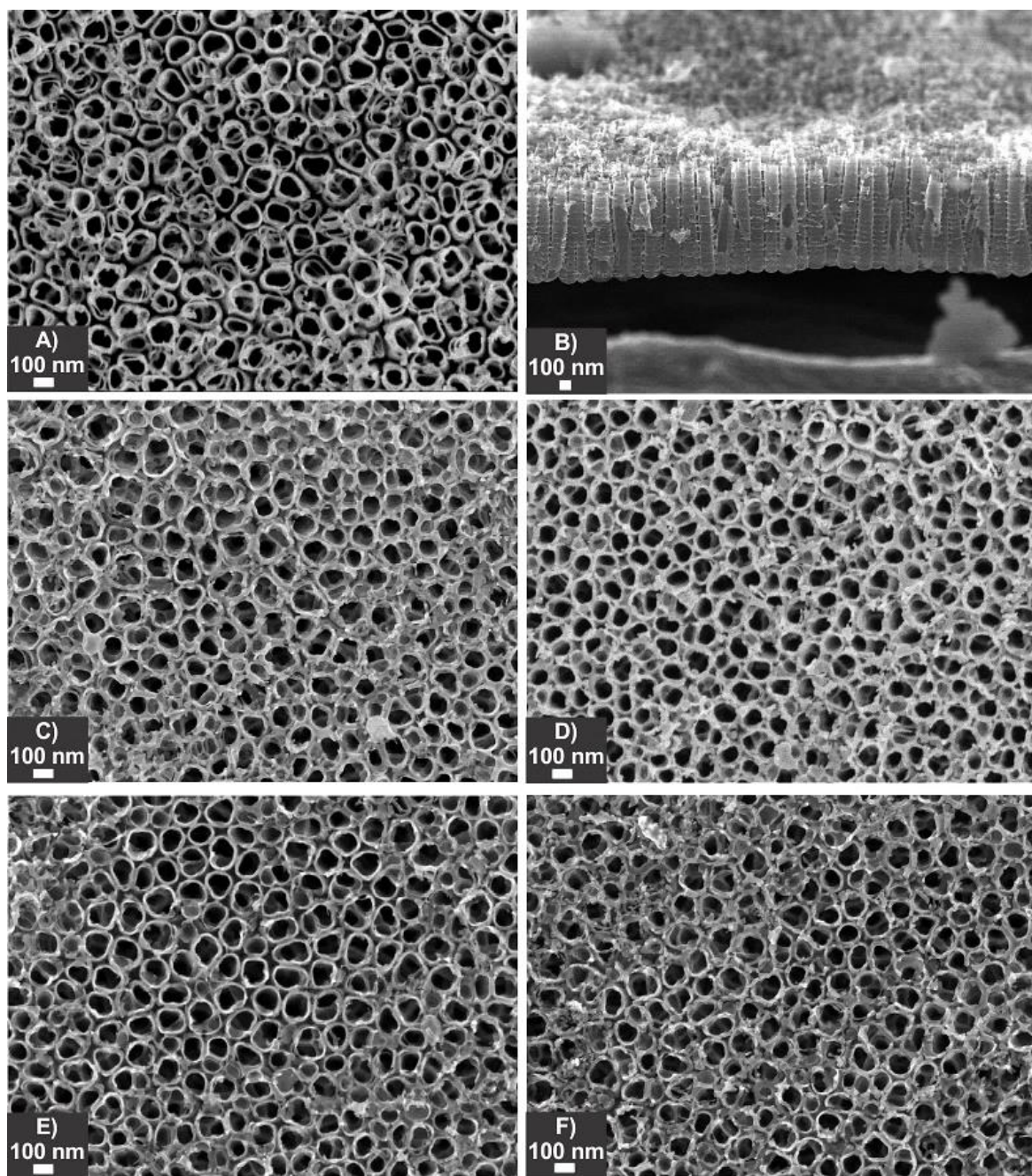


Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os eletrodos de nanotubos de TiO_2 produzidos por anodização eletroquímica em eletrólito de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + 0,5% NH_4F e posterior tratamento térmico a 450°C por 2 h, onde A) TiO_2NT (sem dopagem); B) vista lateral dos TiO_2NT ; após adição de NaBF_4 ao eletrólito de anodização: C) B1-TNT; D) B2-TNT; E) B3-TNT; F) B4-TNT

Fonte: do autor.

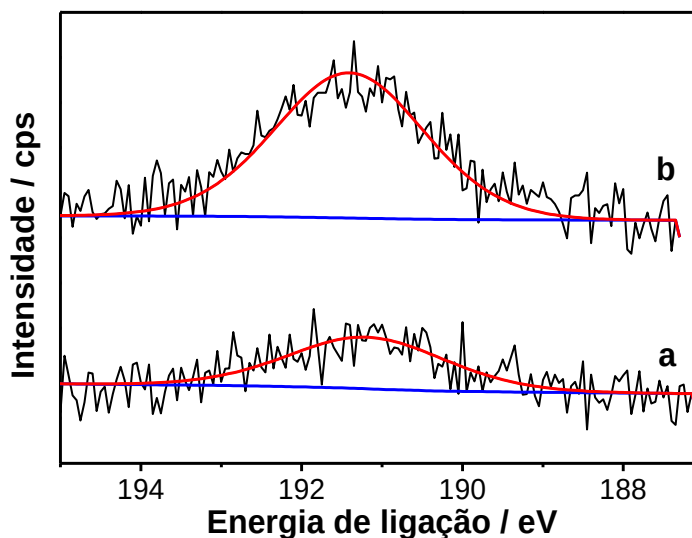


Figura 37 – Espectros de XPS de B 1s para os eletrodos: a) B3-TNT (280 mg L⁻¹ de NaBF₄) e b) B4-TNT (560 mg L⁻¹ de NaBF₄). Eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h

Fonte: do autor.

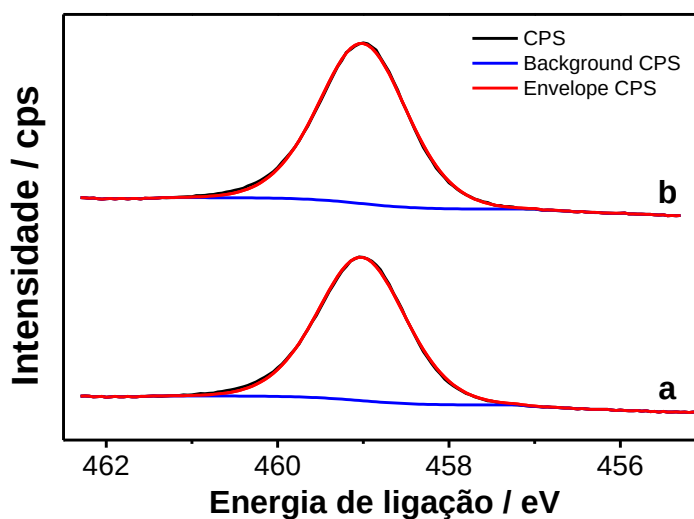


Figura 38 – Espectros de XPS de Ti 2p3 para os eletrodos: a) TiO₂NT e b) B4-TNT (adição de 560 mg L⁻¹ de NaBF₄ no eletrólito de anodização). Eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h

Fonte: do autor.

A caracterização cristalográfica dos materiais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX) e os difratogramas estão mostrados na Figura 39. Nota-se que, exceto para o eletrodo não tratado termicamente (A), que não apresenta nenhum pico de fase cristalina do óxido, em todos os outros difratogramas (B-F) os picos indicam a formação da fase anatase do TiO₂

(25,5°) depois do tratamento térmico dos eletrodos a 450 °C. A fase anatase é a fase mais empregada em aplicações fotocatalíticas principalmente pelo fato de sua estrutura permitir uma mobilidade de portadores de carga maior que no caso do rutilo.¹⁶³ Também pode-se observar que não há diferença nos padrões dos eletrodos dopados e não dopados, o que indica que a quantidade de boro inserida no retículo do TiO₂ é realmente pequena e não são formadas novas fases cristalinas.

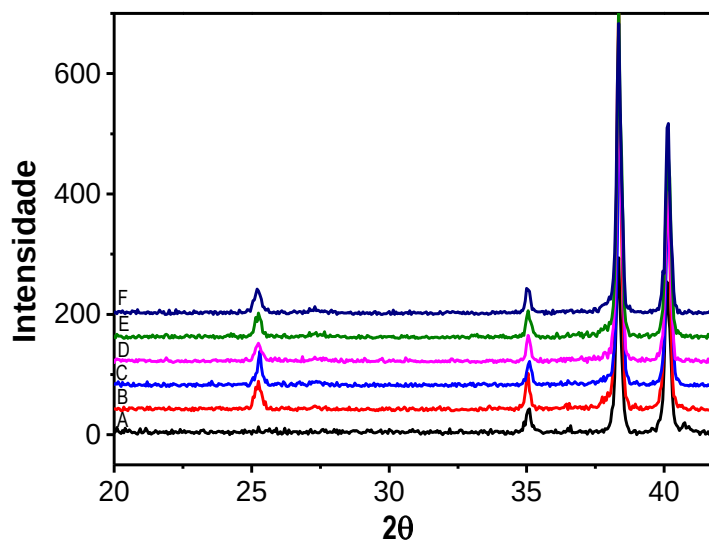


Figura 39 – Difrátogramas de raios X para os eletrodos de A) TiO₂ não calcinado (amorfo); B) TiO₂NT; C) B1-TNT; D) B2-TNT ; E) B3-TNT; F) B4-TNT. Eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h (exceto para o amorfo, A)

Fonte: do autor.

As propriedades ópticas das amostras de TiO₂NT e B-TiO₂NT foram estudadas por espectroscopia de reflectância difusa (ERD), cujos espectros são apresentados na Figura 40. Todas as amostras obtidas por crescimento dos nanotubos de TiO₂ em diferentes concentrações de NaBF₄ adicionado no eletrólito mostraram espectros de absorção similares. A alta absorbância observada em comprimentos de onda menores do que 400 nm se refere ao *band gap* intrínseco do TiO₂. Materiais dopados apresentaram um novo ‘ombro’ de absorção em comprimentos de onda superiores a 400 nm, mostrando que os átomos de boro em sítios substitucionais na estrutura de TiO₂ podem alterar as propriedades ópticas do material, estendendo o espectro de absorção óptica na região do visível.

Aplicando-se o método de Kubelka-Munk, conforme citado anteriormente na seção 5.2.1 (Equação 29), pode-se converter medidas de reflectância difusa em dados de coeficiente de

absorção equivalentes e aplicá-los no gráfico de Tauc.¹⁶⁷ A Figura 41 mostra o gráfico de Tauc,^{165,167} usado para estimar a energia de *band gap* dos materiais, conforme descrito na seção 5.2.1.^{167,168}

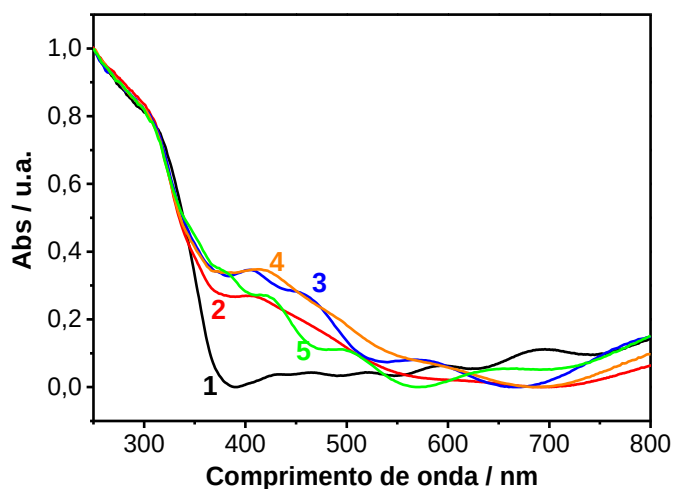


Figura 40 – Espectros de absorbância para as amostras de 1) TiO₂NT, 2) B1-TNT, 3) B2-TNT, 4) B3-TNT e 5) B4-TNT. Os eletrodos de nanotubos de TiO₂ foram produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de (NH₄)SO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,5% NH₄F e posterior tratamento térmico a 450 °C por 2 h. Os eletrodos dopados foram produzidos pela adição de uma quantidade fixa de NaBF₄ ao eletrólito de anodização

Fonte: do autor.

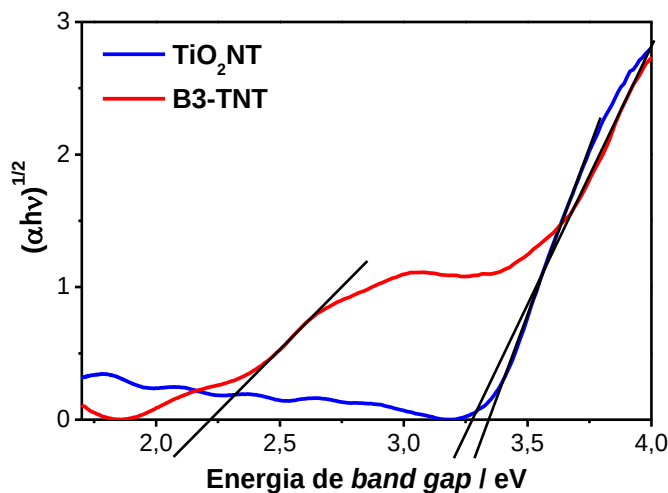


Figura 41 – Gráfico de Tauc para estimativa do *band gap* dos eletrodos B3-TNT e TiO₂NT. O intercepto no eixo x, quando $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, representa a estimativa do *band gap* óptico

Fonte: do autor.

Com base no método descrito, o *band gap* para os eletrodos de TiO₂NTs foi $3,3 \pm 0,1$ eV e para os de B3-TNT foi de $3,2 \pm 0,1$ eV, em que um *red shift* muito pequeno pode ser atribuído à

dopagem com átomos de boro. O ‘ombro’ observado na região de 350–500 nm nas amostras dopadas com boro não pode ser interpretado apropriadamente como um mecanismo de estreitamento de *band gap*, mas provavelmente surge em razão da excitação de elétrons a partir de níveis de energia de impurezas criadas pela dopagem com boro localizadas acima da energia da banda de valência (referente aos estados O 2*p*) para banda de condução (referente aos estados Ti 3*d*). Por este motivo existem dois interceptos para amostras de B-TiO₂ no gráfico de Tauc: um referente ao *band gap* intrínseco do TiO₂ e outro em razão da formação de níveis de energia situados aproximadamente a $2,2 \pm 0,1$ eV da energia da banda de condução (criadas por átomos B substitucionais)⁷² em concordância com os resultados de Li e colaboradores.¹⁴⁸

Há um debate na literatura sobre o mecanismo provável de diminuição do *band gap* do dióxido de titânio em fotocatalisadores de segunda geração (por dopagem com cátion ou ânion).¹²² Alguns trabalhos têm relatado que a dopagem com ânions (como dopagem com B) pode introduzir níveis de energia localizados dos dopantes no *gap*,^{122,148,176} enquanto alguns estudos relataram que os defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, poderiam aumentar a fotoatividade do TiO₂ dopado com luz visível por meio da criação de centros de cor, incluindo os centros Ti³⁺.¹²² Outra situação é a diminuição verdadeira do *band gap* do TiO₂, a qual precisa de uma grande quantidade do dopante na estrutura cristalina do TiO₂ podendo comprometer a sua integridade original (Figura 13).¹²² Assim, o novo ‘ombro’ de absorção na região do visível obtido no espectro de absorção (Figura 40), pode ser atribuído a uma excitação de elétrons a partir de níveis de energia intermediários localizados acima da banda de valência de TiO₂ (criado por dopagem de boro substitucional) para a banda de condução de TiO₂.¹⁴⁸

As fotoatividades dos materiais dopados (Figura 42, Curvas 4–6) e material puro (Figura 42, curva 3) foram avaliadas por meio da comparação de curvas de corrente vs potencial no escuro (Figura 42B, Curva 1) e sob irradiação UV/Vis em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH 6. Ao irradiar um semicondutor com energia maior que a de *band gap*, pares elétron-buraco (e⁻/h⁺) são gerados na superfície do eletrodo. Sob iluminação, a aplicação de um potencial maior do que o potencial de banda plana de TiO₂ produz um encurvamento das bandas BC e BV, causando uma separação de cargas mais eficaz que aumenta a fotocorrente.^{65,74}

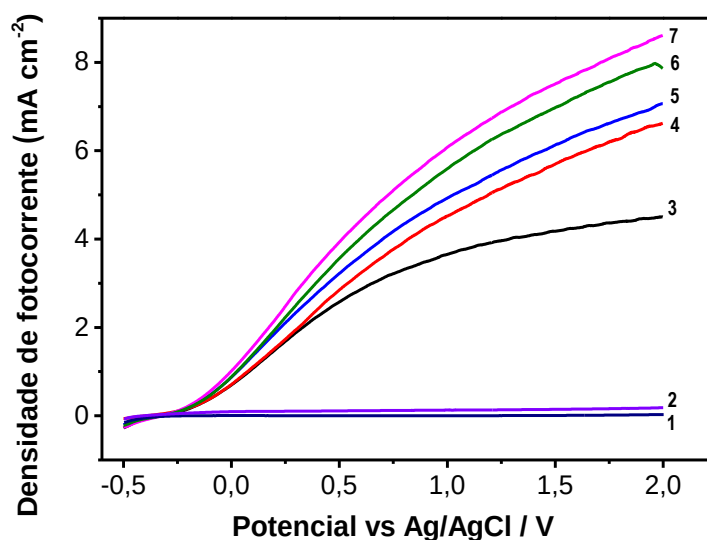


Figura 42 – Voltamograma de varredura linear para o eletrodo TiO_2NT no escuro (1); e voltamogramas de varredura linear para os eletrodos sob irradiação UV/Vis: 2) TiO_2NT não calcinado; 3) TiO_2NT ; 4) B1-TNT; 5) B2-TNT; 6) B4-TNT e 7) B3-TNT. Voltamogramas tomados em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem ajuste de pH, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 foram produzidos por anodização eletroquímica (20 V por 2 h) em eletrólito de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1} + 0,5\% \text{ NH}_4\text{F}$ e posteriormente submetidos a um tratamento térmico a 450°C por 2 h. Os eletrodos dopados foram produzidos pela adição de uma quantidade fixa de NaBF_4 ao eletrólito de anodização

Fonte: do autor.

As amostras dopadas com boro (curvas 4–7) apresentaram maior fotocorrente do que a não dopada (curva 3). Se tomado o valor da fotocorrente em $1,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (quando há uma separação total de cargas, representada pelo platô da curva), nota-se que há um aumento da fotocorrente quando a concentração de boro é aumentada de 70 para 280 mg L^{-1} . Isto ocorre devido ao fato de as amostras dopadas com boro apresentarem uma maior absorção da radiação emitida pela lâmpada nas regiões de UV e visível, como já foi evidenciado pela Figura 40 (o espectro de emissão da lâmpada foi mostrado na Figura 25). Entretanto, em concentrações mais elevadas de boro (560 mg L^{-1} , curva 6), houve uma diminuição na fotocorrente, onde o boro dopante pode não estar mais somente criando níveis energéticos intermediários, mas sim atuando como um centro de recombinação de cargas.¹⁷⁷ Assim, a melhor fotoatividade foi obtida para B-TNT quando dopada na presença de 280 mg L^{-1} de NaBF_4 e esse foi o eletrodo escolhido para as medições posteriores.

No intuito de avaliar a fotoatividade dos eletrodos de B-TNT na região do visível, alteramos o tubo de quartzo no qual a lâmpada está inserida no reator fotoeletroquímico por um tubo de vidro que pode filtrar grande parte da radiação UV (ver reator na Figura 15). A Figura 43 mostra as curvas de fotocorrente tomadas com a lâmpada inserida em um tubo de vidro (curvas 2 e 4) e em

um tubo de quartzo (curvas 3 e 5) para os eletrodos dopados e não dopados, respectivamente. Pode-se notar que há uma maior redução percentual da fotocorrente para o eletrodo não dopado do que para o dopado com boro, quando filtra-se a radiação UV. Isso mostra que os eletrodos de B-TNT são mais eficientes na absorção da luz emitida pela lâmpada na região UV/Vis e o eletrodo dopado com boro pode ser fotoativado com radiação visível.

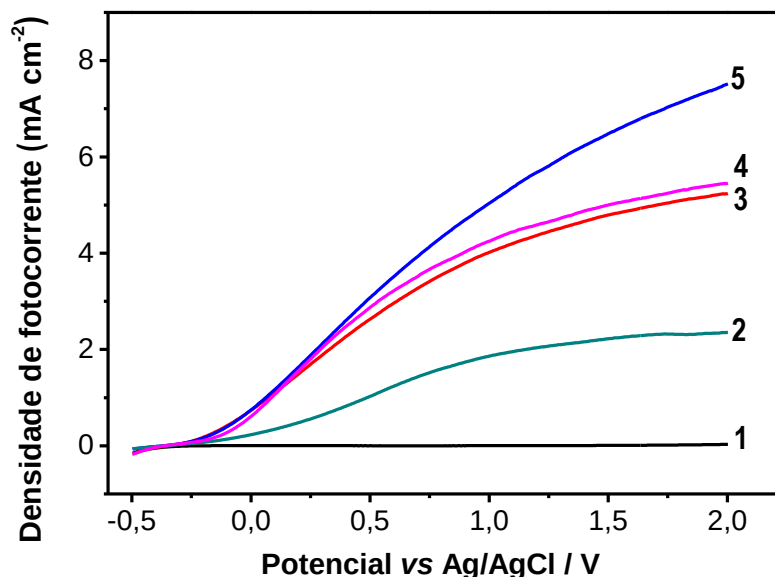


Figura 43 – Voltamograma de varredura linear para o eletrodo TiO_2NT no escuro (1); e voltamogramas de varredura linear para os eletrodos sob irradiação UV/Vis: 2) TiO_2NT em tubo de vidro; 3) TiO_2NT em tubo de quartzo; 4) B3-TNT em tubo de vidro e 5) B3-TNT em tubo de quartzo. Voltamogramas tomados em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem ajuste de pH, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}

Fonte: do autor.

A Figura 44 ilustra um possível mecanismo de geração de cargas em um sistema fotoeletroquímico usando o eletrodo de B-TNT. A aplicação de um potencial maior do que o potencial de banda plana do semiconductor impulsiona os elétrons para o contra eletrodo e os buracos ficam mais disponíveis para promover as reações de oxidação na superfície do fotocatalisador. A inovação é que a utilização de ânodos de B-TNT promove um melhor aproveitamento da radiação usada no UV e no visível emitidas pela lâmpada comercial. Portanto, mais buracos (h^+) estão concentrados na superfície do eletrodo, produzindo concentrações mais elevadas dos agentes oxidantes (radicais hidroxila), que poderiam melhorar a degradação de compostos orgânicos em solução.

Deste modo, espera-se que a utilização destes materiais seja uma alternativa promissora para promover a degradação de corantes utilizados no setor de cosméticos. Para avaliar a performance dos eletrodos de B-TNT em uma oxidação fotoeletrocatalítica, o corante Ácido Amarelo 1, muito usado em formulações de tinturas de cabelo, foi escolhido como composto alvo para testar a metodologia.

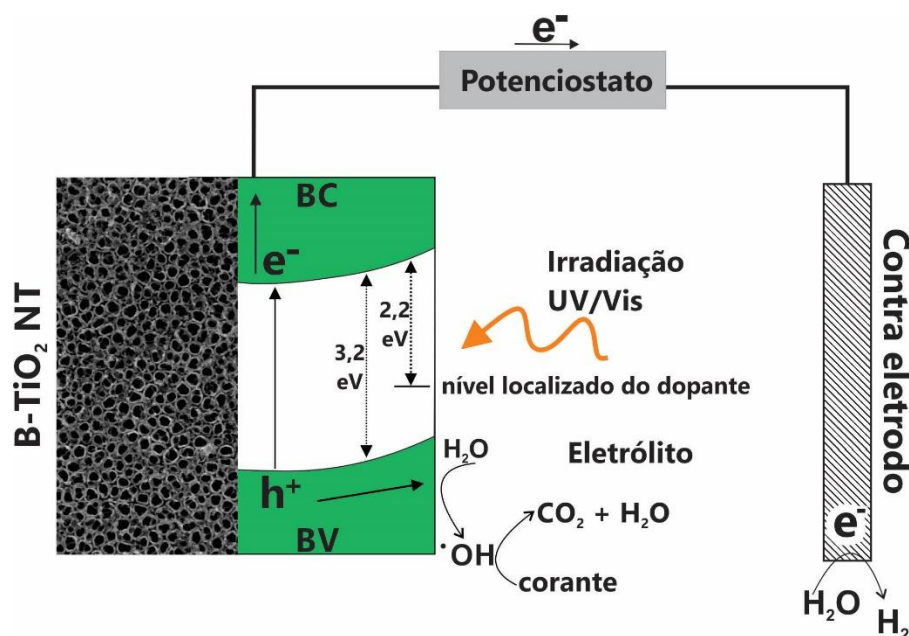


Figura 44 – Proposta do mecanismo fotoeletrocatalítico para as amostras de B-TNT. Níveis intermediários de energia no *band gap* do TiO_2 , situados a 2,2 eV da banda de condução devido à dopagem com átomos de boro, podem absorver radiação visível

Fonte: do autor.

5.3.2 Aplicação dos eletrodos na degradação do corante Ácido Amarelo 1

A estrutura química do corante Ácido Amarelo 1 e seu espectro de absorção estão mostrados na Figura 45. A molécula do AA1 apresenta dois grupos cromóforos nitro (NO_2), um grande sistema de ligações duplas conjugadas e os grupos hidroxila e sulfônico como auxocromos, resultando em forte absorção no visível como pode ser visualizado no espectro UV/Vis em 393 e 430 nm. O pK_a aproximado (calculado por meio do software ChemSketch) do primeiro grupo ionizável (grupo sulfônico) da molécula é 1,41.

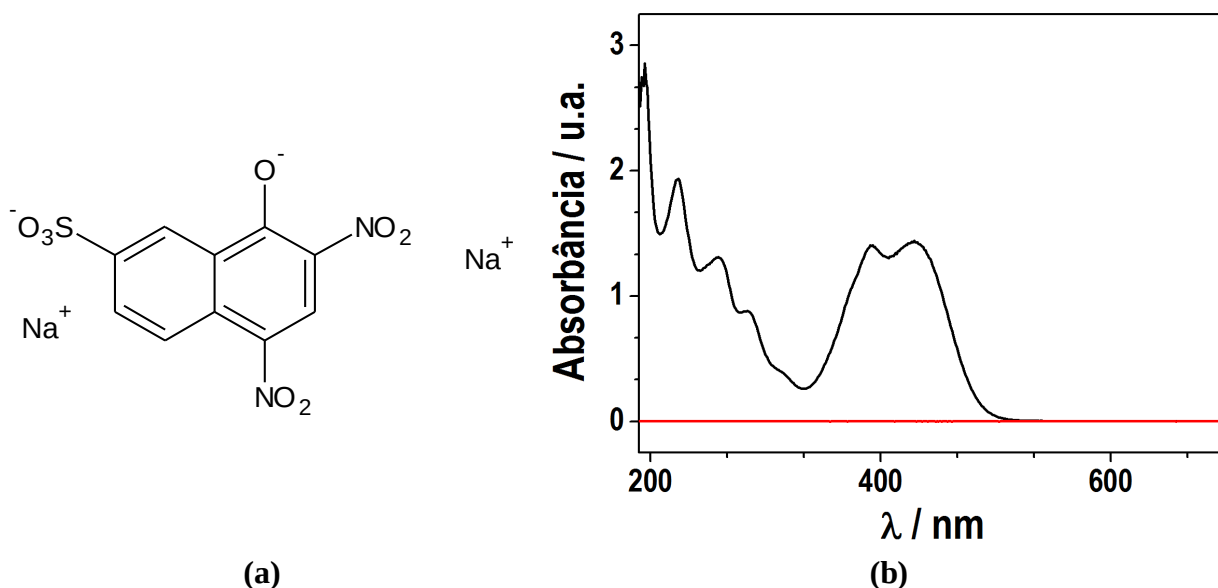


Figura 45 – (a) Estrutura química do corante Ácido Amarelo 1 e (b) espectro de absorção molecular na região do UV/Vis de solução de AA1 50 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ sem ajuste de pH
Fonte: do autor.

5.3.2.1 Otimização das condições da degradação fotoeletrocatalítica

A degradação fotoeletrocatalítica de solução de AA1 50 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6 (inicial, sem ajuste), sob potencial de 1,2 V e irradiação UV/Vis (lâmpada de Hg 125 W) foi conduzida para os eletrodos de B-TNTs para comparação dos eletrodos dopados e puros. Houve 100% de descoloração em todos os eletrodos testados, mas o desempenho é diferente para remoção do carbono orgânico total (COT) como mostrado na Figura 46. Embora 70% de remoção de COT seja obtido pelo eletrodo TiO₂NTs, os resultados são mais baixos do que os eletrodos dopados com boro, que mostram um máximo de 85% de remoção de COT. Tomando em consideração o desempenho durante todo o tratamento, o eletrodo de B3-TNT (0,7% átomos de boro) foi escolhido para experimentos posteriores.

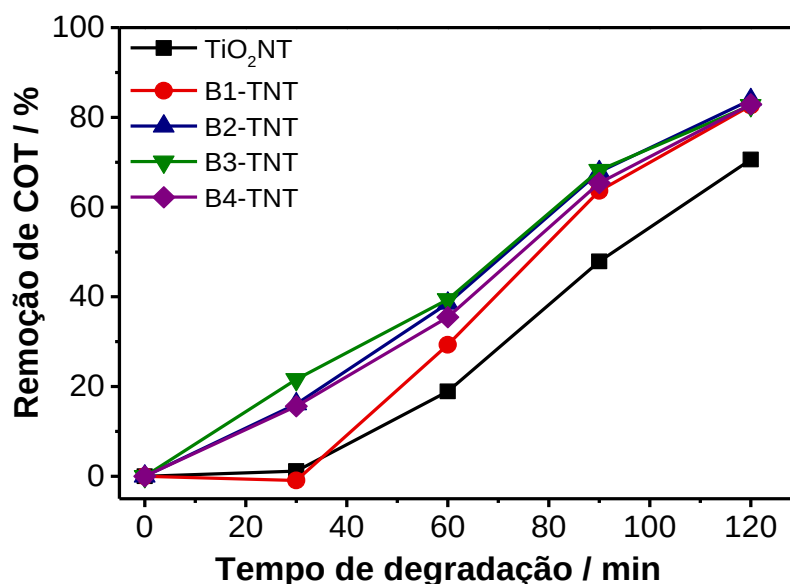


Figura 46 – Efeito da concentração de boro na dopagem do eletrodo de TiO₂NT sobre a eficiência de remoção de carbono orgânico total na degradação por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 50 mg L⁻¹ (em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0 (inicial, sem ajuste)). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e E_{app} = 1,2 V

Fonte: do autor.

A Figura 47 mostra a porcentagem da remoção de COT com os eletrodos TiO₂NT e B3-TNT antes e após a calcinação. Com os eletrodos que não sofreram tratamento térmico, e, portanto, com o TiO₂ na fase amorfa, há uma remoção de COT de aproximadamente 35% ao fim de 120 min de degradação, o que ocorre devido ao processo de fotólise direta. Esses dados confirmam o que já foi observado nas curvas corrente vs potencial (Figura 42) onde a fotocorrente do eletrodo na fase amorfa foi negligenciável, próxima àquela obtida para o eletrodo calcinado na ausência de irradiação.

O efeito do pH inicial (2, 4,5 e 6) na eficiência de remoção de COT pelo eletrodo de B-TiO₂NTs foi testado na degradação fotoeletrocatalítica de 50 mg L⁻¹ de AA1 em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, sob potencial de 1,2 V e irradiação UV/Vis (Figura 48). Esses valores de pH foram escolhidos com base nos valores de pK_a do AA1 e do ponto de carga zero do TiO₂ de forma a variar as cargas superficiais e investigar o efeito sobre a degradação. A maior eficiência de degradação (85%) foi alcançada após 60 min de tratamento em pH 2. Isso pode ser explicado com base nas cargas do corante e da superfície do TiO₂ que permite maior adsorção do corante na superfície. O pK_a do corante é 1,41 e em pH 2 o corante está negativamente carregado.⁶⁷ Considerando que o TiO₂ apresenta seu ponto de carga zero, pH_{PZC}, em 5,1,¹⁷⁸ em pH 2 sua superfície possivelmente estará positivamente carregada. Assim, o pH 2 foi escolhido para ensaios posteriores.

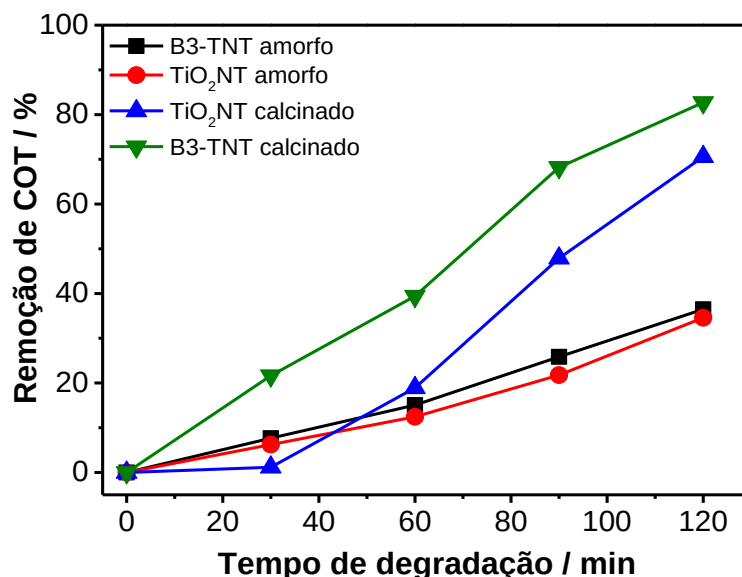


Figura 47 – Efeito do tratamento térmico na eficiência de remoção de carbono orgânico total na degradação por fotoeletrocatalise do corante AA1 50 mg L⁻¹ (em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0 (sem ajuste)). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e E_{app} = 1,2 V

Fonte: do autor.

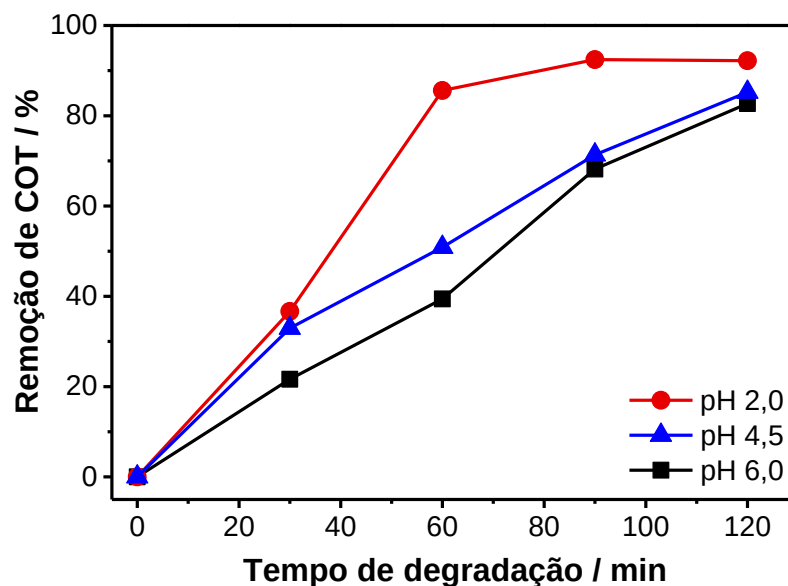


Figura 48 – Influência do pH inicial da solução na eficiência de remoção de carbono orgânico total por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 50 mg L⁻¹ (Eletrodo B3-TNT, em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹). O pH 6 é o pH natural da solução, não tendo sofrido ajuste. Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e E_{app} = 1,2 V

Fonte: do autor.

A aplicação de qualquer potencial maior do que o potencial de banda plana de um semiconductor do tipo *n* irá aumentar o entortamento das bandas de energia do eletrodo em contato

com um eletrólito (conforme ilustrado no mecanismo da Figura 44). Neste caso, os elétrons são esgotados e buracos são enriquecidos na superfície. Assim, quando se aplica um potencial externo no TiO_2 há uma melhor separação do par e^-/h^+ , minimizando o processo indesejado de recombinação de cargas.^{56,170} A fim de verificar a influência do potencial aplicado, novos experimentos foram realizados comparando-se o desempenho sob os potenciais de 0,50 V, 1,2 V e 1,5 V vs Ag/AgCl. Os resultados indicam que a remoção de COT é levemente superior em $E_{\text{app}} = 1,2$ V atingindo 93% de degradação, sendo especialmente mais eficiente até 60 min. Em potenciais maiores do que 1,2 V, como 1,5 V, provavelmente está havendo uma reação competitiva como a reação de desprendimento de oxigênio que diminui o desempenho da fotoeletrocatalise.^{170,179} Assim, considerando-se a remoção de COT, o potencial de 1,2 V foi escolhido.

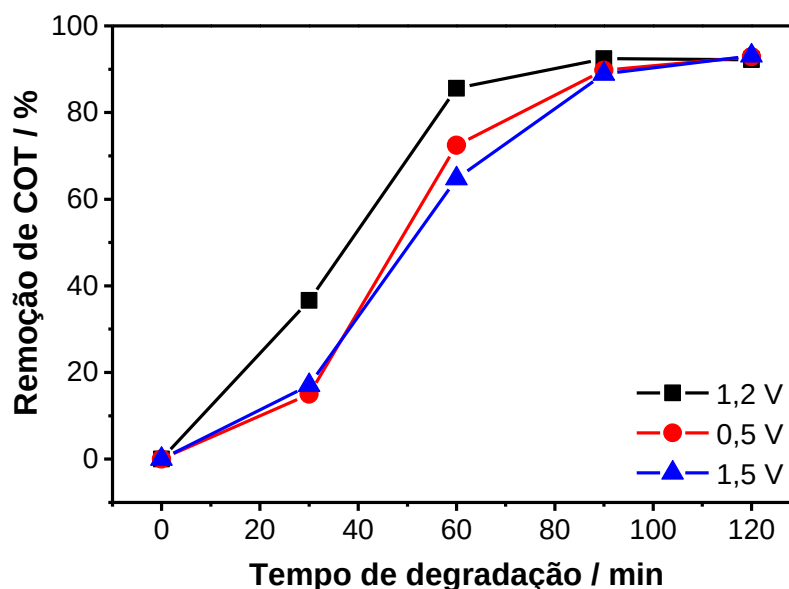


Figura 49 – Efeito do potencial aplicado (E_{app}) na eficiência de remoção de carbono orgânico total por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 50 mg L^{-1} (eletrodo de B3-TNT, em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} 2,0$). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W
Fonte: do autor.

Em um sistema fotoeletroquímico, a adição de eletrólitos aumenta a condutividade e afeta, portanto, a eficiência de corrente, a voltagem e o consumo de energia elétrica.^{170,179} A concentração do eletrólito deve ser suficiente para garantir um bom transporte iônico em solução. Os eletrólitos NaCl e Na_2SO_4 são os mais utilizados. No entanto, a utilização de íons cloreto pode induzir a formação de subprodutos clorados, que são mais perigosos do que o efluente inicial.⁸⁴ Íons sulfato, SO_4^{2-} , podem aumentar a transferência de carga e em alguns casos podem ser oxidados para ânions

peroxidissulfato, $S_2O_8^{2-}$ que são excelentes oxidantes e podem também capturar elétrons fotogerados mais eficientemente do que o O_2 e prevenir a recombinação do par e^-/h^+ .^{170,179} A Figura 50 mostra o efeito da concentração do eletrólito (Na_2SO_4). A eficiência da degradação não foi afetada significativamente com a diminuição da concentração do eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Então foi escolhido $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como concentração ótima, devido à redução do consumo de reagentes e maior facilidade de preparação da amostra para análises cromatográficas.

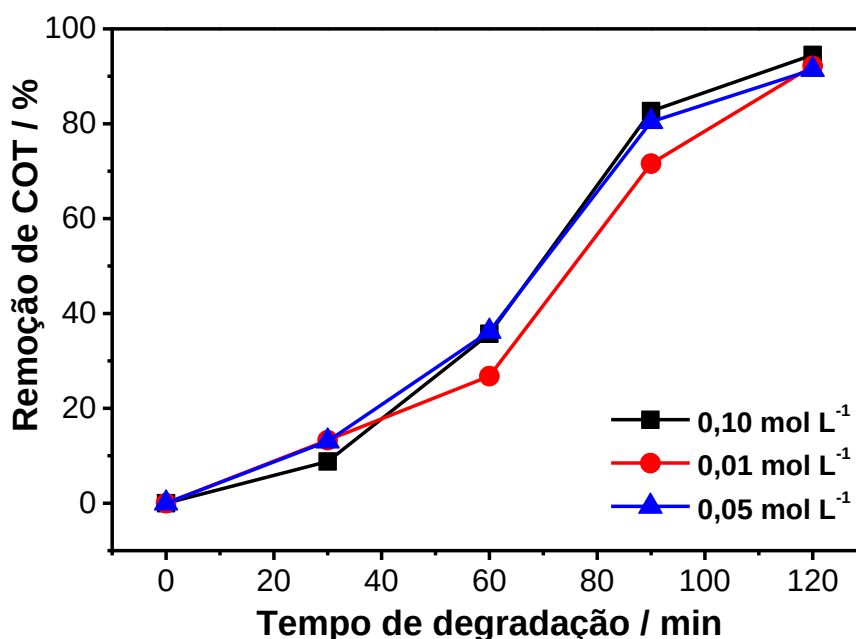


Figura 50 – Efeito da concentração do eletrólito (Na_2SO_4) na eficiência de remoção de carbono orgânico total por fotoeletrocatalise de solução do corante AA1 de 50 mg L^{-1} (Eletrodo de B3-TNT em pH 2,0). Uso de lâmpada de vapor de Hg 125 W e $E_{app} = 1,2 \text{ V}$

Fonte: do autor.

5.3.2.2 Comparação dos eletrodos de B-TiO₂NT e TiO₂NT sob condições otimizadas

Usando as melhores condições experimentais definidas anteriormente foi avaliado o desempenho fotoeletrocatalítico (FEC) para o tratamento de solução do corante AA1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2 e potencial de +1,2 V quando comparado com a eletrólise (EL), $E_{app} = +1,2 \text{ V}$; fotólise direta (FD; lâmpada UV/Vis de vapor de Hg 125 W); e fotocatalise (FC; radiação UV/Vis + fotocatalisador). A Figura 51 mostra a comparação da descoloração e remoção de carbono orgânico total nos 120 min de tratamento.

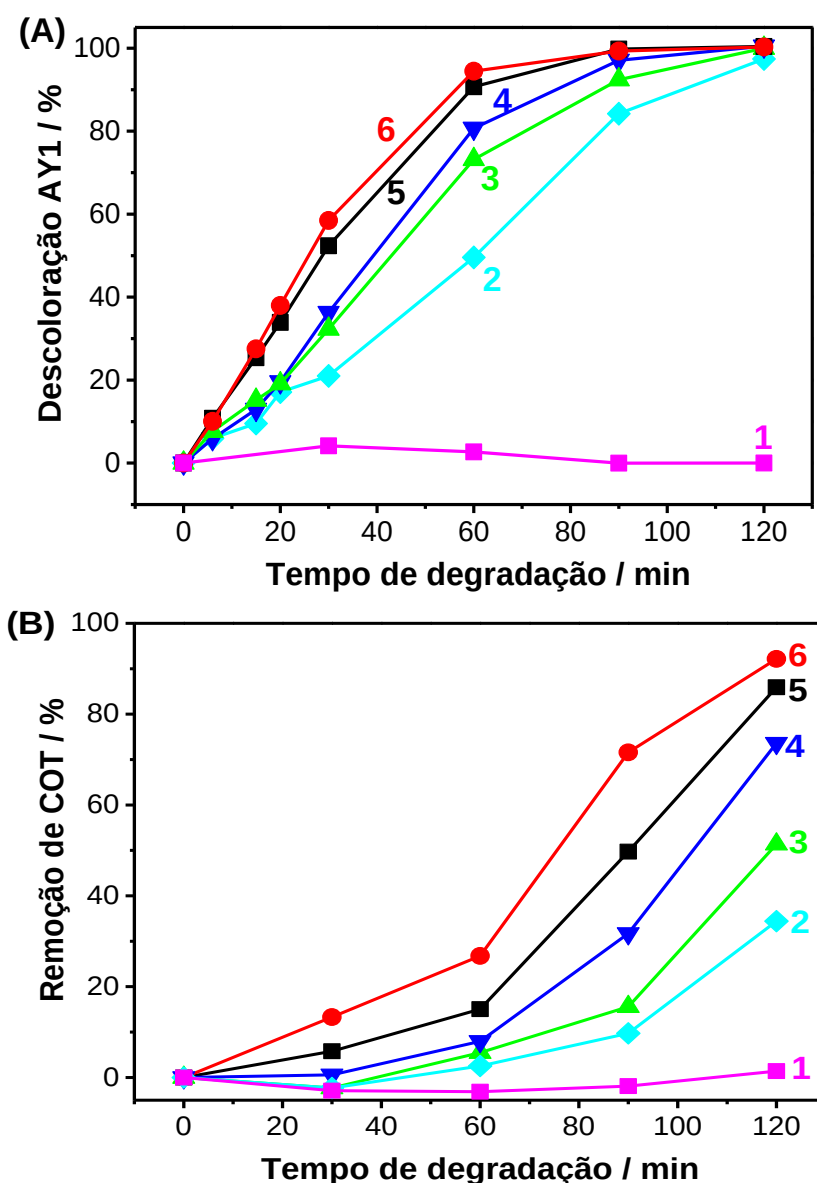


Figura 51 – (A) Porcentagem de descoloração do corante AA1 (monitorada em 393 nm) e (B) porcentagem de remoção de COT na degradação do corante AA1 comparando-se diferentes técnicas: 1) eletrólise; 2) fotólise direta; 3) fotocatalise com TiO_2NT ; 4) fotocatalise com B3-TNT; 5) fotoeletrocatalise com TiO_2NT ; 6) fotoeletrocatalise com B3-TNT. Em todas as técnicas as condições foram 100 mg L^{-1} do corante AA1 em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, lâmpada UV/Vis de vapor de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = +1,2 \text{ V}$

Fonte: do autor.

A Figura 51A mostra a porcentagem de degradação do corante AA1 monitorada em $\lambda = 393 \text{ nm}$ (por espectrofotometria UV/Vis). Exceto para a eletrólise (curva 1), quando o catalisador não está ativado por irradiação, todos os outros processos promoveram 100% de descoloração. Na Figura 51B, fica claro que a fotoeletrocatalise (curvas 5 e 6) é muito mais efetiva na mineralização do AA1 do que a EL (curva 1), FD (curva 2) e FC (curvas 3 e 4), indicando que a eficiente separação

de cargas promovida pela FEC aumenta significativamente o desempenho da degradação. Além disso, os eletrodos dopados aumentam ligeiramente a degradação (95% de remoção de COT em 120 min, curva 6). Isto ocorre devido ao fato de o eletrodo dopado poder absorver radiação em comprimentos de onda maiores que 390 nm emitidos pela fonte de radiação (vide Figura 25), ampliando a eficiência do processo. Assim, a maior quantidade de buracos fotogerados pode produzir mais radicais hidroxila, promovendo um aumento da taxa de mineralização.

Em relação à comparação entre os processos de FC e de FEC, observa-se que a FEC é cerca de 40% superior se avaliadas em 90 min de degradação. Estes resultados comprovam que fotoeletrocatalise permite a separação mais eficaz das cargas fotogeradas aumentando assim o tempo de vida dos pares e^-/h^+ .^{56,70,170,179} A FD pode remover 34% do carbono orgânico total (mostrando que o corante apresenta estabilidade intermediária à luz UV/vis) e na EL a remoção COT é insignificante.

5.3.2.3 Avaliação das cinéticas de descoloração dos processos usando eletrodos de B-TNT

A degradação do corante seguiu um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Langmuir–Hinshelwood),⁷⁹ segundo a equação de velocidade mostrada na Equação 30. As curvas de decaimento da absorbância dos corantes em função do tempo de degradação foram registradas e os valores das constantes de velocidade e equações da reta para essas curvas estão resumidos na Tabela 5.

Os resultados corroboram o que já foi constatado na Figura 51 e mostram que a degradação por fotoeletrocatalise é 2,1 vezes mais rápida que a fotocatalise, indicando o importante efeito do potencial aplicado. O aumento da constante velocidade de descoloração promovido pelo uso do eletrodo de B3-TNT em relação ao eletrodo de TiO_2NT na fotoeletrocatalise, de cerca de 1,2 vezes, pode ser atribuído ao aumento da absorção (da radiação emitida pela lâmpada) pelo material na região do visível e, desta forma, com maior separação de cargas há mais buracos (h^+) para oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do eletrodo e consequentemente há um maior número de radicais hidroxila sendo gerados, os quais são os principais responsáveis pela oxidação das moléculas do corante.

Tabela 5 – Constantes cinéticas (k) de descoloração obtidas pelo gráfico de $\ln[A/A_0]$ versus tempo de degradação durante a degradação de 100 mg L^{-1} do corante AA1 em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2; uso de irradiação UV/Vis de uma lâmpada de Hg 125 W e $E_{\text{app}} = +1,2 \text{ V}$ em experimentos de FEC

Tratamento	Eletrodo	$k / (\text{min}^{-1})$
Fotólise direta (FD)	-	0,0083
Fotocatálise (FC)	TiO_2NT	0,0102
	B-TNT	0,0109
Fotoeletrocatalise (FEC)	TiO_2NT	0,0199
	B-TNT	0,0235

Fonte: do autor.

5.3.2.4 Avaliação da fotoatividade dos eletrodos de B- TiO_2NTs na região do visível

A Figura 43 mostrou que há uma maior diminuição percentual da fotocorrente para os eletrodos não dopados do que para os dopados com boro, quando da substituição do tubo de quartzo pelo de vidro (reator mostrado na Figura 15). Isso prova que há uma quantidade maior de portadores de cargas fotogerados nos eletrodos de B-TNTs, gerando maior fotocorrente, mesmo quando é filtrada maior parte da radiação UV por meio do uso do tubo de vidro.

A Figura 52 mostra os gráficos de degradação percentual do corante AA1 e remoção de COT para uma comparação entre a eficiência de degradação usando tubo de vidro ou de quartzo. Na Figura 52A, pode-se observar que percentagem de descoloração com o eletrodo dopado e não dopado foi muito similar quando foi usado o tubo de quartzo. No entanto, quando utilizado o tubo de vidro, a degradação foi muito mais eficiente com o eletrodo de B3-TNT do que para o eletrodo TiO_2NT . Na Figura 52B, observa-se que o eletrodo de B3-TNT foi quase duas vezes mais eficiente do que o eletrodo não dopado na remoção de COT ao final de 120 min utilizando o tubo de vidro, enquanto com o tubo de quartzo a diferença entre os dois eletrodos foi bem menos pronunciada.

Esses resultados corroboram o que já foi observado para as fotocorrentes tomadas com ambos os tipos de tubos. Tal fato pode ser explicado pelo fato do tubo de vidro absorver grande parte da radiação UV emitida pela lâmpada, fazendo com o eletrodo de TiO_2NT tenha sua fotoatividade reduzida drasticamente (uma vez que tal eletrodo absorve somente $\lambda < 390 \text{ nm}$). No entanto, o eletrodo de B3-TNT apresenta absorção em uma faixa da radiação visível, podendo ser ativado em maiores comprimentos de onda emitidos pela lâmpada. Assim, no eletrodo de B-

TiO₂NT são geradas maiores concentrações de portadores de carga e assim mais h⁺ estão disponíveis na superfície do eletrodo para geração de radicais [•]OH.

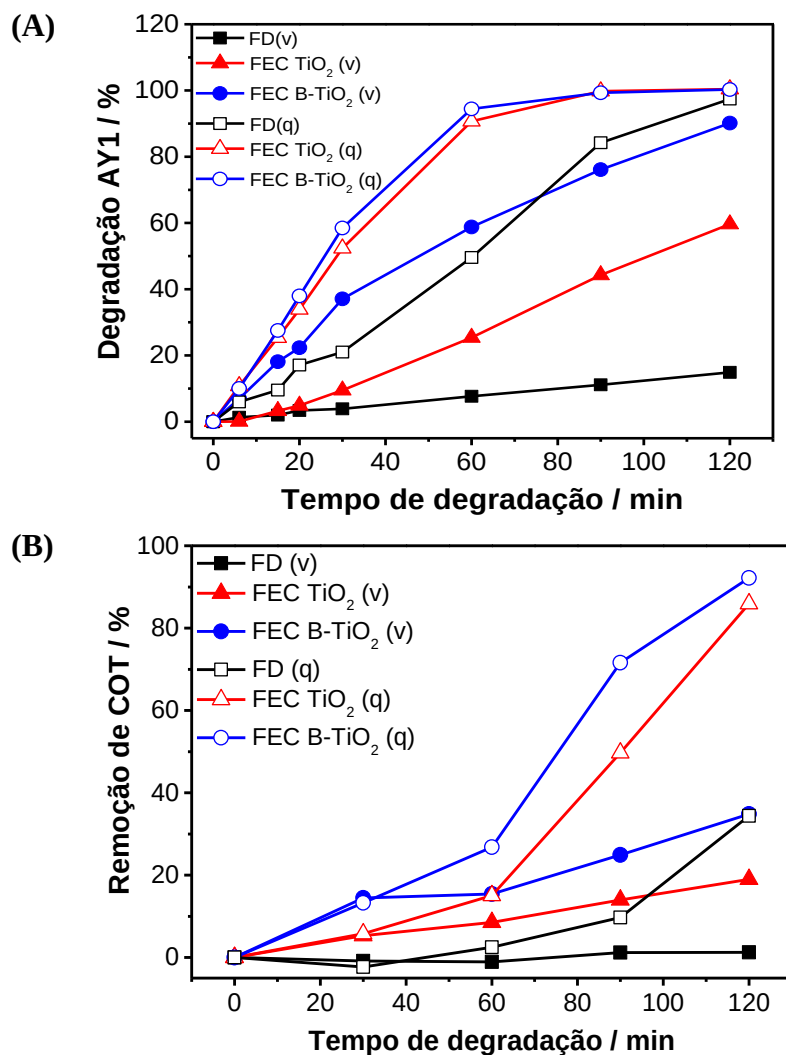


Figura 52 – (A) Porcentagem de descoloração do corante AA1 (monitorada em 393 nm) e (B) porcentagem de remoção de COT na degradação do corante AA1, usando tubo de vidro (v) e tubo de quartzo (q). Todas as condições foram 100 mg L⁻¹ do corante AA1 em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 2,0, lâmpada UV/Vis Hg 125 W e E_{app} = +1,2 V
Fonte: do autor.

5.3.3 Análise dos produtos de degradação

A Figura 53 mostra o espectro de massas (LC-MS/MS) do corante AA1 antes da degradação, onde o íon [M-Na⁺]⁻ foi detectado em m/z 313. Os estudos de degradação do AA1 (313 Da) por fotoeletrocatalise em eletrodos de TiO₂NT e B3-TNT durante 60 min de tratamento estão mostrados na Figura 54.

Experimentos *Fullscan* também foram realizados para verificar a existência de subprodutos gerados durante a fotoeletrocatalise com o eletrodo de TiO₂NT e B3-TNT. Foram identificados alguns íons em m/z 213, 243, 229, 225, 247 e 329 como subprodutos cujas estruturas não foram identificadas em razão da baixa concentração (não foi possível verificar os padrões de fragmentação).

Como pode ser observado, a detecção do composto alvo (corante AA1) por espectrometria de massas revela que em 60 min há total degradação do corante AA1 e mineralização de 90% é observada após 90 min de degradação.

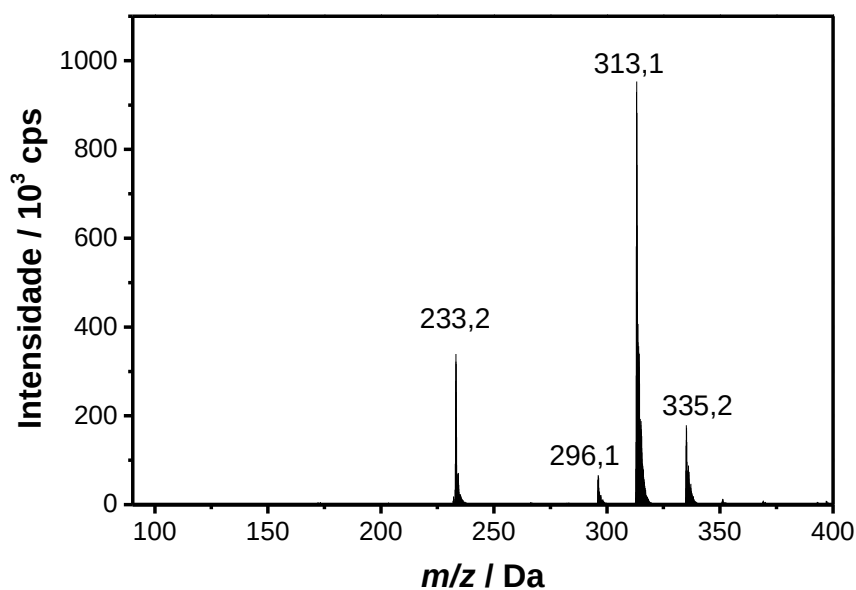


Figura 53 – Espectro de massas (LC-MS/MS) para o corante AA1 antes de ser submetido à degradação fotoeletrocatalítica

Fonte: do autor.

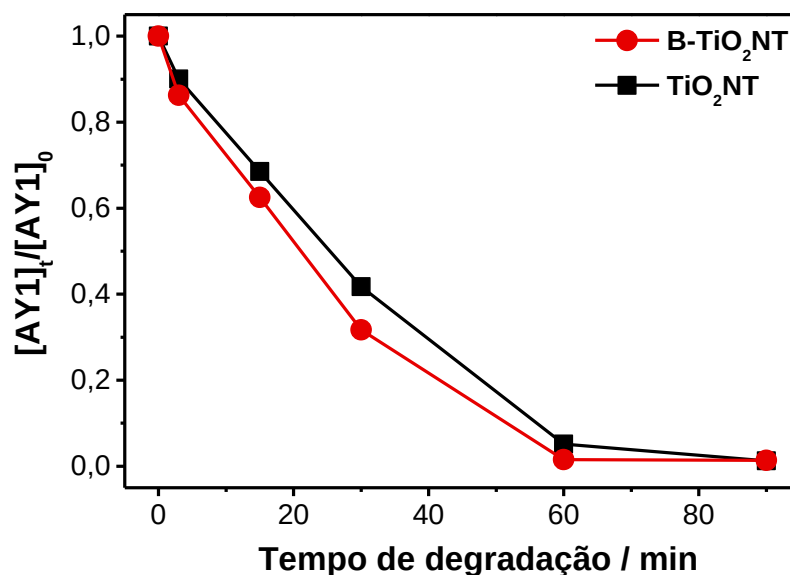


Figura 54 – Conversão fracionária do corante AA1 durante a degradação fotoeletrocatalítica de solução 100 mg L⁻¹ (em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 2,0, lâmpada UV/Vis Hg 125 W e $E_{app} = +1,2$ V), com o uso do eletrodo dopado e não-dopado com boro por meio de LC-MS/MS

Fonte: do autor.

5.3.4 Considerações sobre os eletrodos de nanotubos de TiO₂ dopados com boro

Assim, os resultados obtidos demonstraram que os nanotubos de TiO₂ dopados com boro podem ser facilmente obtidos por um processo eletroquímico de uma etapa, em que os átomos de boro são introduzidos no TiO₂ durante o crescimento dos nanotubos por anodização eletroquímica. O material obtido apresentou absorção na região visível do espectro (nível de energia dentro do *band gap* em 2,22 eV) e fotoatividade superior aos eletrodos não dopados, devido à introdução de átomos de boro no retículo do TiO₂. O fotoeletrocatalise aplicada na degradação de AA1 usando B-TNTs foi mais eficiente do que no eletrodo não dopado devido à melhor utilização da irradiação da lâmpada comercial que emite radiação do UV e visível. O efeito do potencial aplicado melhorou a taxa de degradação de cerca de 2 vezes quando compara-se a FEC com a FC. Assim, o material produzido constitui um passo importante na busca de catalisadores eficientes e estáveis para aplicação em foto(eleto)catalise e até mesmo sendo ativados por radiação solar.

5.4 Combinação das técnicas de fotoeletrocatalise e ozonização para degradação do corante AA1

5.4.1 Caracterização do eletrodo de TiO_2NT usado para reator $\text{O}_3\text{+FEC}$

A Figura 55A mostra a imagem de MEV de eletrodos de nanotubos de TiO_2 , onde observa-se a formação de nanotubos auto alinhados e auto organizados crescidos perpendicularmente ao substrato metálico. Os nanotubos apresentaram diâmetro médio de 100 nm e parede de tubo de 11 nm. Vale ressaltar que para essa etapa o eletrodo de TiO_2NTs foi produzido por anodização em eletrólito orgânico composto de glicerol 90%:água 10% e NH_4F a 0,25% (m/v). No caso de anodização de uma placa de Ti de área grande em eletrólito aquoso, a corrente foi muito alta e excedeu a capacidade da fonte de tensão, e, por isso o uso de um eletrólito orgânico. A amostra também foi caracterizada por difração de raios X (DRX) para confirmação da fase cristalina do TiO_2 formada após o tratamento térmico da amostra. A Figura 55B mostra o difratograma para o TiO_2 antes e depois da calcinação. Na amostra calcinada, os novos picos são atribuídos à formação da fase anatase, a qual é fase desejada, uma vez que ela apresenta maior mobilidade dos portadores de carga do que o rutilo, minimizando a recombinação de cargas.⁴⁷ Os picos observados na amostra não calcinada (TiO_2 fase amorfa) são correspondentes ao substrato de Ti metálico.

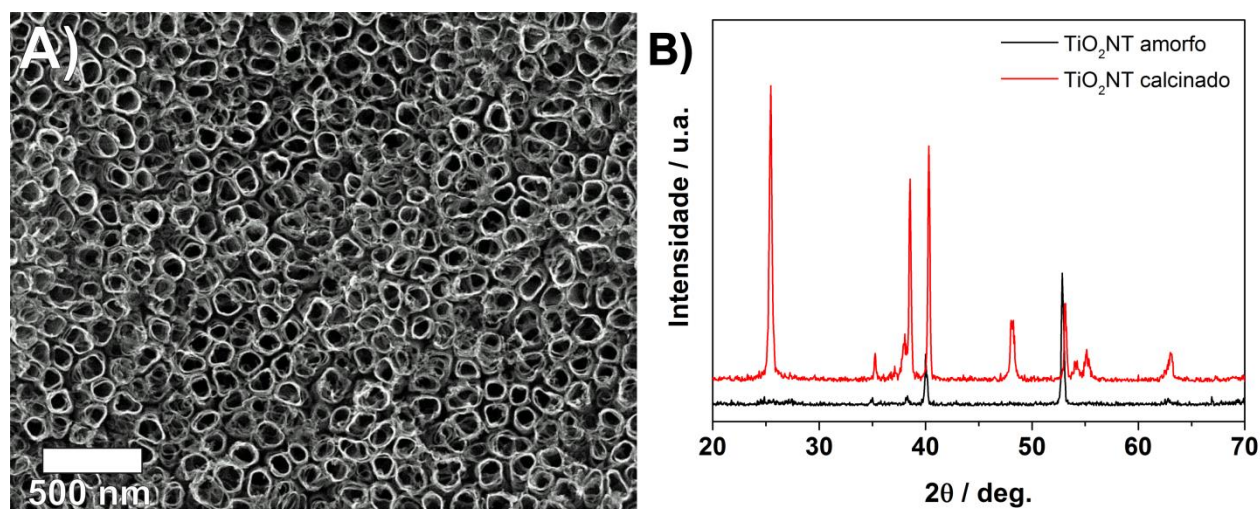


Figura 55 – A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura com vista superior dos nanotubos de TiO_2 produzidos por anodização eletroquímica em eletrólito de glicerol 90%:água 10% e NH_4F a 0,25% e posteriormente submetidas a um tratamento térmico a 450 °C por 30 min; e B) difratograma de raios X para amostra de nanotubos de TiO_2 antes (amorfo) e após o tratamento térmico

Fonte: do autor.

5.4.2 Otimização das condições de degradação do corante Ácido Amarelo 1

Apesar dos avanços obtidos com a pesquisa em fotoeletrocatalise, principalmente com o aumento do desempenho com o uso de materiais nanoestruturados e modificados para maior aproveitamento da radiação visível, ainda há desafios a serem contornados para o aperfeiçoamento da técnica. Esforços devem ser concentrados sobre eficiência fotoeletrocatalítica frente ao tratamento de soluções altamente coloridas ou muito concentradas, que tem sua potencialidade drasticamente reduzida quando tratados por fotoeletrocatalise. Isso se deve à diminuição da quantidade de fótons que chegam à superfície do eletrodo semicondutor devido à absorção/dispersão da irradiação pelas moléculas em solução. Isto interfere na formação de pares e^-/h^+ gerados, e consequentemente na menor quantidade de radicais hidroxila, os responsáveis pela oxidação dos contaminantes.

Deste modo, considerando essa limitação da técnica, foi investigada a combinação da fotoeletrocatalise com a ozonização. Isto é altamente relevante, pois o ozônio é um forte agente oxidante com capacidade de atacar duplas ligações, promovendo a descoloração mesmo em soluções altamente coloridas. No entanto, promove apenas a quebra parcial da molécula. Deste modo, a seguir investiga-se a combinação da fotoeletrocatalise heterogênea com a ozonização, no intuito de buscar uma nova alternativa para rápida e eficiente para tratamento de amostras contendo maior concentração de poluentes.

A Figura 56 mostra uma comparação entre a eficiência da ozonização (O_3) e da combinação da ozonização com a fotoeletrocatalise (O_3 +FEC) na descoloração e na mineralização (remoção de carbono orgânico total (COT)) de uma solução de corante Ácido Amarelo 1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH inicial sem ajuste (pH~6,5). É possível observar que as duas técnicas apresentaram comportamentos parecidos para a descoloração da solução (Figura 56, curvas a,b), indicando rápida oxidação das moléculas do corante, com total descoramento em 30 min de tratamento. No entanto, quando comparadas as remoções de COT, nota-se que com 60 min de tratamento, a O_3 +FEC (curva c) mineraliza aproximadamente 4 vezes mais carbono orgânico que a ozonização pura (curva d). Esse experimento prévio mostra que a combinação dessas duas técnicas é uma forma eficiente para aumentar a taxa de degradação do corante devido a maior geração de radicais $\cdot\text{OH}$ pela fotoeletrocatalise e pela decomposição fotocatalítica de ozônio, que

será descrita a seguir.¹⁵² Além disso, a rápida descoloração proporcionada pelo ataque direto do O_3 aumenta a transmitância da solução e a penetração de luz que chega ao eletrodo para produção de radicais hidroxila.

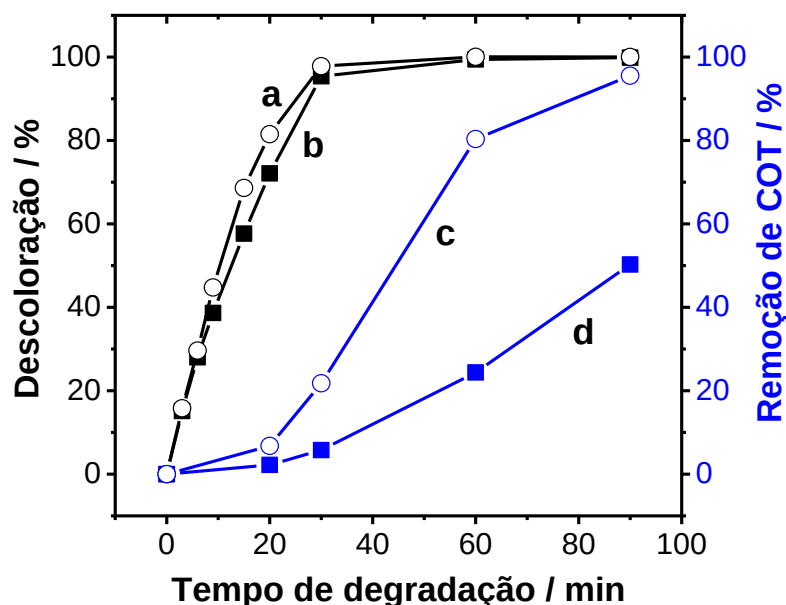


Figura 56 – Porcentagem de descoloração durante tratamento por (a) O_3 +FEC e (b) O_3 ; e remoção de COT durante tratamento por (c) O_3 +FEC e (d) O_3 de uma solução de AA1 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹; V_{app} = 2,0 V, lâmpada UV-B 36 W

Fonte: do autor.

A fim de aumentar a eficiência de degradação utilizando o método proposto (O_3 +FEC), as condições de degradação foram otimizadas testando o efeito do pH (3, 6,5 e 9), voltagem aplicada (0,5 V, 2,0 V e 4,0 V), vazão de O_3 ($1,25 \times 10^{-4}$, $3,85 \times 10^{-4}$ e $6,35 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹) e diferentes fontes de irradiação (UV-B e UV-C).

5.4.2.1 Efeito do pH

A influência do pH (3, 6,5 e 9) na oxidação por O_3 +FEC de uma solução de 100 mg L⁻¹ do corante Ácido Amarelo 1 em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹ foi realizada no reator anular de bolhas com vazão de ozônio de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ sob aplicação de 2,0 V e irradiação UV-B de 36 W. A Figura 57a mostra a descoloração (%) e a Figura 57b a remoção de COT, ao longo do tempo de tratamento para todos os valores de pH estudados. É possível observar que o pH exerce pequeno efeito na eficiência de descoloração, abrindo a possibilidade de tratamento em amostras usando diferentes valores de pH, sem necessidade de correção.

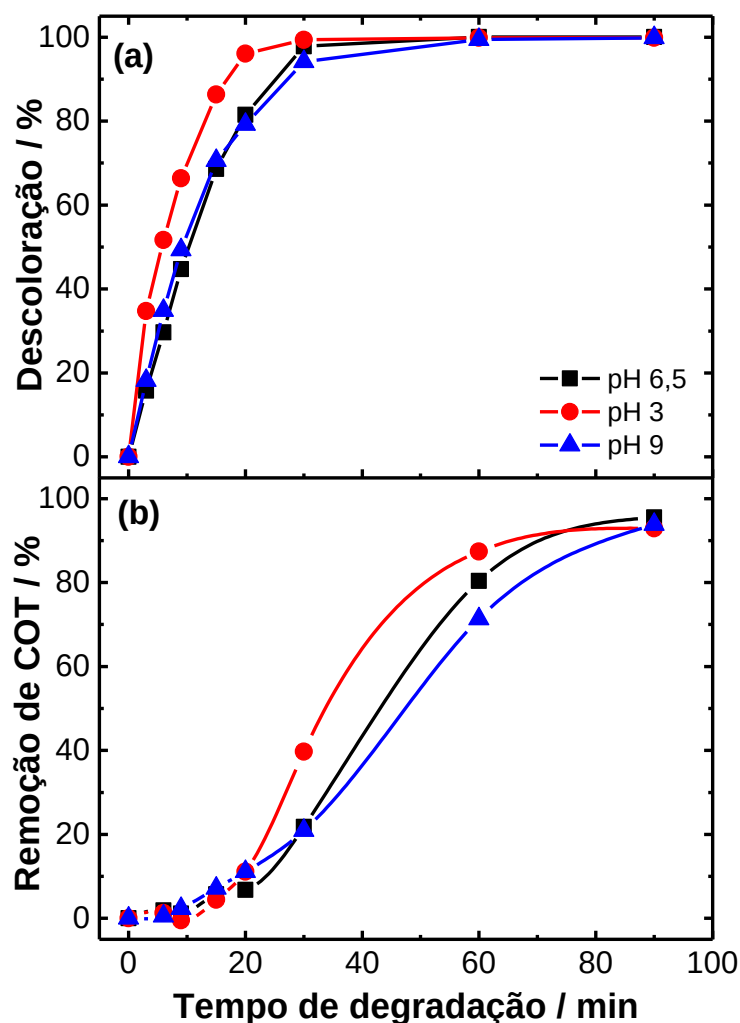


Figura 57 – Efeito do pH inicial na (a) descoloração (%) e na (b) remoção do COT (%) de uma solução do corante AA1 100 mg L^{-1} submetido ao tratamento pela combinação O_3 +FEC. Condições: em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, vazão de O_3 de $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; $V_{\text{app}} = 2.0 \text{ V}$, lâmpada UV-B 36 W

Fonte: do autor.

No entanto, escolheu-se soluções de pH 3 por ligeiro aumento na cinética de degradação, (Figura 57). Total descoloração foi obtida com 20 min, enquanto nos valores de pH mais elevados isso só ocorre aos 30 min. Também pode-se notar como a taxa de remoção de carbono orgânico é maior em pH 3, atingindo o máximo de remoção aos 60 min, enquanto isso só acontece aos 90 min para os outros valores de pH testados.

Na Figura 58 pode-se observar o comportamento da ozonização para descoloração e mineralização do corante AA1 nas mesmas condições experimentais testadas previamente para

O₃+FEC. Por meio de tratamento com O₃, pH 6,5 e pH 9 levaram a uma performance ligeiramente maior para mineralização do que em pH 3.

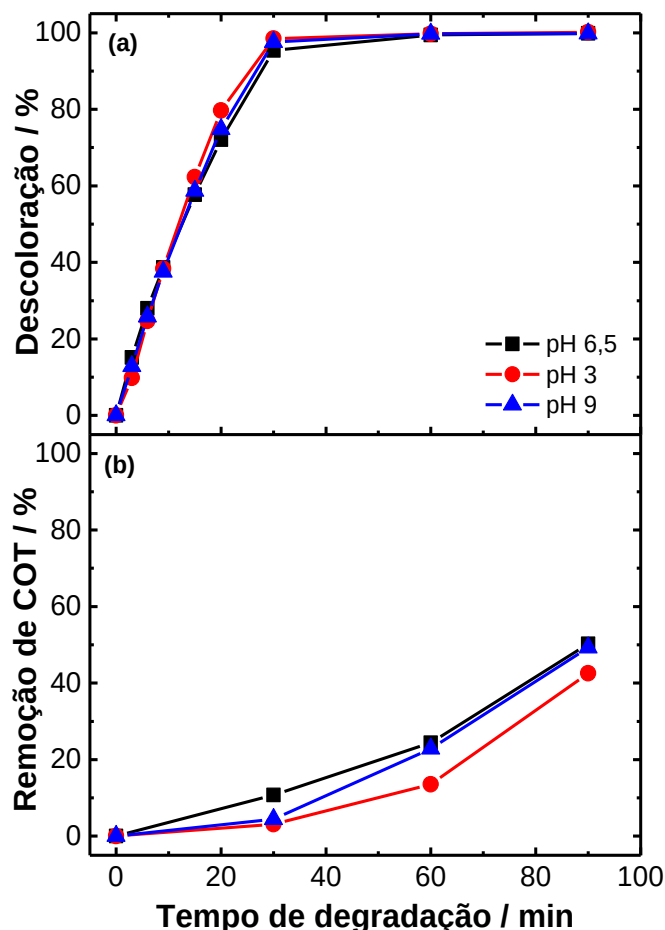


Figura 58 – Efeito do pH inicial na (a) descoloração (%) e na (b) remoção do COT (%) de uma solução do corante AA1 100 mg L⁻¹ submetido ao tratamento somente por O₃. Condições: em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, vazão de O₃ de 1,25 × 10⁻⁴ mol min⁻¹; V_{app}= 2.0 V, lâmpada UV-B 36 W

Fonte: do autor.

Esses resultados podem ser explicados devido à ocorrência da ozonização catalítica (conversão do ozônio para radical hidroxila), a qual é dependente do meio alcalino (Equação 11). Em meio alcalino, radicais hidroxila podem atacar moléculas orgânicas via oxidação indireta, como mostrado na Equação 10.^{152,154}. Em pH ácido, o ozônio ataca diretamente as moléculas (o que é chamado de ozonólise), especialmente ligações C=C, resultando na formação de ácidos carboxílicos que podem ser recalcitrantes em relação a ação do ozônio.¹⁵²

No entanto, quando se compara o sistema O_3 +FEC, a máxima eficiência do processo foi alcançada em pH 3 (Figura 57). Essa é também a melhor condição para oxidação puramente fotoeletrocatalítica, onde a molécula alvo é adsorvida na superfície do eletrodo por interação eletrostática. Considerando que o pH de carga zero da superfície do TiO_2 , o pH_{pzc} , ocorre por volta de 5,3, e que o pK_a de corantes sulfonados é por volta de 2,0, a máxima adsorção ocorreria em meio ácido, onde a superfície do TiO_2 está positivamente carregada e o corante está negativamente carregado.^{49,67}

Em adição, no sistema O_3 +FEC há a decomposição catalítica do ozônio, a qual é dependente do pH (Equações 12–15). O elétron fotogerado na banda de condução do TiO_2 (Equação 12) pode reagir com o ozônio gerando radicais ozonídeo ($O_3^{\cdot-}$) (Equação 13), os quais dependem de íons H^+ em solução para produzir os radicais $HO_3^{\cdot}$ (Equação 14) que se decompõe em radicais hidroxila (Equação 15).^{152,154} Além disso, os radicais hidroxila podem ser produzidos pela irradiação do ozônio dissolvido com radiação UV, segundo as reações mostradas nas Equações 16–22.^{152,180}

Assim, após uma sequência de reações em meio ácido, os radicais ozonídeo gerados (Equação 13) podem ser convertidos a radicais hidroxila em meio ácido (Equações 14,15). Desta forma, o meio ácido aumenta a taxa de degradação do corante AA1 para o processo O_3 +FEC. Outra característica importante desse sistema é a contribuição do ozônio para contornar a desvantagem da fotoeletrocatalise operando em soluções altamente coloridas, as quais diminuem a intensidade de luz que chega ao fotoânodo. O ataque direto do ozônio diminui a cor do meio de reação através da formação de intermediários incolores, aumentando a eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

5.4.2.2 Efeito da voltagem aplicada

Em um sistema fotoeletroquímico, a voltagem aplicada está diretamente relacionada com o entortamento das bandas de valência e condução e o aumento da separação de cargas.^{43,65} A Figura 59 mostra o efeito da voltagem aplicada na performance do sistema O_3 +FEC para descoloração e mineralização do corante AA1. Não há um aumento significativo quando as diferentes voltagens são aplicadas. Esse comportamento é explicado pelo fato de que todas as voltagens são maiores que o potencial de banda plana do TiO_2 (E_{fb} por volta de $-0,15$ V) e suficientes para causar um completo entortamento de bandas.⁴³ No entanto, altas voltagens foram evitadas para minimizar a

evolução de oxigênio no fotoânodo durante o processo fotoeletrocatalítico, e uma voltagem de 2,0 V foi escolhida para os experimentos posteriores.

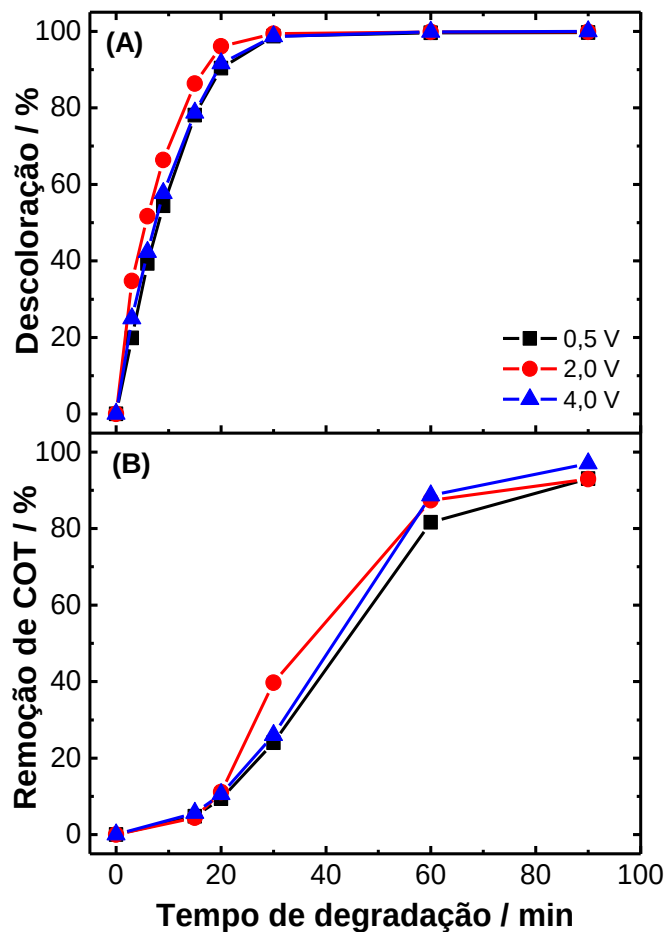


Figura 59 – Efeito da voltagem aplicada no tratamento de solução do AA1 100 mg L⁻¹ por O₃+FEC, monitorado por A) descoloração (%) e B) remoção de carbono orgânico total (%). Condições: em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3, vazão de O₃ de 1,25 × 10⁻⁴ mol min⁻¹; lâmpada UV-B 36 W

Fonte: do autor.

5.4.2.3 Efeito da lâmpada usada no reator

O efeito exercido por diferentes radiações UV no tratamento do corante AA1 por O₃+FEC foi investigado utilizando duas fontes: i) uma lâmpada UV-B 36 W (Phillips, Polônia) com emissão entre 305 e 315 nm e pico em 311 nm; e ii) uma lâmpada UV-C 36 W (Osram, Brasil) com pico de emissão em 254 nm. A Figura 60A mostra a influência dessas lâmpadas na descoloração e remoção do COT (%) durante tratamento de solução do corante AA1 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,01

mol L⁻¹, pH 3, submetido a 90 min de tratamento (vazão de O₃ de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ e voltagem de 2,0 V). Há um claro decréscimo na eficiência de degradação quando o fotoânodo é irradiado por uma lâmpada UV-C. Isso mostra que a absorção de comprimentos de onda menores do que 300 nm pelo vidro de borossilicato diminui a eficiência do processo, como pode ser visto na Figura 61. Isto é, menor quantidade de fótons da lâmpada UV-C atinge a superfície do fotoânodo, consequentemente diminuindo a formação de radicais hidroxila.

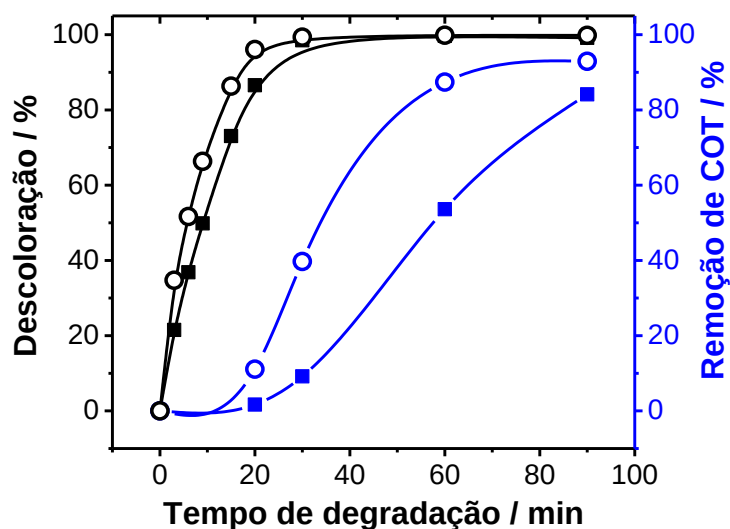


Figura 60 – (A) Efeito da lâmpada no tratamento O₃+FEC para descoloração e remoção de COT: (○) UV-B e (■) UV-C. Condições: AA1 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,01 L⁻¹, pH 3, vazão de O₃ de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹; V_{app}= 2,0 V

Fonte: do autor.

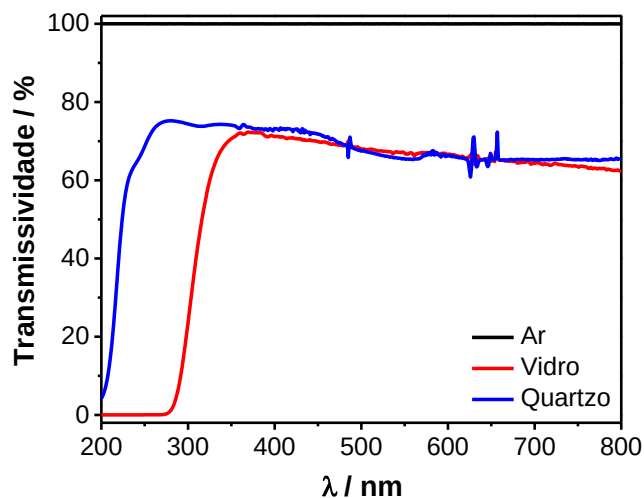


Figura 61 – Transmissividade (%) do quartzo e do vidro

Fonte: do autor.

5.4.2.4 Efeito da vazão de ozônio

Espera-se que o aumento na vazão de ozônio resulte em uma degradação mais rápida. A eficiência de remoção de carbono orgânico foi avaliada testando-se três diferentes vazões de ozônio: $1,25 \times 10^{-4}$, $3,85 \times 10^{-4}$ e $6,35 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ (equivalentes a 0,36, 1,11 e 1,83 g h⁻¹, respectivamente). A Figura 62 mostra a remoção de COT (curvas a,b,c) e descoloração (curvas d,e,f) ao longo do tratamento por O₃+FEC. Para fins comparativos, a Figura 63 mostra apenas a eficiência da ozonização (O₃) usando os mesmos parâmetros. Os resultados mostram claramente como a combinação das duas técnicas promove o abrupto aumento na eficiência de mineralização do contaminante.

Durante o tratamento por O₃+FEC (Figura 62) nota-se que o aumento da vazão de ozônio resulta em maiores taxas de descoloração e mineralização, alcançando mineralização praticamente completa em apenas 30 min, quando da vazão de $6,35 \times 10^{-4}$ mol O₃ min⁻¹ (curva c). Isso se deve a maior geração de radicais hidroxila pela conversão catalítica do ozônio, em adição a rápida descoloração do corante em apenas 9 min, que resulta em uma melhora na absorção de luz pelo fotoânodo.

Quando observado o mesmo gráfico para a ozonização pura (Figura 63), observa-se que o aumento da vazão de ozônio acelera a taxa de remoção de COT, mas somente até atingir um máximo de aproximadamente 50% (curvas a,b,c). Como já mencionado anteriormente, o ozônio ataca diretamente as moléculas do corante e forma compostos recalcitrantes à sua ação, que não podem ser mais degradados.

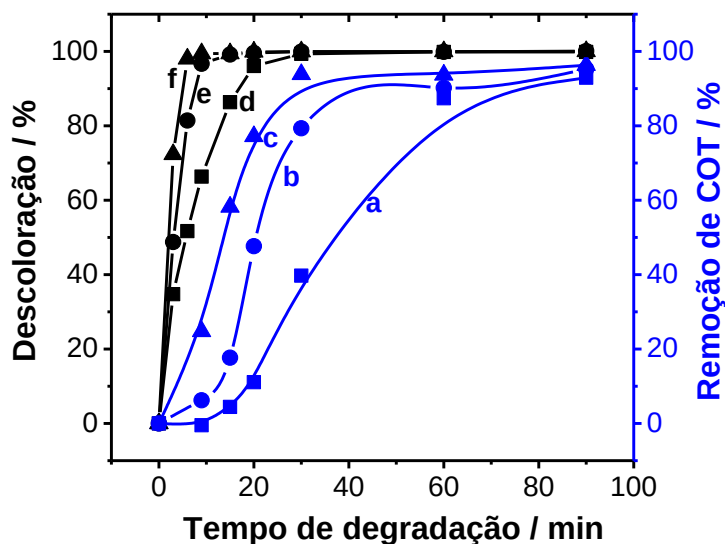


Figura 62 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT (a) $1,25 \times 10^{-4}$; (b) $3,85 \times 10^{-4}$ e (c) $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; e na descoloração do corante AA1 (d) $1,25 \times 10^{-4}$; (e) $3,85 \times 10^{-4}$ e (f) $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ durante tratamento por $\text{O}_3 + \text{FEC}$. Condições dos experimentos: AA1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, lâmpada UV-B 36 W e $V_{\text{app}} = 2,0 \text{ V}$

Fonte: do autor.

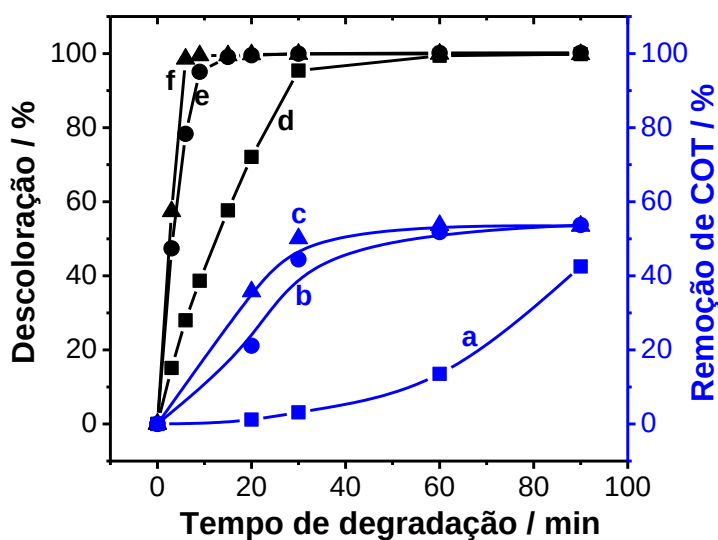


Figura 63 – Efeito da vazão de ozônio na remoção de COT (a) $1,25 \times 10^{-4}$; (b) $3,85 \times 10^{-4}$ e (c) $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$; e na descoloração do corante AA1: (d) $1,25 \times 10^{-4}$; (e) $3,85 \times 10^{-4}$ e (f) $6,35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ durante tratamento apenas por ozonização. Condições dos experimentos: AA1 100 mg L^{-1} em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, lâmpada UV-B 36 W e $V_{\text{app}} = 2,0 \text{ V}$

Fonte: do autor.

5.4.2.5 Efeito da concentração inicial do corante

A Figura 64 mostra a influência da concentração inicial do corante AA1 (100, 500 e 1000 mg L⁻¹) em solução de Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3 e vazão de ozônio de $6,35 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹. Os valores foram escolhidos arbitrariamente, mas com isso também é possível prever como o sistema se comportaria em soluções de concentrações variáveis até uma elevada concentração. Como é de se esperar, o aumento da concentração inicial resulta em um aumento do tempo de tratamento necessário para mineralização do corante. Esse efeito é facilmente explicado devido ao aumento na quantidade de moléculas para serem degradadas, além da redução da transmitância da solução, que diminui a penetração de luz que chega ao eletrodo, importante na fotoeletrocatalise. No entanto, mesmo com aumento de 10 vezes na concentração do corante AA1, observa-se até 80% de remoção de COT em 120 min, mostrando que a técnica é eficiente até mesmo na mineralização de meios altamente concentrados.

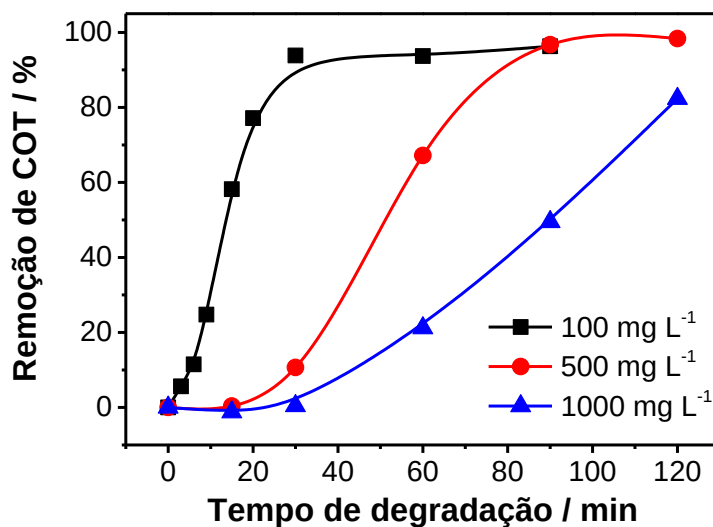


Figura 64 – Efeito da concentração inicial do corante AA1 na remoção de carbono orgânico total (%) para tratamento por O₃+FEC. Condições: solução de Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3, lâmpada UV-B 36 W sob V_{app}= 2,0 V e vazão de ozônio de $6,35 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹

Fonte: do autor.

5.4.3 Comparação da eficiência da fotoeletrocatalise, fotocatalise, ozonização e sistemas combinados aplicados na degradação do corante AA1

A fim de provar a performance superior do sistema O_3 +FEC em comparação com O_3 (ozonização), O_3 +UV (ozonização e irradiação UV), O_3 +FC (ozonização e fotocatalise usando TiO_2NT sem voltagem), FEC (fotoeletrocatalise usando TiO_2NT), FC (fotocatalise usando TiO_2NT sem voltagem) e UV (fotólise direta com radiação UV-B), a descoloração e mineralização de uma solução do corante AA1 100 mg L^{-1} em meio de Na_2SO_4 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 foram monitoradas durante 90 min e os resultados estão mostrados na Figura 65.

Os resultados indicam que a combinação O_3 +FEC é muito mais eficiente do que a O_3 +FC, resultando em descoloração e mineralização mais rápidas. De acordo com a literatura,^{152,154,181–183} a combinação O_3 +FC resulta em um efeito sinérgico entre os processos, e é uma excelente alternativa para degradação de poluentes orgânicos. No entanto, com a simples aplicação de uma voltagem por uma fonte de tensão é possível ampliar esta eficiência e alcançar mineralização praticamente completa em 60 min de tratamento, enquanto que no sistema O_3 +FC a mineralização é de apenas 60% no mesmo tempo (um ganho de aproximadamente 1,4 vezes). Além disso, a eficiência do sistema O_3 +FEC não é somente a soma dos processos O_3 e FEC isolados, mas um processo sinérgico da ampliação da geração de radicais hidroxila conforme demonstrado nas Equações 12–22.

Também é possível notar que os tratamentos baseados em ozonização (O_3 , O_3 +UV, O_3 +FC e O_3 +FEC) resultam em rápida descoloração. No entanto, o tratamento por ozonização resulta em baixa porcentagem de mineralização, como visto na Figura 65B. No tratamento O_3 +UV, uma maior porcentagem de remoção de COT é observada devido a geração de radicais OH, como apresentado nas Equações 16–22.

A descoloração para os sistemas estudados segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Langmuir–Hinshelwood) e as constantes de descoloração estão apresentadas na Tabela 6.

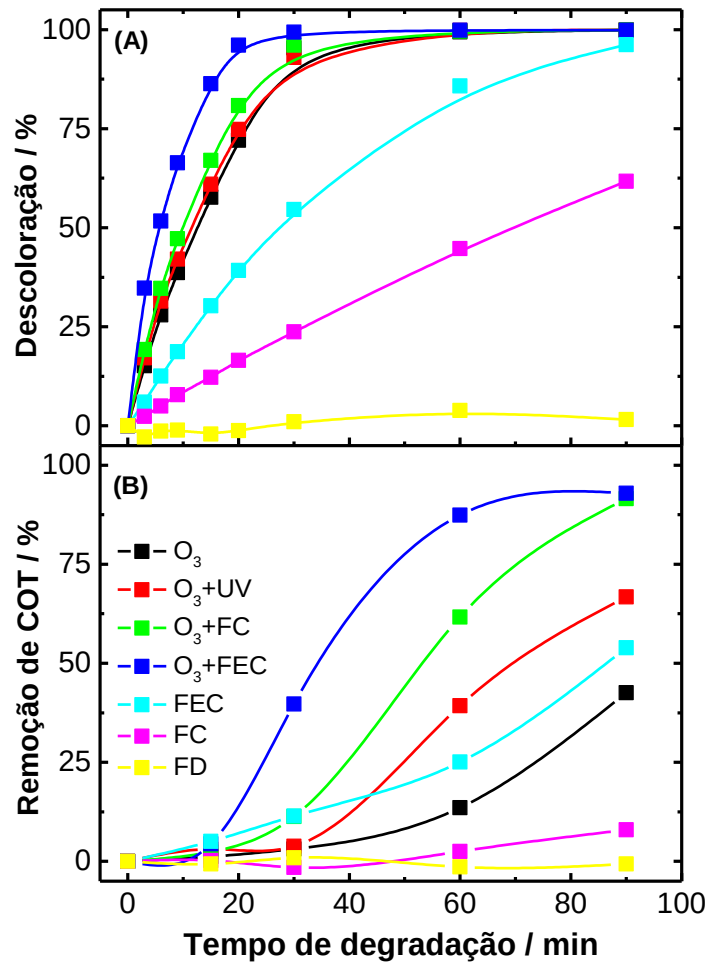


Figura 65 – Comparação da degradação do corante AA1 por diferentes técnicas (A) Porcentagem de descoloração do corante monitorada em 393 nm e (B) Porcentagem de remoção de COT. Condições: 100 mg L⁻¹ do corante AA1 em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3, vazão de O₃ de 1,25 × 10⁻⁴ mol min⁻¹, lâmpada UV-B 36 W e V_{app}= 2,0 V
Fonte: do autor.

Tabela 6 – Constante de velocidade de descoloração (k) obtida para relação ln[A/A₀] versus tempo, durante a degradação do corante AA1 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3, vazão de O₃ de 1,25 × 10⁻⁴ mol min⁻¹, V_{app}= 2,0 V e lâmpada UV-B 36 W

Sistema de tratamento	k / (min ⁻¹)	R ²
FC	0,0090	0,9989
FEC	0,0250	0,9983
O ₃	0,0627	0,9924
O ₃ +UV	0,0676	0,9947
O ₃ +FC	0,0811	0,9924
O ₃ +FEC	0,1558	0,9751

Fonte: do autor.

A análise dos dados mostra que o sistema O₃+FEC tem uma constante de velocidade praticamente 2 vezes maior que o sistema O₃+FC, corroborando com os resultados apresentados na Figura 65A. Isso comprova que essa nova combinação entre ozonização e fotoeletrocatalise pode aumentar drasticamente os resultados da ozonização fotocatalítica, a qual já está bem estabelecida na literatura.¹⁵²

5.4.4 Consumo energético

No intuito de escolher o método de tratamento mais adequado, vários fatores devem ser levados em conta, como os custos, objetivo do tratamento, leis ambientais, facilidade de operação, entre outros. No entanto, o custo operacional é na maioria das vezes o mais significativo e levando em consideração que a maioria dos POAs geralmente apresentam alto consumo de energia elétrica, o consumo energético representa o maior custo de operação do tratamento.^{184,185} Bolton et al¹⁸⁴ estabeleceram uma figura de mérito padrão para comparação de consumo energético entre sistemas de POAs, independente da natureza do sistema. A ‘energia elétrica por ordem’ (E_{EO} , kW h m⁻³ ordem⁻¹) é a energia elétrica em kilowatt hora (kWh) necessária para degradar um contaminante por uma ordem de magnitude em uma unidade de volume (1 m³) (Equação 31) e é usada quando a concentração do contaminante é baixa e a degradação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log(AA1_i / AA1_f)} \quad (31)$$

Onde P é a potência consumida pelo sistema de oxidação (kW), t é o tempo de tratamento (h), V é o volume tratado (1 L) e $AA1_i$ e $AA1_f$ representam as concentrações iniciais e finais do corante AA1, respectivamente. A potência é igual à soma dos consumos individuais do ozonizador, da lâmpada e da fonte de tensão. O consumo de cada equipamento (em W h) foi calculado pela medida da corrente e da voltagem real durante a operação dos equipamentos, por meio de um multímetro (Minipa ET-2042D).

A lâmpada consome 36 W h, a fonte de tensão consome 8,7 W h e o ozonizador consome 54,5, 58,9 e 67,6 W h quando está produzindo $1,25 \times 10^{-4}$, $3,85 \times 10^{-4}$ e $6,35 \times 10^{-4}$ mol O₃ min⁻¹, respectivamente.

Tomando o tempo de 9 min como o tempo para o cálculo de E_{EO} , a Tabela 7 mostra o valor de energia elétrica por ordem para cada sistema estudado.

Tabela 7 – Energia elétrica por ordem para degradação do corante AA1 usando diferentes sistemas. Condições: AA1 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3, lâmpada UV-B 36 W e V_{app} = 2,0 V

Sistema de tratamento	Vazão de ozônio (mol min ⁻¹)	% degradada do corante AA1 em 9 min	Energia elétrica por ordem (kW h m ⁻³ ordem ⁻¹)
FC	-	7,8	152,3
FEC	-	18,7	74,7
O ₃	$1,25 \times 10^{-4}$	38,7	38,5
O ₃ +UV	$1,25 \times 10^{-4}$	42,1	57,2
O ₃ +FC	$1,25 \times 10^{-4}$	47,2	48,9
O ₃ +FEC	$1,25 \times 10^{-4}$	66,3	31,5
O ₃ +FEC	$3,85 \times 10^{-4}$	96,7	10,5
O ₃ +FEC	$6,35 \times 10^{-4}$	99,4	6,6

Fonte: do autor.

Comparando os diferentes sistemas, é possível observar que o O₃+FEC apresentou o menor valor de E_{EO} para uma vazão fixa de ozônio de $1,25 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹. Isso indica que a combinação dessas técnicas é o melhor sistema de tratamento tanto no que se refere ao custo quanto na porcentagem de degradação do corante. Os resultados também indicam que um aumento na vazão de ozônio no sistema O₃+FEC para $6,35 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹ decresce o valor de E_{EO} substancialmente de 31,5 para 6,6 kWh/m³/ordem, indicando um valor ótimo de eficiência (razão consumo/remoção).

A grande vantagem do sistema O₃+FEC em relação ao sistema O₃+FC se deve ao potencial aplicado, o qual aumenta consideravelmente a eficiência da degradação (devido a melhor separação de cargas no semicondutor e a conversão catalítica do O₃). Como a fonte de tensão tem um pequeno consumo de energia elétrica e leva a um grande aumento na porcentagem de degradação, é esperado que o sistema O₃+FEC apresente um menor consumo específico de energia do que o sistema O₃+FC e os demais.

No entanto, esse cálculo não leva em consideração a eficiência dos sistemas em relação a mineralização do corante. Embora a ozonização pura seja eficiente na remoção do corante AA1 e tenha resultado no segundo menor valor de E_{EO} , não é possível atingir remoção de COT maior do que 50% nesse sistema. Assim, a Figura 66 mostra uma comparação entre os valores de E_{EO} e mineralização para as diferentes técnicas avaliadas para degradação do corante AA1. Portanto, embora o cálculo desse parâmetro (E_{EO}) seja interessante, até mesmo para possibilitar uma

comparação entre sistemas de degradação diferentes, devem ser levadas em conta outras questões, como por exemplo, as características esperadas para o efluente após o tratamento.

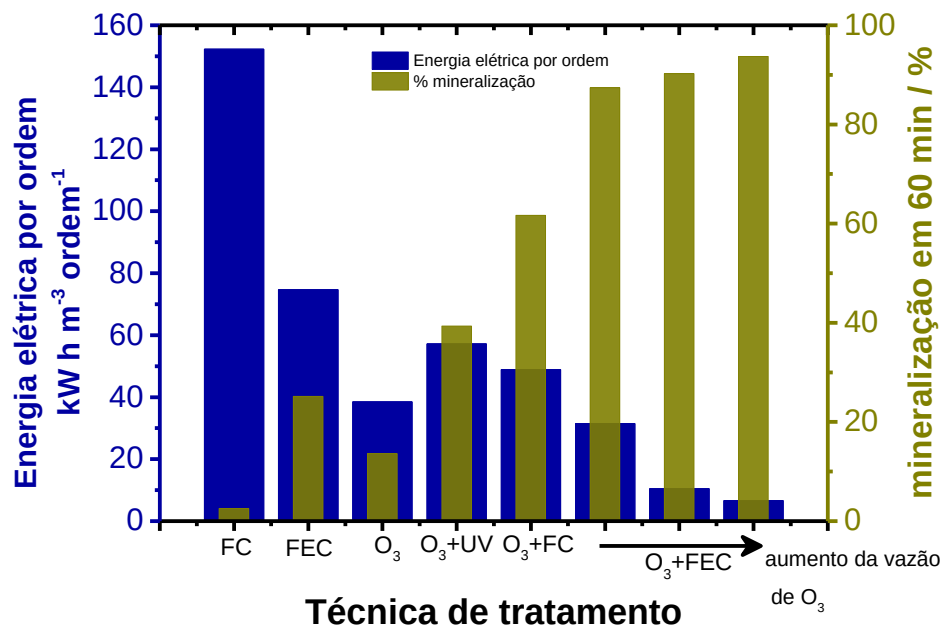


Figura 66 – Figura de mérito para as diferentes técnicas de tratamento utilizadas para degradação do corante AA1 baseada na energia elétrica por ordem (E_{EO} , kW h m⁻³ ordem⁻¹) calculada em 9 min de tratamento e comparação com a eficiência de mineralização (%) tomada em 60 min de tratamento. Condições: solução do AA1 100 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, pH 3, lâmpada UV-B 36 W e V_{app} = 2,0 V

Fonte: do autor.

5.4.5 Análise de subprodutos na degradação do corante AA1 por LC-MS/MS

Durante os processos de degradação do corante AA1, vários produtos resultantes da oxidação da molécula principal podem estar sendo formados. Nesse contexto, intermediários aromáticos e alifáticos formados durante o processo degradativo foram estudados por LC-MS/MS (cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas).

A identificação do corante AA1 e de seus principais subprodutos de degradação revelados por transições m/z detectadas no modo negativo foram obtidos pelo software *LightSight*®. Após todos os experimentos terem sido analisados pelo software, tais como experimentos de íons fragmentos (SRM, do inglês, *single reaction monitoring*) e de varredura de íons ('fullscan'), quatro principais produtos foram detectados após 15 min de tratamento. Os produtos foram: **1** (m/z 329) e **2** (m/z 243), os quais estavam presentes nos três sistemas estudados (O₃, FEC e O₃+FEC),

provavelmente devido a capacidade de geração de radicais hidroxila (em maior ou menor extensão) em todos os tratamentos; o produto **3** (m/z 229) foi detectado nos sistemas O_3 e O_3 +FEC, mostrando que esse produto é formado na presença de ozônio; o produto **4** (m/z 225) foi detectado nos experimentos FEC e O_3 +FEC, indicando que sua formação ocorre durante o tratamento fotoeletrocatalítico. O produto **1** foi gerado pela oxidação da molécula do corante, no entanto a posição introdução do oxigênio na molécula não pôde ser elucidada somente por análises de LC-MS/MS. Os outros produtos (**2**, **3** e **4**) não puderam ser completamente elucidados mesmo com os experimentos MS/MS realizados.

Ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos são conhecidos produtos de degradação em processos oxidativos avançados. Assim, experimentos *SRM* otimizados foram realizados e mostraram a presença dos ácidos malônico, fumárico, tartárico e cítrico nas amostras tratadas por O_3 +FEC e FEC. Por outro lado, nas amostras submetidas à ozonização foram detectados somente ácido cítrico e fumárico. O Esquema 1 propõe diferentes rotas de degradação para os tratamentos estudados.

Outros experimentos de LC-MS/MS realizados com diferentes potenciais de ionização não revelaram a presença de mais nenhum produto de degradação. Também foi observado que não havia presença de nenhum subproduto em amostras submetidas a mais de 30 min de tratamento. A Tabela 8 resume os resultados obtidos para identificação dos produtos de degradação nas técnicas avaliadas.

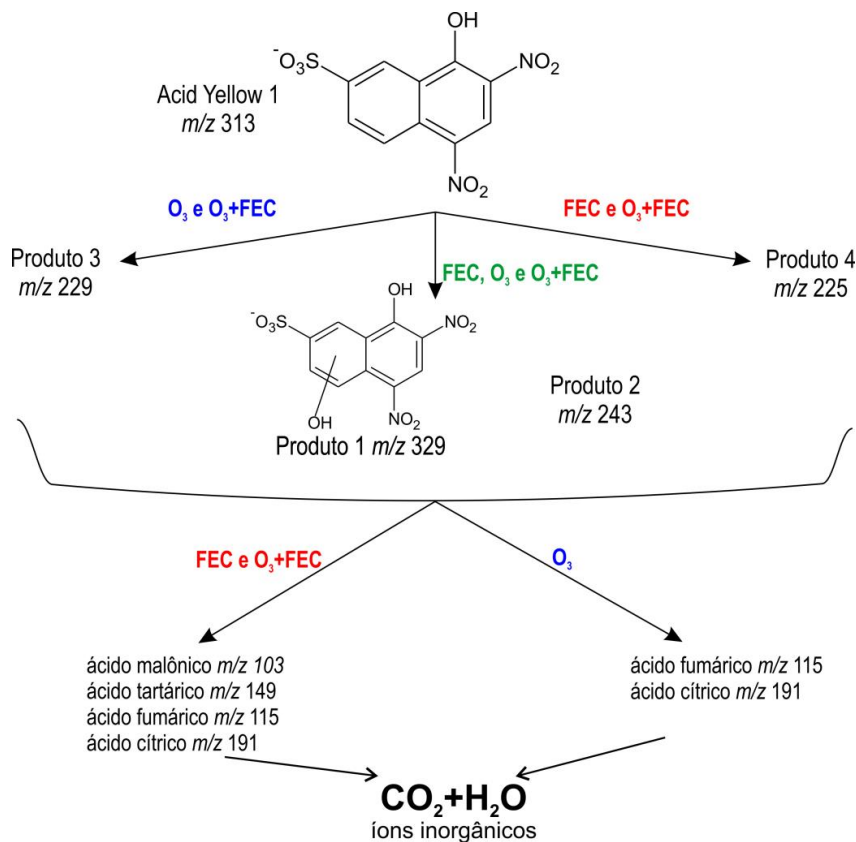
Tabela 8 – Resumo de todos os produtos de degradação do corante AA1 detectados nas análises por LC-MS/MS

Composto	t_R / min	$[M-H]^-$ m/z ^b	Íon fragmento (MS/MS) m/z	Tratamento
Ácido Amarelo 1	4.08	313	233, 296, 173	O_3 , FEC, O_3 +FEC
Produto 1 ^a	3.65	329	283, 267, 237	O_3 , FEC, O_3 +FEC
Produto 2	6.90	243	170, 156, 147, 80	O_3 , FEC, O_3 +FEC
Produto 3	1.77	229	185, 121, 93, 81	O_3 , O_3 +FEC
Produto 4	5.29	225	161, 117, 80	FEC, O_3 +FEC
Ácido Malônico	1.85	103	59, 41	FEC, O_3 +FEC
Ácido Cítrico	1.87	191	111, 87	O_3 , FEC, O_3 +FEC
Ácido Fumárico	2.38	115	71, 43	O_3 , FEC, O_3 +FEC
Ácido Tartárico	1.62	149	87, 73	FEC, O_3 +FEC

^a oxidação da molécula do corante AA1 (posição de entrada do oxigênio desconhecida)

^b detectado em modo negativo com $z = 1$

Fonte: do autor.



Esquema 1 – Proposta de rota de degradação para o corante AA1 por diferentes processos de degradação
Fonte: do autor.

5.4.6 Considerações sobre a combinação da ozonização com a fotoeletrocatalise

Deste modo, nossos resultados mostram pela primeira vez na literatura que a combinação entre a fotoeletrocatalise e a ozonização é um promissor e eficiente sistema capaz de alcançar altas taxas de mineralização até mesmo em efluentes altamente concentrados e coloridos. A principal desvantagem da fotoeletrocatalise, que é a sua baixa eficiência de degradação em efluentes altamente concentrados, pode ser contornada com sucesso por meio de sua combinação com a ozonização, a qual é eficiente na remoção de cor, mas não capaz de mineralizar o corante. A simples aplicação de uma voltagem ao semicondutor sobre um substrato metálico (fotoânodo) aumenta consideravelmente a taxa de descoloração (2 vezes) e diminui o tempo necessário para mineralização em comparação com um sistema de ozonização fotocatalítica (O₃+FC), técnica essa

bem estabelecida na literatura. Além disso, a ‘energia elétrica por ordem’, que define a quantidade de energia elétrica necessária para degradar um contaminante por uma ordem de grandeza em um determinado volume, é significativamente menor. A eficiência do sistema de tratamento usando O_3 +FEC é afetada pela concentração inicial do corante e pH, mas mostrou-se eficiente em uma grande faixa de concentrações e de valores de pH, o que prova a versatilidade do sistema desenvolvido. A vazão de ozônio é o fator que mais interfere na taxa de degradação do corante, sendo que seu aumento resulta em menores consumos de energia elétrica e possibilitando mineralização completa de 100 mg L^{-1} do corante em apenas 30 min. Portanto, a ozonização fotoeletrocatalítica é uma nova estratégia dentre os POAs e pode ser uma excelente alternativa no desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo para tratamento de águas contaminadas.

5.5 Comparação dos tratamentos O_3 e FEC combinados com peróxido de hidrogênio em efluente de tintura de cabelo

Para nosso melhor conhecimento, não há trabalhos na literatura lidando com caracterização e tratamento de efluentes resultantes de coloração capilar. Neste contexto, esta etapa do trabalho descreve a caracterização físico-química e identificação de substâncias de preocupação ambiental resultantes de efluentes provenientes de tingimento de cabelo (*p*-fenilenodiamina, resorcinol e base de Bandrowski) e a aplicação de um reator fotoeletrocatalítico anular versátil, combinando ozonização e peróxido de hidrogênio para a degradação e mineralização de águas residuárias resultantes do tingimento do cabelo.

A degradação de alguns compostos alvo (PPD, RSC e BB) foi acompanhada por cromatografia líquida, a remoção de conteúdo orgânico foi avaliada por carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) e a energia elétrica por ordem (E_{EO}) foi calculada para os diferentes processos, a fim de comparar e avaliar a eficiência dos tratamentos propostos.

5.5.1 Características físico-químicas do efluente de tintura de cabelo

A Tabela 9 apresenta alguns parâmetros físico-químicos correspondentes ao efluente de tintura de cabelo, coletado conforme procedimento descrito na seção experimental. Entre as características, pode-se observar que apresenta baixa condutividade e pH próximo à neutralidade, mas valores relativamente altos de carbono orgânico total, DQO, cor e turbidez. A alta turbidez e alta coloração desfavorecem a utilização de técnicas de tratamento baseadas em irradiação, já que há pouca penetração da luz nessas soluções. Outra característica marcante é a grande formação de espuma, que oferece novos desafios no tratamento baseado em ozonização, já que o borbulhamento de gás intensifica a formação de espuma e diminui o volume de líquido, dificultando a interação gás/líquido. Assim, durante os tratamentos de ozonização e sua combinação com outras técnicas, foi necessária a recirculação do efluente.

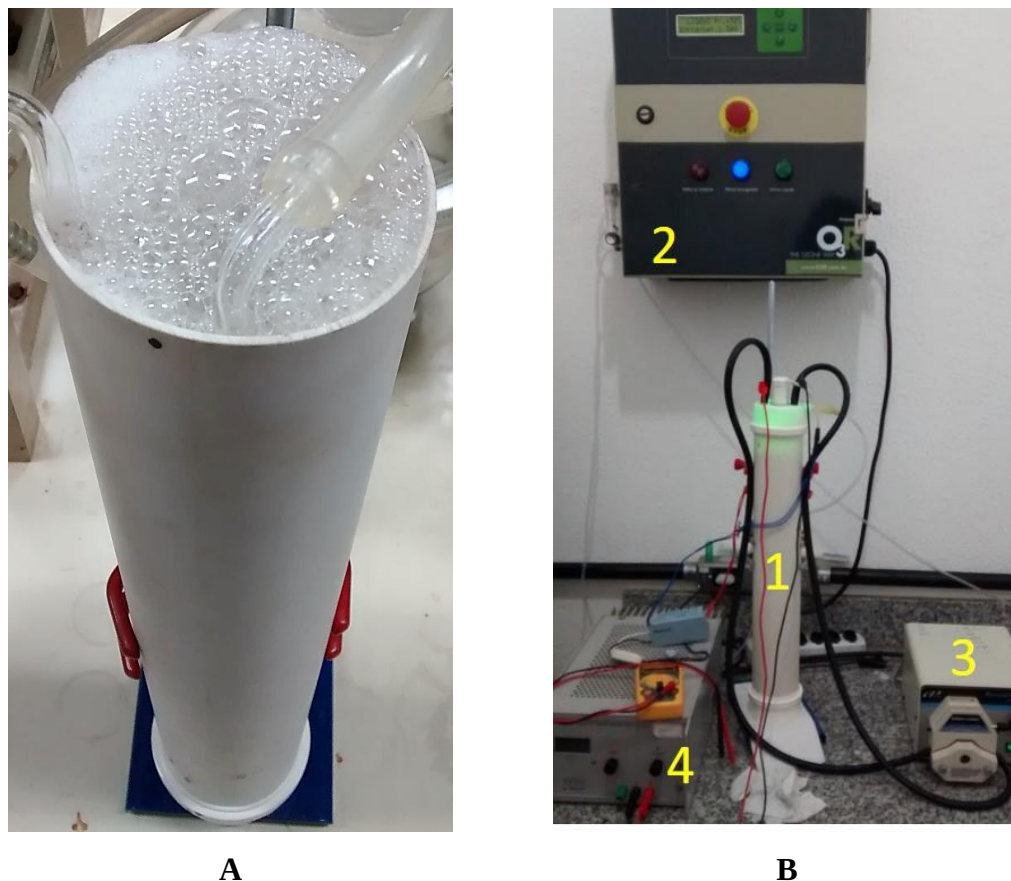


Figura 67 – (A) Fotografia do efluente ao ser borbulhado com ar comprimido, mostrando a formação de espuma e (B) fotografia do sistema utilizado para tratamento do efluente, com reator de PVC com difusores de vidro sinterizado para injeção de O_3/O_2 (1), ozonizador (2), bomba peristáltica para recirculação do efluente (3) e fonte de tensão (4)
Fonte: do autor.

Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos do efluente de tintura de cabelo antes do tratamento por POAs (resultados de medidas em triplicata)

Cor (PCU)	Cond. (μS)	Turbidez (NTU)	pH	COT ($mg L^{-1}$)	DQO ($mg L^{-1}$)
$347,3 \pm 6,1$	$164,0 \pm 1,4$	$64,83 \pm 2,5$	$7,31 \pm 0,12$	$169,4 \pm 0,72$	370 ± 2

^aNTU: *nephelometric turbidity units*

Fonte: do autor.

5.5.2 Análise cromatográfica de “compostos alvo” do efluente de tintura de cabelo

5.5.2.1 Análise de padrões dos “compostos alvo”

Tinturas de cabelo comerciais trazem em sua composição diversos compostos, dentre os quais estão os precursores dos corantes, tais como resorcinol (RSC), *p*-fenilenodiamina (PPD) e

aminofenóis. Ainda é controverso o efeito desses compostos à saúde humana, mas em geral é reportado que são potenciais causadores de dermatite alérgica e podem apresentar efeitos carcinogênicos e nefrotóxicos.¹⁸⁶ Além disso, a PPD, na ausência de um agente acoplador, pode formar a base de Bandrowski, conhecida como um subproduto sensibilizante e genotóxico.^{186–188} Assim, inicialmente investigou-se a possível ocorrência destes compostos alvo no efluente, uma vez que não se encontram trabalhos sobre a composição do efluente após a tintura de cabelo. Esta parte de identificação cromatográfica dos agentes precursores e acopladores e base de Bandrowski foi realizada em colaboração com o aluno de doutorado João Carlos Souza.

Inicialmente, foi preparada uma solução padrão contendo RSC 10 mg L^{-1} e PPD 10 mg L^{-1} em 70% metanol:30% água Milli Q. A injeção da amostra no cromatógrafo foi otimizada para 20 μL com uma fase móvel contendo tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,6) e metanol seguindo o seguinte gradiente: de 0 a 3,70 min utilizou-se a proporção 97% tampão/3% metanol; de 3,71 min a 25 min uma proporção 90% tampão/10% metanol, à uma vazão de $0,80 \text{ mL min}^{-1}$. A Figura mostra o cromatograma dos padrões, onde é possível observar o pico referente a PPD em $t_R=3,45 \text{ min}$ e o RSC com $t_R= 11,1 \text{ min}$.

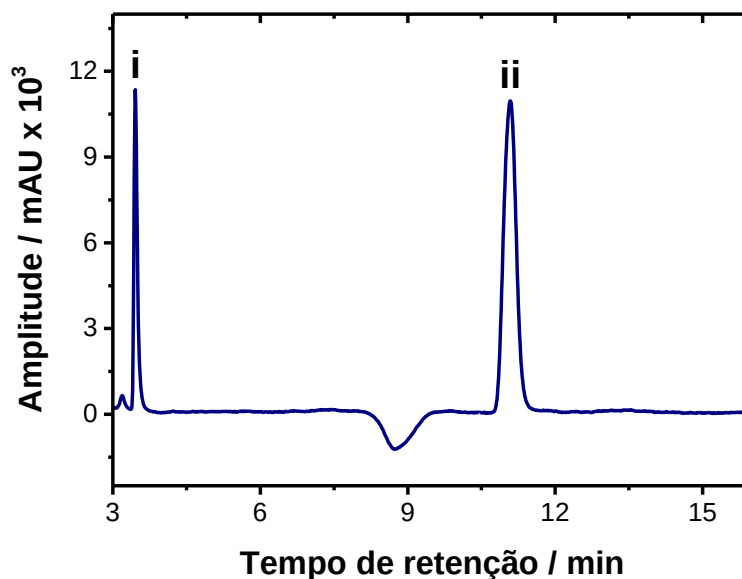


Figura 68 – Cromatograma CLAE-DAD-UV/Vis obtido para 20 μL dos padrões de concentração 10 mg L^{-1} de (i) *p*-fenilenodiamina e (ii) resorcinol com absorbância registrada em 279 nm. Fase móvel: gradiente tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18

Fonte: do autor.

No entanto, a simples avaliação da presença do agente precursor (PPD) e acoplador (RSC) ignoraria a óbvia reação desses compostos para geração do corante que proporciona a coloração aos cabelos e outros produtos de reação. Os acopladores contidos em tinturas permanentes conglomeram derivados aromáticos meta-substituídos e definem o tom final da coloração após reação com a forma oxidada do intermediário primário (agente precursor). Atualmente, as tinturas permanentes comerciais são baseadas em diversos tipos de acopladores e intermediários primários, presentes em razão molar de aproximadamente 1:1 e protegidas por patentes sigilosas.^{186,189} A Figura 69 ilustra a reação de um reagente precursor, a *p*-fenilenodiamina (I), oxidado por H₂O₂ em meio alcalino na presença de resorcinol como agente acoplador. O mecanismo (A) (Figura 69) ocorre pela oxidação do precursor, formando o intermediário quinonadiimina, que reage com o acoplador (resorcinol) para formar o corante leuco (incolor). Este é convertido no corante indoanilina dentro do fio de cabelo. Uma reação paralela indesejável, indicada pelo mecanismo B (Figura 69), é caracterizada pela reação de oxidação do precursor na ausência de um acoplador, gerando a base de Bandrowski.¹⁸⁹ Apesar de uma tintura comercial conter diversos compostos que atuam como agentes precursores e acopladores para propiciar as diferentes colorações, escolheu-se a PPD e o RSC como os compostos alvo para o acompanhamento do consumo após a tintura de cabelo e também para monitoramento após os processos de degradação.

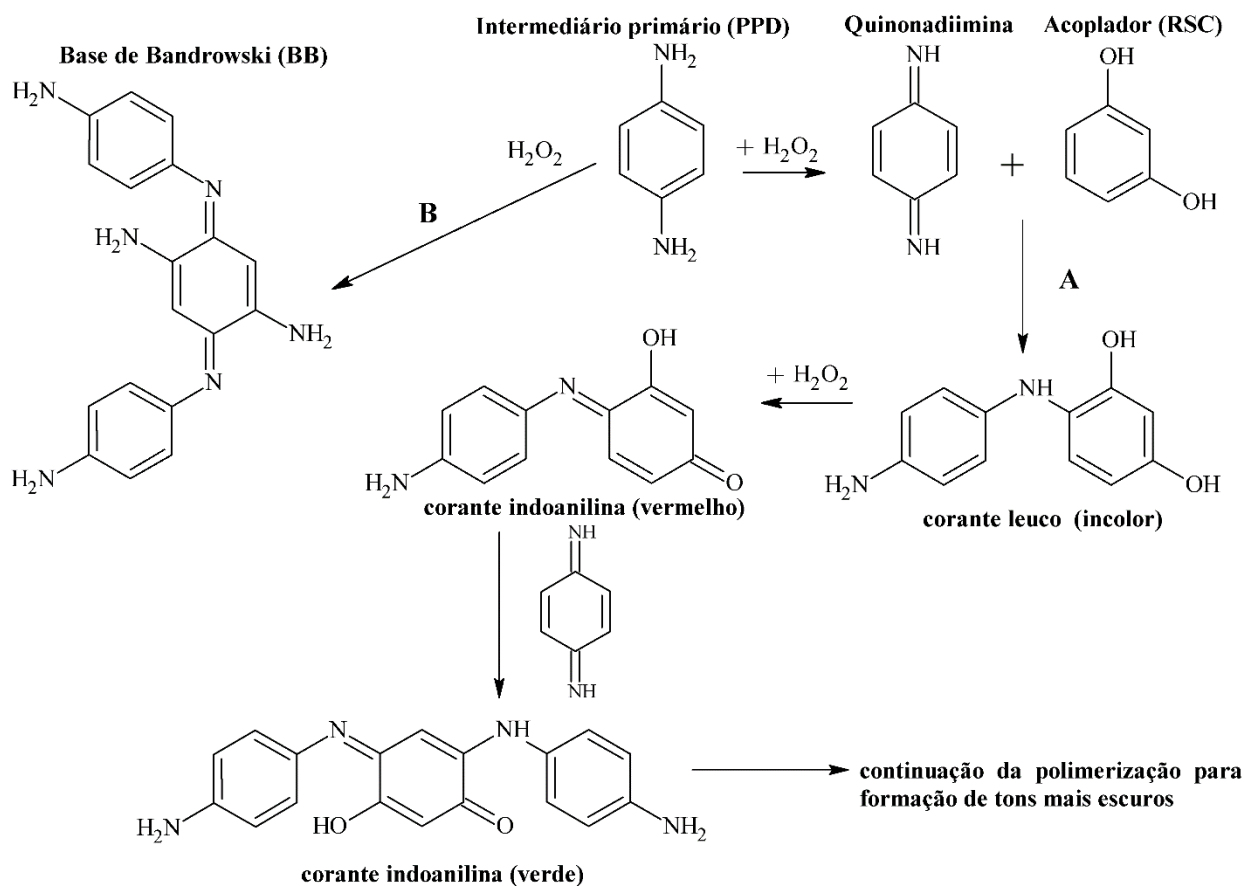


Figura 69 – Rota de reações que ocorrem para a PPD (agente precursor) onde (A) na presença do RSC (agente acoplador) e de H_2O_2 para geração do corante indoanilina; ou (B) reação indesejada de oxidação da PPD na ausência de um acoplador para formação da base de Bandrowski

Fonte: Oliveira, 2014.¹⁰

Para representar a formação de produtos de reação, a Figura 70 mostra o cromatograma obtido para uma reação de um padrão de PPD preparado em tampão amoniacal (pH 8) com 1% de peróxido de hidrogênio por 40 min na presença de oxigênio. É possível observar a formação de um único produto de reação em 413 nm, referente à base Bandrowski, com $t_R = 15,33$ min.

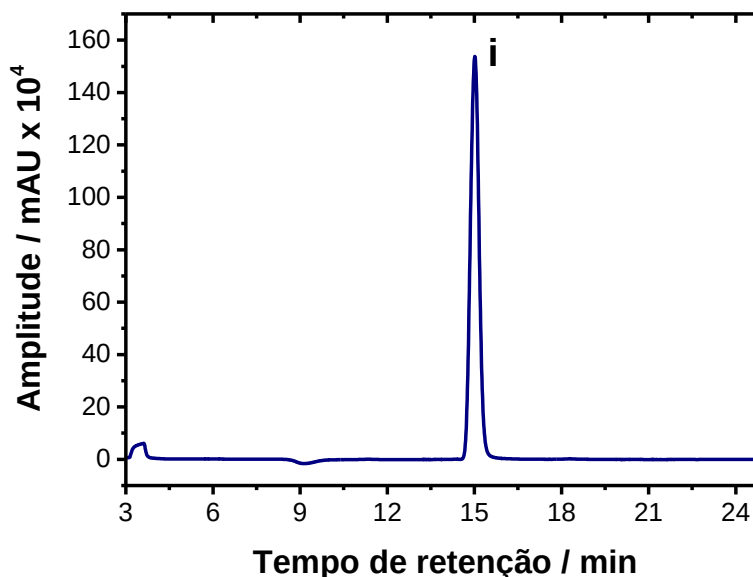


Figura 70 – Cromatograma CLAE-DAD-UV/Vis obtido pela reação da PPD com H_2O_2 mostrando a formação da base de Bandrowski (i), monitorada em 413 nm. Fase móvel: gradiente tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18

Fonte: do autor.

5.5.2.2 Análise dos compostos alvo no efluente de tintura de cabelo

Em seguida, por meio da técnica cromatografia líquida de alta eficiência foi possível confirmar a presença da *p*-fenilenodiamina ($t_R=3,30 \text{ min}$, Figura 71,A), do resorcinol ($t_R=11,1 \text{ min}$, Figura 71,A) e da Base de Bandrowski ($t_R=15,3 \text{ min}$, Figura 71,B) no efluente resultante da coloração de cabelo com tintura comercial (Figura 71). A identificação foi feita mediante a comparação com os respectivos padrões. Embora o tempo de retenção da PPD tenha sofrido um leve desvio em relação ao padrão da Figura 68 (o padrão apresentou $t_R=3,35 \text{ min}$), a presença da PPD foi confirmada pela adição de sucessivas alíquotas de uma solução padrão de PPD. Assim, as concentrações de *p*-fenilenodiamina e resorcinol, determinadas por adição de padrão, foram $0,0578 \text{ mg/L}$ e $4,52 \text{ mg/L}$, respectivamente. A concentração relativamente baixa de PPD se deve principalmente ao fato de que ela é facilmente oxidada à quinonadiimina e também à base de Bandrowski (como esquematizado na Figura 69), além logicamente da reação desejada que é a formação do corante.^{10,190} No entanto, no caso do RSC, nota-se que há uma concentração relativamente grande remanescente no efluente, que não reagiu na fibra do cabelo. Isso deve-se

provavelmente a um excesso de RSC no produto comercial, para evitar reações paralelas indesejadas dos precursores.

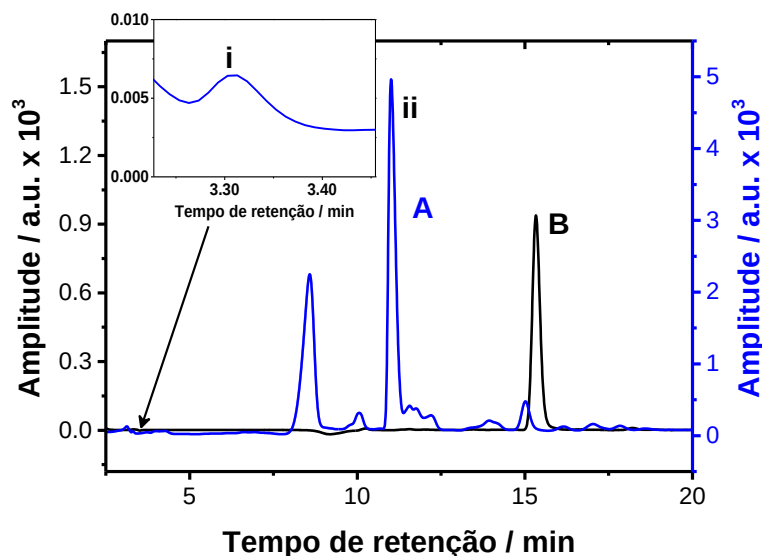


Figura 71 – Cromatogramas CLAE-DAD da amostra de efluente de tintura de cabelo (A) em 279 nm, mostrando a presença de (i) PPD com $t_R=3,30$ min (inset) e (ii) RSC com $t_R=11,1$ min, e (B) em 413 nm, mostrando a base de Bandrowski com $t_R=15,3$ min. Fase móvel: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol gradiente, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18

Fonte: do autor.

5.5.3 Degradação do efluente de tintura de cabelo

A Figura 72a,b mostra a evolução da cor e do carbono orgânico total ao longo do tempo de tratamento pelas diferentes técnicas baseadas em ozônio e combinação com irradiação UV, fotoeletrocatalise e peróxido de hidrogênio. A ozonização pura apresenta a menor eficiência dentre os métodos comparados, já que o ataque seletivo às duplas ligações gera subprodutos que não podem ser mais degradados e, por isso, a baixa remoção de COT. Em seguida, a combinação do ozônio com a irradiação UV-C apresenta uma eficiência significativamente maior, já que o ozônio pode ser convertido a H_2O_2 e em seguida a radicais $\cdot\text{OH}$, numa sequência de reações (Equações 16-22).

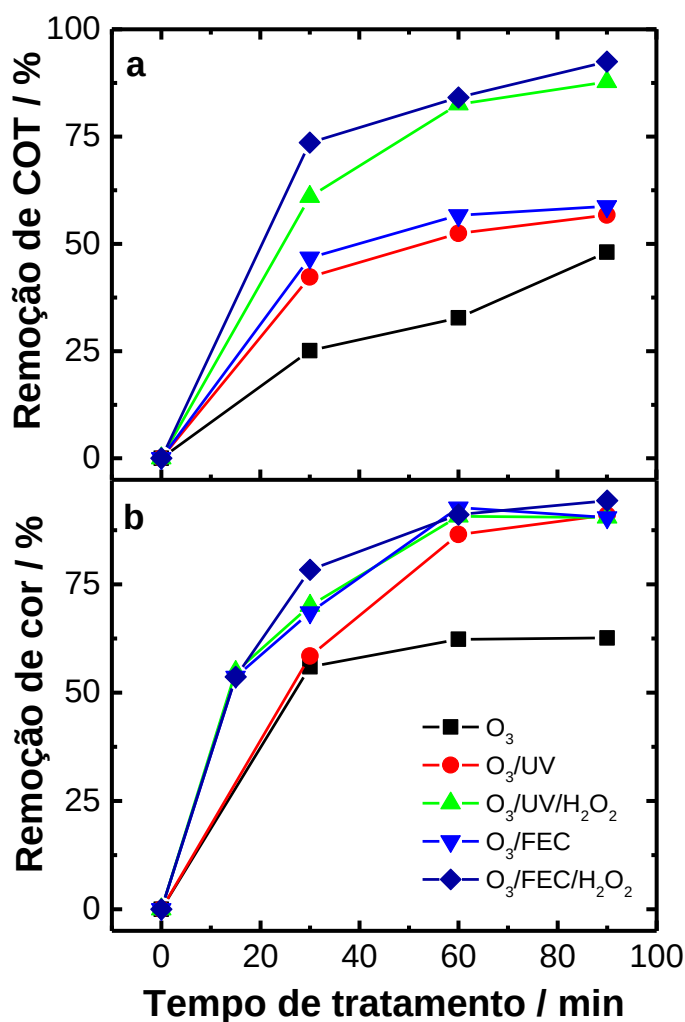


Figura 72 – (a) Remoção de carbono orgânico total (%) e (b) remoção de cor (%) durante o tratamento de 1,3 L de efluente de tintura de cabelo submetido a diferentes combinações de POAs. Condições: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de 2,5 V sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W, recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1}

Fonte: do autor.

Devido à turbidez elevada do efluente (64,8 NTU), o tratamento desse efluente por técnicas baseadas somente na irradiação, como foto(eleto)catálise, é inviável, devido à baixa penetração da luz até o fotocatalisador. Além disso, a fotoeletrocatalise é pouco eficiente no tratamento de efluentes com alto teor de carbono orgânico total. Nesse sentido, a ozonização é uma técnica adequada para base do tratamento, uma vez que seu ótimo transporte de massa e seu rápido ataque aos compostos orgânicos pode proporcionar uma rápida degradação dos compostos que geram cor e turbidez. Em seguida, a ozonização propicia um ambiente favorável para atuação da fotoeletrocatalise, pela facilitação da penetração da irradiação a partir da fonte de luz até o fotocatalisador. Simultaneamente, a combinação O_3 +FEC, como já visto na seção anterior, produz

uma grande quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da conversão fotocatalítica do O_3 mediada pelo TiO_2 . Isso pode ser confirmado pela observação da eficiência de descoloração/remoção de COT (Figura 72) onde a combinação O_3/FEC foi a terceira técnica mais eficiente (Equações 12-15).

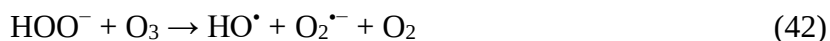
Em seguida, as combinações O_3/UV e O_3/FEC mais a adição de H_2O_2 apresentaram as maiores porcentagens de remoção de cor e COT. O H_2O_2 é uma molécula muito simples, mas com um comportamento químico complexo na fotocatalise. É conhecido que na fotocatalise por TiO_2 é necessário o fornecimento contínuo de O_2 para minimizar a recombinação de cargas, já que atua como um sequestrador de elétrons fotogerados. Nesse processo, o O_2 é reduzido em uma sequência de reações até a geração de H_2O_2 (Equações 32–36). Além disso, o H_2O_2 pode ser formado pela reação de dois radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 36):



Então, o H_2O_2 pode ser decomposto em radicais hidroxila pela irradiação UV (Equação 37) ou pela redução por elétron fotogerado no TiO_2 (Equação 38), ou ainda pode ser degradado por oxidação (Equação 39) ou recombinação com radicais OH (Equação 40).



Em adição às reações do H_2O_2 com o TiO_2 , o peróxido pode reagir com o ozônio para produzir radicais $\text{OH}^{\cdot}$ (Equações 41–42)



Assim, a elevada produção de radicais $\cdot\text{OH}$ proporcionada pelo peróxido de hidrogênio (seja pela reação de fotólise UV-C e com o ozônio na técnica $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, ou ainda em adição pela decomposição fotocatalisada do H_2O_2 na $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$) explica a altíssima porcentagem de mineralização desses dois processos oxidativos avançados combinados de maior eficiência (Figura 72b). A Figura 73 mostra uma fotografia do efluente antes e após o tratamento por $\text{O}_3/\text{FEC}/\text{H}_2\text{O}_2$.

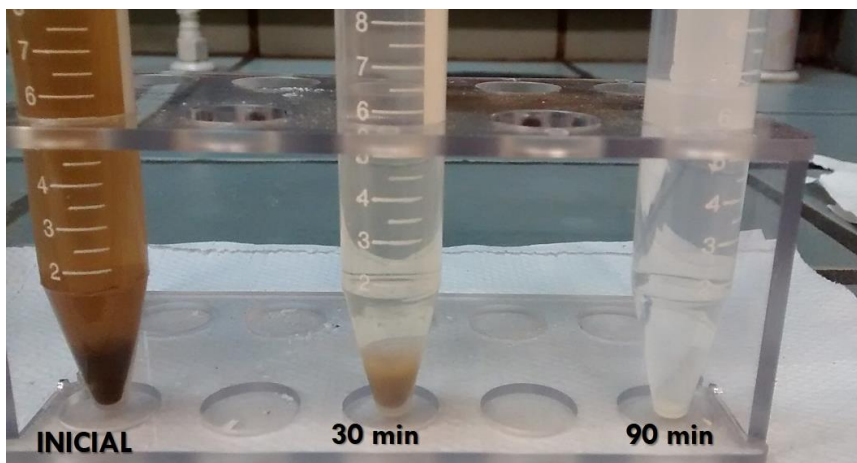


Figura 73 – Fotografia do efluente de tintura de cabelo antes da degradação e após 30 min e 90 min (tempo final) de tratamento por $O_3/FEC/H_2O_2$

Fonte: do autor.

A Tabela 10 mostra os diversos parâmetros monitorados ao longo do tempo de degradação do efluente para todos os tratamentos realizados. De forma geral, é possível observar que exceto a ozonização, todas as outras técnicas apresentaram diminuição drástica da demanda química de oxigênio (DQO) para valores abaixo do limite de detecção da técnica usada ($< 50 \text{ mg L}^{-1}$). Tendência similar foi observada para a turbidez, que diminui expressivamente em todas as técnicas combinadas, mas de forma menos pronunciada para ozonização. Ainda é notório o consumo quase total do peróxido de hidrogênio no processo combinado de $O_3/UV/H_2O_2$ e a diminuição da concentração para valor abaixo do limite de detecção para o processo combinado de $O_3/FEC/H_2O_2$. Esse monitoramento é importante para dosar a concentração inicial desse reagente sem que haja gasto excessivo e também para garantir que um possível excesso não contribua negativamente no processo de tratamento, visto que o H_2O_2 pode atuar como um sequestrador dos radicais $\cdot OH$.

Tabela 10 – Parâmetros monitorados para degradação do efluente de tintura de cabelo antes e após 90 min de tratamento pelas diferentes técnicas (n=3). Condições: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de 2,5 V sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W, recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1}

Método de oxidação	Condutividade (μS)	Turbidez (NTU)	pH	DQO (mg L^{-1})	$[H_2O_2]$ (mmol L^{-1})
inicial	$164,0 \pm 1,4$	$64,8 \pm 2,5$	$7,31 \pm 0,12$	370 ± 2	$18,3 \pm 0,2$
O_3	$180,7 \pm 1,2$	$18,4 \pm 0,45$	$6,64 \pm 0,13$	108 ± 2	-
$O_3/UV-C$	$182,3 \pm 0,94$	$13,0 \pm 0,64$	$4,38 \pm 0,10$	< 50	-
O_3/FEC	$171,8 \pm 1,2$	$5,49 \pm 0,18$	$4,66 \pm 0,11$	< 50	-
$O_3/UV-C/H_2O_2$	$182,3 \pm 1,5$	$5,45 \pm 0,067$	$4,38 \pm 0,10$	< 50	$0,281 \pm 0,1$
$O_3/FEC/H_2O_2$	$169,8 \pm 0,86$	$8,97 \pm 0,095$	$6,96 \pm 0,14$	< 50	$< L.D.*$

*L.D.= $0.138 \text{ mmol L}^{-1}$

Para avaliar a presença de PPD, RSC e BB, os compostos alvo no efluente, análises cromatográficas foram realizadas em amostras após o tratamento por $O_3/FEC/H_2O_2$, a qual se mostrou a técnica mais eficiente. A Figura 74 mostra que com apenas 1 min de tratamento foi possível remover quase completamente esses compostos e com 5 min não podem mais ser observados. Além disso, é possível notar que os picos de substâncias não identificadas também decaíram expressivamente e não há formação de novos picos de intensidade significativa, indicando que não há a formação de subprodutos de degradação, ao menos em concentrações mais elevadas. Isso comprova a eficiência da técnica de tratamento como uma excelente forma de diminuir a possível toxicidade de efluentes de tintura de cabelo com componentes de potencial carcinogênico, que poderiam se bioacumular e causar efeitos deletérios ao meio ambiente.

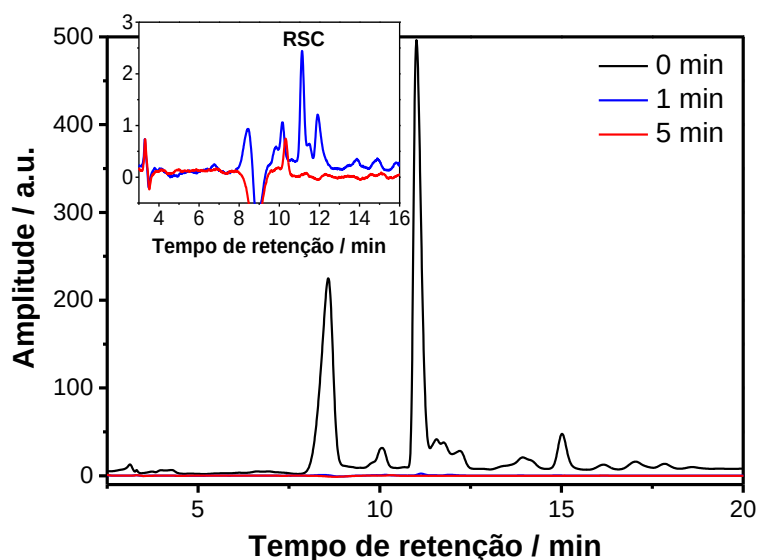


Figura 74 – Cromatogramas CLAE-DAD-UV/Vis de amostra de efluente de tintura de cabelo em 279 nm, antes e após o tratamento por 1 e 5 min por $O_3/FEC/H_2O_2$. Condições cromatográficas: fase móvel gradiente de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18. Condições do tratamento $O_3/FEC/H_2O_2$: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de 2,5 V sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W, recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1}
Fonte: do autor.

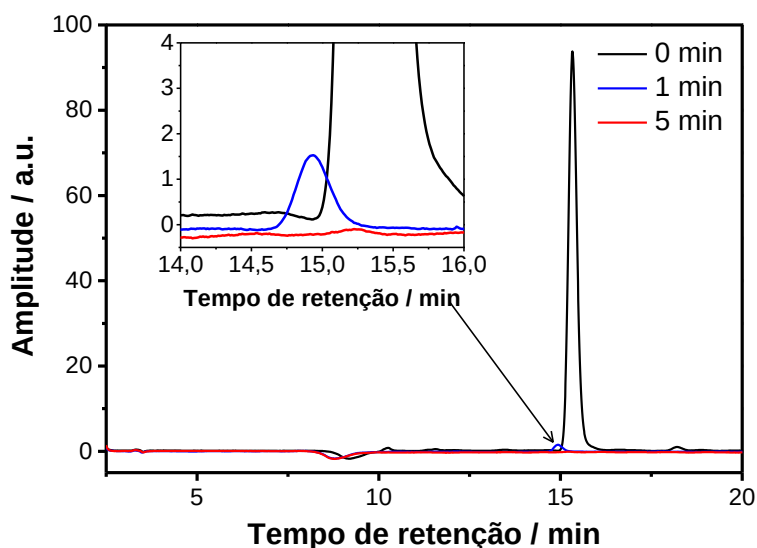


Figura 75 – Cromatogramas CLAE-DAD-UV/Vis de amostra de efluente de tintura de cabelo em 413 nm, mostrando a base de Bandrowski com $t_R=15,34$ min, antes e após o tratamento durante 1 e 5 min por $O_3/FEC/H_2O_2$. Condições cromatográficas: fase móvel gradiente de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /metanol, vazão = $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, fase estacionária C18. Condições do tratamento $O_3/FEC/H_2O_2$: taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ com vazão de O_2 de 1 L min^{-1} , voltagem de 2,5 V sobre eletrodo de TiO_2NTs , lâmpada UV-C 36 W, recirculação a uma taxa de 1060 mL min^{-1} e concentração de H_2O_2 de 18 mmol L^{-1}

Fonte: do autor.

5.5.4 Cálculo do consumo energético

Como já pontuado na seção 5.4.4, o consumo energético representa o maior custo de operação do tratamento de um efluente baseado em um processo oxidativo avançado.^{184,185} No caso de um efluente real, não é possível conhecer sua composição, e por isso, não há como calcular o consumo utilizando a concentração de um composto específico. Assim, é necessário aplicar as concentrações de carbono orgânico total, que representam a concentração total de compostos orgânicos na amostra. O primeiro critério para escolher a equação apropriada é o ajuste do modelo cinético. Como a cinética de degradação do COT obedece aproximadamente uma cinética de primeira ordem (Figura 76), utiliza-se a ‘energia elétrica por ordem’ (E_{EO} , $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) (Equação 43), que é a energia elétrica em quilowatt hora (kW h) necessária para degradar um contaminante por uma ordem de magnitude em uma unidade de volume (1 m^3):

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log(COT_i / COT_f)} \quad (43)$$

onde P é a potência consumida pelo sistema de oxidação (kW), t é o tempo de tratamento (h), V é o volume tratado (1,3 L) e COT_i e COT_f representam as concentrações inicial e final de carbono orgânico total. A potência é igual à soma dos consumos individuais do ozonizador, da lâmpada e da fonte de tensão. Tais valores foram medidos por meio de um multímetro durante a operação do sistema. A lâmpada consome 36 W h, a fonte de tensão consome 8,7 W h e o ozonizador consome 58,9 W h. Tomando o tempo de 30 min como o tempo para o cálculo de E_{EO} , a Figura 77 mostra o valor de energia elétrica por ordem para cada sistema estudado. O gráfico também compara E_{EO} com a porcentagem de mineralização (barras alaranjadas), uma vez que não é possível, apenas pelo valor de E_{EO} , avaliar o quanto a técnica é eficiente na remoção do carbono orgânico total.

Assim, é possível observar que os menores valores de consumo energético (E_{EO}) são obtidos para as técnicas com uso de H_2O_2 , aliados também a maiores taxas de mineralização do efluente. No entanto, para um dimensionamento em larga escala, deve-se considerar os custos com esse reagente, já que E_{EO} só expressa o consumo energético. A combinação $O_3/FEC/H_2O_2$ apresentou o menor valor de E_{EO} e maior porcentagem de mineralização, devido ao efeito de decomposição catalítica do H_2O_2 a radicais hidroxila proporcionado pelo TiO_2 , o que não ocorre no sistema $O_3/UV/H_2O_2$. As reações que mostram tal efeito foram apresentadas na seção 5.5.3 (Equações 32–42). Dentre as técnicas sem H_2O_2 , a combinação O_3/FEC apresentou valor de E_{EO} ligeiramente menor e maior porcentagem de mineralização, corroborando com a discussão dos mecanismos sinérgicos já discutidos na seção anterior.

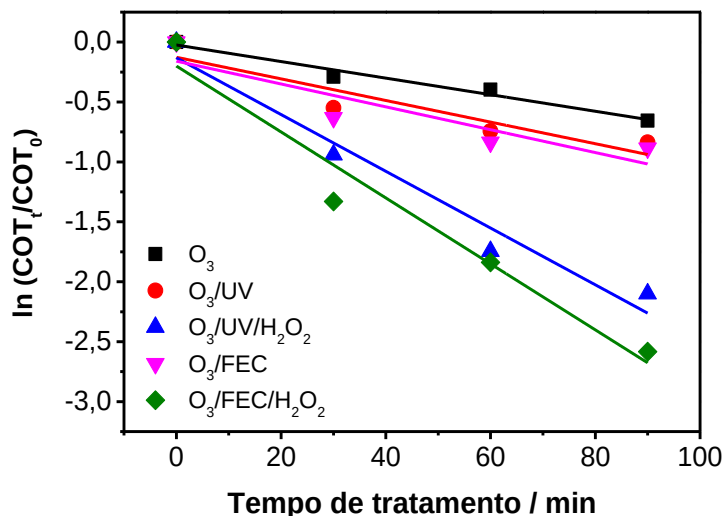


Figura 76 – Cinética de primeira ordem observada para os processos estudados em gráfico de $\ln(COT_t/COT_0)$ vs tempo de tratamento
Fonte: do autor.

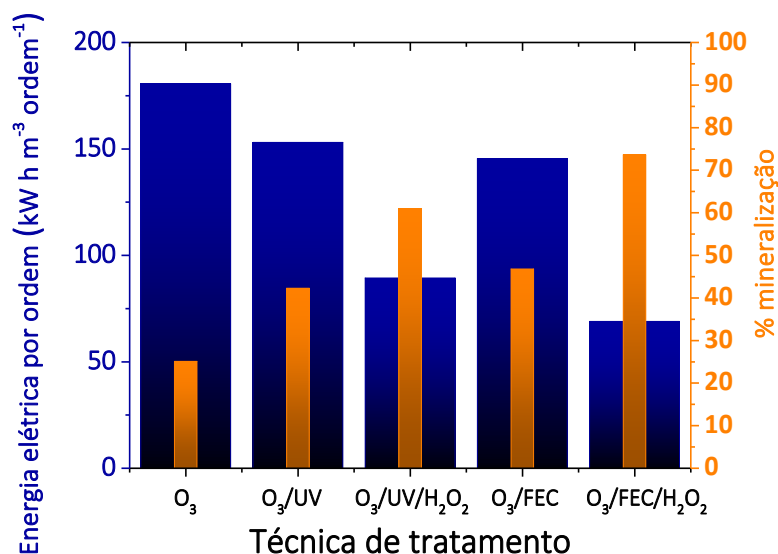


Figura 77 – Figura de mérito baseada na energia elétrica por ordem (E_{EO} , kW h m⁻³ ordem⁻¹) para as diferentes técnicas de tratamento utilizadas para o tratamento do efluente de tintura de cabelo e comparação com a porcentagem de remoção do carbono orgânico total (mineralização). Dados referentes a 30 min de tratamento, com taxa de injeção de ozônio de $3,85 \times 10^{-4}$ mol min⁻¹, vazão de O₂ de 1 L min⁻¹, voltagem de 2,5 V sobre eletrodo de TiO₂NTs, lâmpada UV-C 36 W, recirculação a uma taxa de 1060 mL min⁻¹ e concentração de H₂O₂ de 18 mmol L⁻¹

Fonte: do autor.

5.5.5 Considerações sobre o tratamento oxidativo do efluente de tintura de cabelo

O efluente resultante do processo de tintura de cabelo tem alto conteúdo de COT e DQO, além de uma cor intensa e alta turbidez. Demonstrou-se também que este efluente tem grandes quantidades de precursores de cor (como PPD e RSC) que permanecem sem reagir e um subproduto mutagênico indesejável, a base de Bandrowski, que pode ser perigosa se liberada para águas de superfície. Diferentes combinações de AOPs foram aplicadas no tratamento de um efluente doméstico de tingimento capilar; ozonização (O₃), ozônio/UV-C (O₃/UV), ozônio/fotoeletrocatalise (O₃/FEC), O₃/UV-C/H₂O₂ e O₃/FEC/H₂O₂. Embora o tratamento deste efluente por técnicas baseadas em irradiação seja complicado devido à baixa penetração de luz na solução, a ozonização provou ser muito eficiente na remoção de cor, o que facilita a operação da fotoeletrocatalise e fotólise de peróxido de hidrogênio. O sistema O₃/FEC/H₂O₂ apresentou a energia elétrica mais baixa por ordem e a maior taxa de mineralização, podendo degradar PPD, RSC e BB de forma essencialmente completa em menos de 5 min e também podendo eliminar todos os compostos não identificados observados nos cromatogramas, sem formar novos produtos

de degradação. Com o extensivo uso de corantes capilares, uma grande quantidade de contaminantes pode chegar a águas superficiais; dessa forma nossos resultados são um passo importante na avaliação de um método eficiente e simples para o tratamento de águas residuárias complexas.

6 CONCLUSÕES FINAIS

O presente trabalho investiga o uso da técnica de fotoeletrocatalise e de sua combinação com ozonização para tratamento de rejeitos contendo corantes de cabelo. Nesse sentido, o cerne da pesquisa foi preparar e aplicar novos materiais baseados em nanotubos de TiO_2 dopados com boro e modificados com sulfeto de antimônio para melhorar a eficiência do processo fotoeletrocatalítico por meio da fotoativação na região do visível. Nossos resultados mostraram que é possível ampliar significativamente a eficiência fotoeletrocatalítica dos nanotubos de TiO_2 por meio da modificação superficial com partículas de Sb_2S_3 , alcançando constante de velocidade de descoloração 1,5 vezes maior que no eletrodo de TiO_2NT . Os eletrodos dopados com boro apresentaram uma cinética de descoloração do corante AA1 1,2 vezes maior do que para os eletrodos não dopados, além de uma remoção de COT de 72% em 90 min, enquanto os eletrodos de TiO_2NT promoveram mineralização de somente 50%. Esse aumento de eficiência dos eletrodos pode ser atribuído principalmente à ampliação da região de absorção de radiação (emitida pela lâmpada) propiciado pela modificação/dopagem. No entanto, devido à facilidade de preparação em razão do processo em uma etapa, além da estabilidade superior, os eletrodos dopados com boro se apresentam como uma alternativa mais eficiente. Assim, os materiais produzidos constituem um passo importante na busca de fotocatalisadores eficientes e estáveis para aplicação em foto(eleto)catálise e até mesmo passíveis de ativação por radiação solar.

Para contornar a limitação da FEC, que é a baixa eficiência em soluções muito concentradas, foi investigada a sua combinação com a ozonização, para tratamento do corante AA1 e de efluentes resultantes de tintura de cabelo. Embora a ozonização promova a descoloração do corante com eficiência, não pode remover o carbono orgânico total. Enquanto a ozonização atingiu descoloração completa com pouco mais de 30 min, causou somente 15% de mineralização do corante AA1 com 60 min de tratamento. No entanto, no sistema combinado de O_3 +FEC, é possível alcançar a descoloração completa com 20 min e 90% de remoção de COT aos 60 min de tratamento. Assim, a eficiência do sistema O_3 +FEC não é somente a soma dos processos O_3 e FEC isolados, mas um processo sinérgico da ampliação da geração de radicais hidroxila. Além disso, a simples aplicação de uma voltagem ao TiO_2 aumenta consideravelmente a taxa de descoloração (2 vezes) e diminui o tempo necessário para mineralização em comparação com um sistema de ozonização fotocatalítica (O_3 +FC), técnica essa bem estabelecida na literatura. Por meio dos nossos

experimentos, verificamos que a eficiência do sistema de tratamento usando O_3 +FEC é afetada pela concentração inicial do corante e pH, mas mostrou-se eficiente em uma grande faixa de concentrações (tão altas como 1000 mg L^{-1}) e de valores de pH, o que prova a versatilidade do sistema desenvolvido. Portanto, a ozonização fotoeletrocatalítica é uma nova estratégia dentre os POAs, reportada pela primeira vez na literatura, e pode ser uma excelente alternativa no desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo para tratamento de águas contaminadas. Por fim, a eficiência das metodologias desenvolvidas foi testada por meio da aplicação no tratamento de um efluente de tintura de cabelo. Tais efluentes têm alto conteúdo de COT e DQO, além de uma cor intensa e alta turbidez. Por meio de análises cromatográficas, comprovamos que este efluente tem grandes quantidades de precursores de cor (como PPD e RSC) que permanecem sem reagir, além de um subproduto mutagênico indesejável, a base de Bandrowski. O ozônio foi capaz de remover a cor intensa e diminuir a formação de espuma rapidamente, mas a combinação O_3 /FEC/ H_2O_2 apresentou o menor consumo energia elétrica e a maior taxa de mineralização, podendo degradar PPD, RSC e BB de forma essencialmente completa em menos de 5 min e sem formar novos produtos de degradação. Por esses motivos, considerando que 42% das mulheres e 25% dos homens fazem uso de corantes capilares, uma grande quantidade de contaminantes pode chegar a águas superficiais ou estações de esgoto, portanto nossos resultados são um passo importante na avaliação de um método eficiente e simples para o tratamento de águas residuárias complexas.

REFERÊNCIAS

- 1 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL DE PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Guia técnico ambiental da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos**. [São Paulo], 2012. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/2012/07/guia-tecnico-ambiental/>>. Acesso em: 15 out. 2016.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL DE PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **III Caderno de tendências 2014-2015**. São Paulo: BB, 2015. 193 p. Disponível em: <http://www.abihpec.org.br/ABIHPEC_Caderno_de_Tendencias_2014_2015.pdf>. Acesso em: 15 out. 2016.
- 3 DWECK, R. H. **A beleza como variável econômica**: reflexo nos mercados de trabalho e de bens e serviços. Rio de Janeiro, 1999. Texto para discussão nº 618. Disponível em: <http://www.en.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/TDs/td_0618.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2015.
- 4 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL DE PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do setor de HPPC**. São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2015-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGUÊS-11ago2015.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2016.
- 5 PALANIAPPAN, M.; GLEICK, P. H.; ALLEN, L.; COHEN, M. J.; CHRISTIAN-SMITH, J.; SMITH, C. **Clearing the waters**: a focus on water quality solutions. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2010. Disponível em: <http://www.unep.org/PDF/Clearing_the_Waters.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2016.
- 6 GORE, A. C.; CREWS, D.; DOAN, L. L.; LA MERRILL, M.; PATISAUL, H.; ZOTA, A. **Introduction to endocrine disrupting chemicals (EDCs)**: a guide for public interest organizations and policy-makers. [S.l.]: Endocrine Society, 2014. Disponível em: <[http://www.endocrine.org/~media/endosociety/Files/Advocacy and Outreach/Important Documents/Introduction to Endocrine Disrupting Chemicals.pdf](http://www.endocrine.org/~media/endosociety/Files/Advocacy%20and%20Outreach/Important%20Documents/Introduction%20to%20Endocrine%20Disrupting%20Chemicals.pdf)>. Acesso em: 18 mar. 2016.
- 7 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- 8 PEREIRA, R. da S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.
- 9 MOREL, O. J. X.; CHRISTIE, R. M. Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 4, p. 2537-2561, 2011.

- 10 OLIVEIRA, R. A. G. de; ZANONI, T. B.; BESSEGATO, G. G.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. The chemistry and toxicity of hair dyes. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 1037-1046, 2014.
- 11 TAFURT-CARDONA, Y.; SUARES-ROCHA, P.; FERNANDES, T. C. C.; MARIN-MORALES, M. A. Cytotoxic and genotoxic effects of two hair dyes used in the formulation of black color. **Food and Chemical Toxicology**, v. 86, p. 9-15, 2015.
- 12 REISCH, M. S. Flush with color: continuing progress in hair dye chemistry satisfies diverse desires of young and old. **Chemical & Engineering News**, v. 81, n. 9, p. 25-27, 2003.
- 13 BOGA, C.; DELPIVO, C.; BALLARIN, B.; MORIGI, M.; GALLI, S.; MICHELETTI, G.; TOZZI, S. Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 1, p. 9-18, 2013.
- 14 CORBETT, J. F. An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes. **Dyes and Pigments**, v. 41, n. 1, p. 127-136, 1999.
- 15 CORBETT, J. F. **Hair colorants: chemistry and toxicology**. Weymouth: Micelle Press, 1998.
- 16 WORLD HEALTH ORGANIZATION; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Occupational exposures of hairdressers and barbers and personal use of hair colourants. In:_____. **Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures**. Lyon: IARC Press, 2010. p. 499-658. (IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human, v. 99). Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/index.php>>. Acesso em: 05 jul. 2016.
- 17 BOUILLON, C.; WILKINSON, J. **The science of hair care**. London: Francis & Taylor, 2005.
- 18 OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; RECH, C. M.; ZANONI, M. V. B.; CLAXTON, L. D.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 6682-6689, 2006.
- 19 MAZZO, T. M.; SACZK, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Analysis of aromatic amines in surface waters receiving wastewater from a textile industry by liquid chromatographic with electrochemical detection. **Analytical Letters**, v. 39, p. 2671-2685, 2006.
- 20 LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Effect of ionic liquid on the determination of aromatic amines as contaminants in hair dyes by liquid chromatography coupled to electrochemical detection. **Molecules**, v. 17, p. 7961-7979, 2012.
- 21 FERRAZ, E. R. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ALMEIDA, G. de; CALOTO-OLIVEIRA, A.; CHEQUER, F. M. D.; ZANONI, M. V. B.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. Differential toxicity of Disperse Red 1 and Disperse Red 13 in the Ames test, HepG2 cytotoxicity assay, and Daphnia acute toxicity test. **Environmental Toxicology**, v. 26, p. 489-497, 2011.

22 AKYUZ, M.; ATA, S. Determination of aromatic amines in hair dye and henna samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 47, p. 68-80, 2008.

23 BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1/3, p. 229-246, 2009.

24 PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2014.

25 PARRIS, G. E. Environmental and metabolic transformations of primary aromatic amines and related compounds. **Residue Reviews**, v. 76, p. 1-30, 1980.

26 TAMURA, I.; KAGOTA, K.; YASUDA, Y.; YONEDA, S.; MORITA, J.; NAKADA, N.; KAMEDA, Y.; KIMURA, K.; TATARAZAKO, N.; YAMAMOTO, H. Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and *p*-thymol. **Journal of Applied Toxicology**, v. 33, n. 11, p. 1222-1229, 2013.

27 ZANONI, T. B.; HUDARI, F.; MUNNIA, A.; PELUSO, M.; GODSCHALK, R. W.; ZANONI, M. V. B.; DEN HARTOG, G. J. M.; BAST, A.; BARROS, S. B. M.; MARIA-ENGLER, S. S.; HAGEMAN, G. J.; OLIVEIRA, D. P. The oxidation of *p*-phenylenediamine, an ingredient used for permanent hair dyeing purposes, leads to the formation of hydroxyl radicals: oxidative stress and DNA damage in human immortalized keratinocytes. **Toxicology Letters**, v. 239, n. 3, p. 194-204, 2015.

28 WHITE, J. M. L.; KULLAVANIJAYA, P.; DUANGDEEDEN, I.; ZAZZERONI, R.; GILMOUR, N. J.; BASKETTER, D. A.; McFADDEN, J. P. *p*-phenylenediamine allergy: the role of Bandrowski's base. **Clinical & Experimental Allergy**, v. 36, n. 10, p. 1289-1293, 2006.

29 YIN, J.; LIU, W.; KAI, Y.; WANG, W. Y.; LIANG, L. Study on hair dyeing wastewater by fenton oxidation method. **Applied Mechanics and Materials**, v. 522/524, p. 168-171, 2014.

30 AHAMMAD, S. Z.; YAKUBU, A.; DOLFING, J.; MOTA, C.; GRAHAM, D. W. Feasibility tests for treating shampoo and hair colorant wastewaters using anaerobic processes. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 2, p. 303-308, 2012.

31 BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; SILVA, B. F. da; ZANONI, M. V. B. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 96-103, 2013.

- 32 FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B. Nanoporous of W/WO₃ thin film electrode grown by electrochemical anodization applied in the photoelectrocatalytic oxidation of the Basic Red 51 used in hair dye. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 718-725, 2011.
- 33 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1/3, p. 219-243, 2003.
- 34 SHIBAMOTO, T.; YASUHARA, A.; KATAMI, T. Dioxin formation from waste incineration. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 190, p. 1-41, 2007.
- 35 BENNER, J.; HELBLING, D. E.; KOHLER, H.-P. E.; WITTEBOL, J.; KAISER, E.; PRASSE, C.; TERNES, T. A.; ALBERS, C. N.; AAMAND, J.; HOREMANS, B.; SPRINGAEL, D.; WALRAVENS, E.; BOON, N. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 5955-5976, 2013.
- 36 ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- 37 MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.
- 38 CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.
- 39 WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251-325, 2012.
- 40 SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.
- 41 MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- 42 PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MacKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.
- 43 BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). **Modern electrochemical methods in nano, surface and corrosion science**. Rijeka: InTech, 2014. Chap. 10, p. 271-319.

- 44 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
- 45 TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15/16, p. 2363-2376, 2000.
- 46 ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904-2939, 2011.
- 47 PARAMASIVAM, I.; JHA, H.; LIU, N.; SCHMUKI, P. A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. **Small**, v. 8, n. 20, p. 3073-3103, 2012.
- 48 HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 8269-8285, 2005.
- 49 BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. **Catalysis Today**, v. 240, p. 100-106, 2014.
- 50 CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1/2, p. 96-102, 2010.
- 51 BRUGNERA, M. F.; RAJESHWAR, K.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 569-575, 2010.
- 52 BRUGNERA, M. F.; MIYATA, M.; ZOCCOLO, G. J.; LEITE, C. Q. F.; ZANONI, M. V. B. Inactivation and disposal of by-products from *Mycobacterium smegmatis* by photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂-Ag nanotube electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 33-41, 2012.
- 53 BRUGNERA, M. F.; MIYATA, M.; ZOCCOLO, G. J.; LEITE, C. Q. F.; ZANONI, M. V. B. A photoelectrocatalytic process that disinfects water contaminated with *Mycobacterium kansasii* and *Mycobacterium avium*. **Water Research**, v. 47, n. 17, p. 6596-6605, 2013.
- 54 TAHIR, M.; AMIN, N. S. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 194-214, 2013.
- 55 LATEMPA, T. J.; RANI, S.; BAO, N.; GRIMES, C. A. Generation of fuel from CO₂ saturated liquids using a p-Si nanowire parallel to n-TiO₂ nanotube array photoelectrochemical cell. **Nanoscale**, v. 4, p. 2245-2250, 2012.
- 56 BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; BRITO, J. F. de; BRUGNERA, M. F.; ZANONI, M. V. B. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415-441, 2015.

57 KATO, S.; MASHIO, F. Autooxidation by TiO_2 as a photocatalyst. **Abstract Book Annual Meeting of the Chemical Society of Japan**, p. 223, 1956.

58 PASCHOAL, F. M. M.; NUÑEZ, L.; LANZA, M. R. de V.; ZANONI, M. V. B. Nitrate removal on a $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ photocathode under UV irradiation and bias potential. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 16, n. 1, p. 63-70, 2013.

59 PASCHOAL, F. M. M.; PEPPING, G.; ZANONI, M. V. B.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic removal of bromate using Ti/TiO_2 coated as a photocathode. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 19, p. 7496-7502, 2009.

60 LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuelcell: a review of a re-emerging research field. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2/3, p. 575-590, 2011.

61 ZANONI, M. V. B.; GUARALDO, T. T. Photoelectrochemical hydrogen generation and concomitant organic dye oxidation under TiO_2 nanotube. **ECS Transactions**, v. 50, n. 36, p. 63-70, 2013.

62 KAKUTA, S.; ABE, T. A novel example of molecular hydrogen generation from formic acid at visible-light-responsive photocatalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 12, p. 2707-2710, 2009.

63 ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 179-209, 2010.

64 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering**: an integrated approach. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

65 RAJESHWAR, K. Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry. In: BARD, A. J.; STRATMANN, M.; LICHT, S. (Ed.). **Semiconductor electrodes and photoelectrochemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2007. p. 1-51. (Encyclopedia of electrochemistry, v. 6).

66 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

67 RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M. V. B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 4, p. 171-192, 2008.

68 EGERTON, T. A. Does photoelectrocatalysis by TiO_2 work? **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 8, p. 1024-1031, 2011.

- 69 VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis. TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 35, p. 9040-9044, 1993.
- 70 GEORGIEVA, J.; VALOVA, E.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, N.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: a short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 30-46, 2012.
- 71 RAJESHWAR, K. Photoelectrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 12, p. 1067-1082, 1995.
- 72 PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M. M.; HAMILTON, J. W. J. J.; BYRNE, J. A. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.
- 73 BOTT, A.W. Electrochemistry of semiconductors. **Current Separations**, v. 17, n. 3, p. 87-91, 1998.
- 74 FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. New York: Elsevier, 1988.
- 75 PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.
- 76 OLLIS, D. F.; HSIAO, C. Y.; BUDIMAN, L.; LEE, C. L. Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes. **Journal of Catalysis**, v. 88, n. 1, p. 89-96, 1984.
- 77 BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; OTTERBEIN, M. Photocatalysis of formic acid oxidation by oxygen in an aqueous medium. **Journal of Photochemistry**, v. 14, n. 4, p. 291-302, 1980.
- 78 MATTHEWS, R. W. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 111, n. 2, p. 264-272, 1988.
- 79 TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, n. 1, p. 178-192, 1990.
- 80 KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous titanium dioxide thin-film electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 3, p. 479-483, 1994.
- 81 HAQUE, I. U.; RUSLING, J. F. Photodegradation of 4-chlorophenol to carbon dioxide and HCl using high surface area titanium dioxide anodes. **Chemosphere**, v. 26, n. 7, p. 1301-1309, 1993.

- 82 ICHIKAWA, S.; DOI, R. Hydrogen production from water and conversion of carbon dioxide to useful chemicals by room temperature photoelectrocatalysis. **Catalysis Today**, v. 27, n. 1/2, p. 271-277, 1996.
- 83 MOHAMED, A. E. R.; ROHANI, S. Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1065-1086, 2011.
- 84 ESBENSHADE, 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**, v. 214, n. 2/3, p. 257-263, 2010.
- 85 CARDOSO, J. C.; LUCCHIARI, N.; ZANONI, M. V. B. Bubble annular photoelectrocatalytic reactor with TiO₂ nanotubes arrays applied in the textile wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1177-1184, 2015.
- 86 SENNIK, E.; COLAK, Z.; KILINC, N.; OZTURK, Z. Z. Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 4420-4427, 2010.
- 87 ZHAO, R.; XU, M.; WANG, J.; CHEN, G. A pH sensor based on the TiO₂ nanotube array modified Ti electrode. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5647-5651, 2010.
- 88 MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. **Nano Letters**, v. 6, p. 215-218, 2006.
- 89 PATRICK, C. E.; GIUSTINO, F. Structural and electronic properties of semiconductor-sensitized solar-cell interfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 24, p. 4663-4667, 2011.
- 90 MUN, K.-S.; ALVAREZ, S. D.; CHOI, W.-Y.; SAILOR, M. J. A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ nanotube arrays. **ACS Nano**, v. 4, p. 2070-2076, 2010.
- 91 POPAT, K. C.; LEONI, L.; GRIMES, C. A.; DESAI, T. A. Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. **Biomaterials**, v. 28, p. 3188-3197, 2007.
- 92 POPAT, K. C.; ELTGROTH, M.; LA TEMPA, T. J.; GRIMES, C.A.; DESAI, T. A. Titania nanotubes: a novel platform for drug-eluting coatings for medical implants? **Small**, v. 3, p. 1878-1881, 2007.
- 93 ALMEIDA, L. C.; ZANONI, M. V. B. Decoration of Ti/TiO₂ nanotubes with Pt nanoparticles for enhanced UV-vis light absorption in photoelectrocatalytic process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 579-588, 2014.

- 94 ZHANG, Q.; JING, Y.; SHIUE, A.; CHANG, C.-T.; OUYANG, T.; LIN, C.-F.; CHANG, Y.-M. Photocatalytic degradation of malathion by TiO₂ and Pt-TiO₂ nanotube photocatalyst and kinetic study. **Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 48, p. 686-692, 2013.
- 95 NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401-425, 2007.
- 96 WU, H.; ZHANG, Z. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 12, p. 3202-3207, 2011.
- 97 PARK, J. H.; KIM, S.; BARD, A. J. Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. **Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 24-28, 2006.
- 98 GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications**. New York: Springer, 2009.
- 99 ZHANG, Q.; ACKERMAN, E.; LI, Y. Photocatalytic reduction of CO₂ to fuels by novel TiO₂ nanotubes. In: ACS NATIONAL MEETING & EXPOSITION, 241st, 2011, Anaheim. **Meeting...** Washington, DC: American Chemical Society, 2011. Fuel, 165.
- 100 ZHANG, Z.; YUAN, Y.; SHI, G.; FANG, Y.; LIANG, L.; DING, H.; JIN, L. Photoelectrocatalytic activity of highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 17, p. 6259-6263, 2007.
- 101 SHANKAR, K.; BASHAM, J. I.; ALLAM, N. K.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; FENG, X.; PAULOSE, M.; SEABOLD, J. A.; CHOI, K.-S.; GRIMES, C. A. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6327-6359, 2009.
- 102 ZLAMAL, M.; MACAK, J.; SCHMUKI, P.; KRYSA, J. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 12, p. 2822-2826, 2007.
- 103 XIN, Y.; LIU, H.; HAN, L.; ZHOU, Y. Comparative study of photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of alachlor using different morphology TiO₂/Ti photoelectrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1812-1818, 2011.
- 104 CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Structural effects of nanotubes, nanowires, and nanoporous Ti/TiO₂ electrodes on photoelectrocatalytic oxidation of 4,4-oxydianiline. **Separation Science and Technology**, v. 45, p. 1628-1636, 2010.
- 105 OU, H.-H.; LO, S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 179-191, 2007.

- 106 ZHANG, M.; BANDO, Y.; WADA, K. Sol-gel template preparation of TiO₂ nanotubes and nanorods. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 167-170, 2001.
- 107 BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807-2824, 2006.
- 108 MACAK, J. M. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1/2, p. 3-18, 2007.
- 109 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**, v. 90, n. 14, p. 2011-2075, 2006.
- 110 ZWILLING, V.; DARQUE-CERETTI, E.; BOUTRY-FORVEILLE, A.; DAVID, D.; PERRIN, M. Y.; AUCOUTURIER, M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 27, p. 629-637, 1999.
- 111 NAH, Y.-C.; PARAMASIVAM, I.; SCHMUKI, P. Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Chemphyschem**, v. 11, n. 13, p. 2698-2713, 2010.
- 112 GHICOV, A.; SCHMIDT, B.; KUNZE, J.; SCHMUKI, P. Photoresponse in the visible range from Cr doped TiO₂ nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 433, n. 4/6, p. 323-326, 2007.
- 113 XU, Z.; YU, J. Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays. **Nanoscale**, v. 3, n. 8, p. 3138-3144, 2011.
- 114 GONG, J.; PU, W.; YANG, C.; ZHANG, J. Novel one-step preparation of tungsten loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity for pollutant degradation and hydrogen production. **Catalysis Communications**, v. 36, p. 89-93, 2013.
- 115 LI, Y.; XIANG, Y.; PENG, S.; WANG, X.; ZHOU, L. Modification of Zr-doped titania nanotube arrays by urea pyrolysis for enhanced visible-light photoelectrochemical H₂ generation. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 794-800, 2013.
- 116 LU, N.; ZHAO, H.; LI, J.; QUAN, X.; CHEN, S. Characterization of boron-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 3, p. 668-673, 2008.
- 117 GHICOV, A.; MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; KUNZE, J.; HAEUBLEIN, V.; FREY, L.; SCHMUKI, P. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes. **Nano Letters**, v. 6, p. 1080-1082, 2006.

118 PARAMASIVAM, I.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 1, p. 71-75, 2008.

119 SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3001-3008, 2004.

120 BESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 569-580, 2004.

121 WANG, N.; LI, X.; WANG, Y.; HOU, Y.; ZOU, X.; CHEN, G. Synthesis of ZnO/TiO₂ nanotube composite film by a two-step route. **Materials Letters**, v. 62, p. 3691-3693, 2008.

122 SERPONE, N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 24287-24293, 2006.

123 ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D.W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5089-5121, 2009.

124 ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, v. 293, p. 269-271, 2001.

125 LIN, Z.; ORLOV, A.; LAMBERT, R. M.; PAYNE, M. C. New insights into the origin of visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase TiO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 44, p. 20948-20952, 2005.

126 LIU, H.; LIU, G.; SHI, X. N/Zr-codoped TiO₂ nanotube arrays: fabrication, characterization, and enhanced photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, p. 35-40, 2010.

127 SU, Y.; ZHANG, X.; HAN, S.; CHEN, X.; LEI, L. F-B-codoping of anodized TiO₂ nanotubes using chemical vapor deposition. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 9, p. 2291-2298, 2007.

128 HUANG, L. H.; SUN, C.; LIU, Y. L. Pt/N-codoped TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 17, p. 7029-7035, 2007.

129 SU, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; HAN, S.; LEI, L. Preparation of high efficient photoelectrode of N-F-codoped TiO₂ nanotubes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 194, n. 2/3, p. 152-160, 2008.

- 130 CHENG, X.; PAN, G.; YU, X.; ZHENG, T. Preparation of CdS NCs decorated TiO₂ nano-tubes arrays photoelectrode and its enhanced photoelectrocatalytic performance and mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 535-541, 2013.
- 131 CHEN, Q.; LIU, H.; XIN, Y.; CHENG, X. Coupling immobilized TiO₂ nanobelts and Au nanoparticles for enhanced photocatalytic and photoelectrocatalytic activity and mechanism insights. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 145-154, 2014.
- 132 CHENG, X.; LIU, H.; CHEN, Q.; LI, J.; WANG, P. Preparation and characterization of palladium nano-crystallite decorated TiO₂ nano-tubes photoelectrode and its enhanced photocatalytic efficiency for degradation of diclofenac. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254/255, p. 141-148, 2013.
- 133 WANG, X.; ZHAO, H.; QUAN, X.; ZHAO, Y.; CHEN, S. Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for *p*-nitrophenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 547-552, 2009.
- 134 QIN, G.; WU, Q.; SUN, Z.; WANG, Y.; LUO, J.; XUE, S. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of phenols with bifunctionalized dye-sensitized TiO₂ film. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199/200, p. 226-232, 2012.
- 135 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**, v. 136, p. 310-317, 2014.
- 136 YANG, K.; PU, W.; TAN, Y.; ZHANG, M.; YANG, C.; ZHANG, J. Enhanced photoelectrocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanotubes modified with polyaniline. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 777-784, 2014.
- 137 CHEN, L.-C.; HO, Y.-C.; GUO, W.-S.; HUANG, C.-M.; PAN, T.-C. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 15, p. 3884-3891, 2009.
- 138 LU, N.; CHEN, S.; WANG, H.; QUAN, X.; ZHAO, H. Synthesis of molecular imprinted polymer modified TiO₂ nanotube array electrode and their photoelectrocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2852-2858, 2008.
- 139 GROZDANOV, I.; RISTOV, M.; SINADINOVSKI, G.; MITRESKI, M. Fabrication of amorphous Sb₂S₃ films by chemical deposition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 175, n. 1, p. 77-83, 1994.
- 140 CARDOSO, J. C.; GRIMES, C. A.; FENG, X.; ZHANG, X.; KOMARNENI, S.; ZANONI, M. V. B.; BAO, N. Fabrication of coaxial TiO₂/Sb₂S₃ nanowire hybrids for efficient nanostructured organic-inorganic thin film photovoltaics. **Chemical Communications**, v. 48, n. 22, p. 2818-2820, 2012.

- 141 MESSINA, S.; NAIR, M. T. S.; NAIR, P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 2503-2507, 2009.
- 142 SUN, M.; CHEN, G.; ZHANG, Y.; WEI, Q.; MA, Z.; DU, B. Efficient degradation of azo dyes over $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction under visible light irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 2897-2903, 2012.
- 143 LI, K.-Q.; HUANG, F.-Q.; LIN, X.-P. Pristine narrow-bandgap Sb_2S_3 as a high-efficiency visible-light responsive photocatalyst. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 10, p. 834-837, 2008.
- 144 NAIR, P. K.; NAIR, M. T. S.; GARCIA, V. M.; ARENAS, O. L.; PENA, Y.; CASTILLO, A.; AYALA, I. T.; GOMEZDAZA, O.; SANCHEZ, A.; CAMPOS, J.; HU, H.; SUAREZ, R.; RINCON, M. E. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 52, p. 313-344, 1998.
- 145 DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Trends in non-metal doping of anatase TiO_2 : B, C, N and F. **Catalysis Today**, v. 206, p. 12-18, 2013.
- 146 SU, Y.; HAN, S.; ZHANG, X.; CHEN, X.; LEI, L. Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO_2 nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 2/3, p. 239-246, 2008.
- 147 LU, N.; QUAN, X.; LI, J.; CHEN, S.; YU, H.; CHEN, G. Fabrication of boron-doped TiO_2 nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11836-11842, 2007.
- 148 LI, J.; LU, N.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHAO, H. Facile method for fabricating boron-doped TiO_2 nanotube array with enhanced photoelectrocatalytic properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 11, p. 3804-3808, 2008.
- 149 SUBRAMANIAN, A.; WANG, H.-W. Effects of boron doping in TiO_2 nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6479-6484, 2012.
- 150 PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1350-1355, 2009.
- 151 TESLA, N. **Apparatus for producing ozone**. US568177A, 17 June 1896, 22 Sept. 1896.
- 152 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**, v. 6, n. 4, p. 264-273, 2005.
- 153 ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters: a review. **Environmental Technology**, v. 22, p. 409-427, 2001.

- 154 SÁNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, n. 1, p. 59-65, 1998.
- 155 NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1/2, p. 27-42, 2010.
- 156 NAWROCKI, J. Catalytic ozonation in water: controversies and questions. Discussion paper. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142/143, p. 465-471, 2013.
- 157 MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209-219, 2015.
- 158 RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Degradation of pesticide by photocatalytic ozonation process and study of synergistic effect by comparison with photocatalysis and UV/ozonation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 12, n. 2, p. 208-214, 2009.
- 159 OYAMA, T.; OTSU, T.; HIDANO, Y.; KOIKE, T.; SERPONE, N.; HIDAKA, H. Enhanced remediation of simulated wastewaters contaminated with 2-chlorophenol and other aquatic pollutants by TiO₂-photoassisted ozonation in a sunlight-driven pilot-plant scale photoreactor. **Solar Energy**, v. 85, n. 5, p. 938-944, 2011.
- 160 BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; SILVA, B. F. da; ZANONI, M. V. B. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: a novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 161-168, 2016.
- 161 NARITA, M.; MURAKAMI, K.; KAUFFMANN, J.-M. Determination of dye precursors in hair coloring products by liquid chromatography with electrochemical detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 588, p. 316-320, 2007.
- 162 LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LI PUMA, G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 235-241, 2010.
- 163 TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P. E.; LEVY, F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 4, p. 2042-2047, 1994.
- 164 SUN, M.; LI, D.; LI, W.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; HE, Y.; FU, X. New photocatalyst, Sb₂S₃, for degradation of methyl orange under visible-light irradiation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18076-18081, 2008.
- 165 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi B**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

166 TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, v. 5, n. 8, p. 721-729, 1970.

167 LOPEZ, R.; GOMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 1-7, 2012.

168 MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326-1337, 2007.

169 ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 55-63, 2003.

170 DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 238, p. 41-52, 2012.

171 PARSONS, S. A.; WILLIAMS, M. Introduction. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. p. 1-6.

172 OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991.

173 ZALESKA, A.; SOBCZAK, J. W.; GRABOWSKA, E.; HUPKA, J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 1/2, p. 92-100, 2008.

174 GOPAL, N. O.; LO, H.-H.; KE, S.-C. Chemical state and environment of boron dopant in B,N-codoped anatase TiO₂ nanoparticles: an avenue for probing diamagnetic dopants in TiO₂ by electron paramagnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 9, p. 2760-2761, 2008.

175 LIU, G.; YANG, H. G.; WANG, X.; CHENG, L.; LU, H.; WANG, L.; LU, G. Q.; CHENG, H.-M. Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO₂ sheets with dominant {001} facets. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 21784-21788, 2009.

176 DENG, L.; CHEN, Y.; YAO, M.; WANG, S.; ZHU, B.; HUANG, W.; ZHANG, S. Synthesis, characterization of B-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 535-541, 2010.

177 STREET, R. A.; KRAKARIS, A.; COWAN, S. R. Recombination through different types of localized states in organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 21, p. 4608-4619, 2012.

- 178 MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.
- 179 ZHANG, Y.; XIONG, X.; HAN, Y.; ZHANG, X.; SHEN, F.; DENG, S.; XIAO, H.; YANG, X.; YANG, G.; PENG, H. Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: an overview. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 145-154, 2012.
- 180 WANG, S.; SHIRAISHI, F.; NAKANO, K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, n. 2, p. 261-271, 2002.
- 181 TOMOVA, D.; ILIEV, V.; RAKOVSKY, S.; ANACHKOV, M.; ELIYAS, A.; PUMA, G. L. Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of ozone under irradiation with UV and visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 231, n. 1, p. 1-8, 2012.
- 182 ZSILÁK, Z.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; FÓNAGY, O.; HORVÁTH, O.; HORVÁTH, K.; HAJÓS, P. Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation. **Catalysis Today**, v. 230, p. 55-60, 2014.
- 183 LIAO, G.; ZHU, D.; LI, L.; LAN, B. Enhanced photocatalytic ozonation of organics by g-C₃N₄ under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 531-535, 2014.
- 184 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**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.
- 185 MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: kinetic and cost-effectiveness study. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 184-190, 2014.
- 186 NOHYNEK, G. J.; FAUTZ, R.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Toxicity and human health risk of hair dyes. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, n. 4, p. 517-543, 2004.
- 187 SPENGLER, J.; BRACHER, M. Toxicological tests and health risk assessment of oxidative hair dye mixtures. **Cosmetics and Toiletries**, v. 105, n. 2, p. 67-76, 1990.
- 188 WATANABE, T.; HIRAYAMA, T.; FUKUI, S. The mutagenic modulating effect of *p*-phenylenediamine on the oxidation of *o*- or *m*-phenylenediamine with hydrogen peroxide in the Salmonella test. **Mutation Research Letters**, v. 245, n. 1, p. 15-22, 1990.
- 189 NOHYNEK, G. J.; ANTIGNAC, E.; RE, T.; TOUTAIN, H. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 243, p. 239-259, 2010.

190 HUDARI, F. F.; ALMEIDA, L. C. de; SILVA, B. F. da; ZANONI, M. V. B. Voltammetric sensor for simultaneous determination of *p*-phenylenediamine and resorcinol in permanent hair dyeing and tap water by composite carbon nanotubes/chitosan modified electrode. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 261-268, 2014.