

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 17/02/2018.

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.

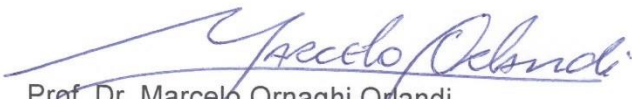
BANCA EXAMINADORA



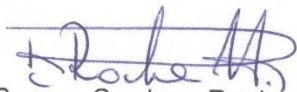
Profª Drª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



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.; Zanoni, 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.; Zanoni, 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.; 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.

7. Pereira, E. R. C. V.; **Bessegato, G. G.**; Yamanaka, H.; Zanoni, 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.; 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, 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.; Zanoni, 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 Zanoni, Maria Valnice. Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. 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. 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.; Zaroni, 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.**; Zaroni, 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.; Zaroni, 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.; Zaroni, 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.; Zaroni, 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.**; Zaroni, 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+fotocatalise. 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 ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) 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 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{HF } 0,3\%$ 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, fotocatálise 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 absorvância 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>	<i>130</i>
5.5.2	<i>Análise cromatográfica de “compostos alvo” do efluente de tintura de cabelo</i>	<i>131</i>
5.5.3	<i>Degradação do efluente de tintura de cabelo.....</i>	<i>136</i>
5.5.4	<i>Cálculo do consumo energético.....</i>	<i>141</i>
5.5.5	<i>Considerações sobre o tratamento oxidativo do efluente de tintura de cabelo.....</i>	<i>143</i>
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

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. TiO_2 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 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 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 ASAH, 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.