



**UNESP - Universidade Estadual Paulista**  
**Instituto de Química - Araraquara**  
**Departamento de Química Analítica**



**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
ELETRODOS BICOMPONENTES DE  $W/WO_3/TiO_2$  NA  
OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA E  
FOTOCATALÍTICA DE CORANTE DE CABELO**

**Luciano Evangelista Fraga**

**Araraquara**  
**2012**

**Luciano Evangelista Fraga**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
ELETRODOS BICOMPONENTES DE W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> NA  
OXIDAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA E  
FOTOCATALÍTICA DE CORANTE DE CABELO**

Tese apresentada ao instituto de  
Química, Universidade Estadual  
Paulista, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de doutor em  
Química

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Valnice Boldrin

**Araraquara  
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA

F811p	<p>Fraga, Luciano Evangelista Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> na oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica de corantes de cabelo / Luciano Evangelista Fraga. – Araraquara : [s.n], 2012 157 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Maria Valnice Boldrin</p> <p>1. Eletroanalítica. 2. Fotoeletrocatalise. 3. W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. 4. Corantes de cabelo. I. Título.</p>
-------	--

LUCIANO EVANGELISTA FRAGA

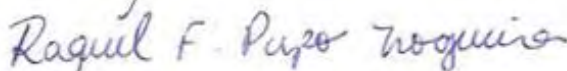
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 25 de maio de 2012.

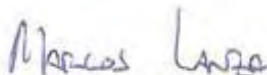
BANCA EXAMINADORA



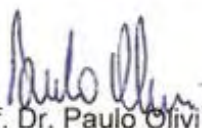
Profª Drª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza  
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Paulo Olivi  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto



Profª Drª Claudia Longo  
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas

## DEDICATÓRIA

Mas uma etapa é concluída em minha vida,  
e esta conquista dedico aos meus pais  
José Fraga e Maria de Lourdes  
pelo amor incondicional  
na minha vida.

*"Queria ter aceitado  
as pessoas como elas são  
cada um sabe a alegria  
e a dor que traz no coração"....  
(Sérgio Britto)*

*"Sei que o meu trabalho é uma gota no oceano,  
mas sem ele, o oceano seria menor".  
(Madre tereza de Cálcuta)*

*"A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original."  
[Albert Einstein]*

## **AGRADECIMENTOS**

Em princípio agradeço a Deus, por iluminar a minha vida, guiando-me nos diversos caminhos da vida e dando-me suporte espiritual para enfrentar os obstáculos presentes no dia-a-dia.

Aos responsáveis pela minha existência, meus pais José Fraga e Maria de Lourdes pelo amor, incentivo, dedicação e, por terem me transmitido valores como honestidade ao decorrer da vida. Amo vocês.

Agradeço aos meus irmãos, Luciana, Lucivânia, Jusilene, Jusivaldo, Jucileide, Civaldo, Jivaneide, Irinaldo, Cirnaldo, Genivalda, Zenilze e familiares pelo apoio, compreensão, dedicação e credibilidade. Cada um de vocês sabe o quanto são importantes em minha vida. Adoro vocês.

Aos meus sobrinhos Felipe, Micaela, Sinicley, Gabriela, Gabriel, Breno, Mylena, Mariana, Matheus, Leandro, Victor, João Victor, Rayssa, Julia, Victória, Arthur e Lourdes Eduarda por proporcionarem momentos de grandes felicidades em minha vida com muito respeito, carinho e amor.

A professora Dr<sup>a</sup> Maria Valnice Boldrin, pela orientação desse trabalho. Obrigado pelo enriquecimento proporcionado à minha vida acadêmica, por ter confiado em mim, e acima de tudo pela amizade construída ao longo desses 5 anos.

Aos professores Nelson Ramos Stradiotto, Hideko Yamanaka e Maria Del Pilar Taboada Sotomayor pela convivência e contribuições durante as discussões nas reuniões de grupo.

Aos professores Dr<sup>o</sup> Marcelo Ornaghi Orlandi e Dr<sup>a</sup> Maria Ap. Zaghete Bertochi pelas contribuições dadas no processo do exame de qualificação de doutorado.

Ao professor Dr<sup>o</sup> Marc A. Anderson pela ter me acolhido com muito carinho, junto à professora Dr<sup>a</sup> Isabel Tejedor, durante o doutorado sanduíche em seu laboratório na University of Madison, Wisconsin nos Estados Unidos. Sou muito grato pelos seus ensinamentos, conselhos e compreensão. Também agradeço a Dr<sup>a</sup> Marisol, Dr<sup>o</sup> Miguel, David e Adrian pela amizade, preocupação e dedicação durante minha estada nos Estados Unidos.

Aos integrantes do grupo de eletroanalítica pelas discussões, convivência e pelos bons momentos proporcionados em nossos cafezinhos, em especial: Thaís, Luciana, Thiago, Michelle, Tuane, Ademar, Paim, Josiel, Carol Uliana, Gustavo, Antônio e Jeferson. A saudade já se manifesta.

Aos amigos que se apresentaram em minha vida durante minha estada em Araraquara. Obrigado a vocês Harry, Juliana, Naira, Glauco, Dani, Jefferson (Ticão), Fabiana e Wanderson, pelos momentos de felicidade, tristeza, conquistas e derrotas que compartilhamos, e principalmente pela paciência que tiveram comigo. Sei que posso contar com vocês mesmo estando de longe. A saudade que levarei é a prova de que vivemos grandes momentos juntos.

Aos amigos conquistados durante o doutorado, pela atenção, respeito, conselhos e companheirismo e pelos bons momentos de distração que compartilhamos, em especial: Regina, André, Márcio, Paulo Brasil, Clara, Danilo, Talita, Silvana, Maurício, Josi, Ademir, Carol Rabal, Vinicius, Elaine, Higor, Carol Rocha, Débora (titia), Stephane, Michele, Néia, Renato, Šarka, Zdenka, Leila, Blosson, Claudia, Vorpa, Márcio, Danilo e Rosita.

Aos integrantes da república IQ-Zoeira: Magno, João Batista, Emerson, Juliano, Talal, Jorge Raposo e João pelas conversas, jantares com a galera e pelo respeito durante a convivência.

Aos meus amigos de Sergipe que mesmo de longe se fizeram sempre presentes em minha vida, em especial agradeço a “Galera Cepo de Ouro” pelos momentos de descontração durante minhas visitas à minha querida cidade Salgado. Valeu galera.

A Lara pelo incentivo, confiança, dedicação, e principalmente por tê-la como uma grande amiga, estando presente em muitos momentos importantes da minha vida. Agradeço a Deus por ter apresentado você em minha vida e por fazer parte do meu ciclo de amizades.

Aos funcionários da Seção Técnica de Pós-Graduação e da Biblioteca pela disposição em auxiliar nas partes administrativas ao decorrer desses anos.

A todos os funcionários do Instituto de Química, que de alguma forma deram condições para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto de Química da UNESP pela disponibilidade da infra-estrutura durante esses anos.

À FAPESP e Capes pela bolsa de doutorado concedida e ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduíche.

Enfim, agradeço a todos que direto ou indiretamente estiveram presentes em mais uma conquista em minha vida e, sinto-me honrado em compartilhar essa alegria com todos vocês. Obrigado.....

## ***CURICULUM VITAE***

### **Dados Pessoais**

**Nome:** Luciano Evangelista Fraga

**Filiação:** José Fraga Evangelista e Maria de Lourdes da Cruz

**Naturalidade:** Aracaju/SE

**Nacionalidade:** Brasileiro

**Endereço residencial:** Avenida Pedro Aranha do Amaral, 735. Cond. Dom Pedro, 42. São José – Araraquara. CEP: 14800-490, SP-Brasil.

**Endereço eletrônico:** e-mail para contato : lucianofraga2004@yahoo.com.br

### **Formação Acadêmica/Titulação:**

**2008-2012:** Doutorado em Química Analítica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil.

**2011-2011:** Aperfeiçoamento em Materials Science. University of Wisconsin-Madison EUA, WI, Estados Unidos.

**2006-2008:** Mestrado em Química. Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil.

**2002-2005:** Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil.

### **Artigos completos publicados em periódicos:**

FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B. Nanoporous of  $W/WO_3$  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.

CERQUEIRA, S. C. A.; ROMÃO, L. P. C.; LUCAS, S. C. O.; FRAGA, L. E.; SIMÕES, M. L.; HAMMER, P.; LEAD, J. R.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S. Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and humin. **Fuel** (Guildford), v.91, p.141-146, 2011.

FRAGA, L. E.; BEATRIZ, M. L. P. M. A.; ANDERSON, M. A.; ROMÃO, L. P. C.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of the photoelectrochemical method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface area. **Electrochimica Acta**, v.54, p.2069-2076, 2009.

FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO<sub>2</sub>. **Eclética Química**, v.34, p.27-36, 2009.

#### **Capítulos de livros publicados:**

FRAGA, L. E.; ANDERSON, M. A.; SENE, J.; ZANONI, M. V. B. Active Chlorine and Chlorine Radicals Generation by Photoelectrochemical Oxidation of Chloride and its Greater Efficiency in Organic Compounds Abatement In: Chlorine: Properties, Applications and Health Effects ed.Nova Iorque : **Nova Science Publishers**, p. 225-238, 2011.

FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B. ELETRODO DE FILMES FINOS DE WWO<sub>3</sub> APLICADO NA OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO CORANTE VERMELHO BÁSICO 51 USADO NA TINTURA DE CABELO In: Avances de la Electroquímica en Iberoamérica, Portugal e España ed.Alcalá de Henares : **Servicio de Publicaciones de Alcalá**, v. 01, p. 353-360, 2011.

PASCHOAL, F. M. M.; FRAGA, L. E.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. FOTOCÁTODOS DE p-Cu/Cu<sub>2</sub>O APLICADOS NA REDUÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE NITRATO EM ÁGUAS NATURAIS In: Avances de la Electroquímica en Iberoamérica, Portugal e España ed.Alcalá de Henares : **Servicio de Publicaciones de Alcalá**, v. 01, p. 391-396, 2011.

## RESUMO

Nos anos mais recentes, o uso indiscriminado de corantes para tintura de cabelo tem despertado grande atenção em virtude de alguns aspectos toxicológicos e mutagênicos. Os efluentes provenientes de salões de beleza e esgotos domésticos quando não convenientemente tratados podem atingir estações de tratamento de água e mananciais, levantando preocupações com a saúde humana e proteção ambiental. O presente trabalho explora novos materiais a serem utilizados em tratamentos de efluentes contaminados por corantes de cabelo por técnicas fotocatalítica e fotoeletrocatalítica. Dentro deste contexto, investigou-se a síntese do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> através do método sol-gel, e dos eletrodos de W/WO<sub>3</sub> e W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, utilizando-se métodos eletroquímicos, visando ampliar a faixa de utilização destes eletrodos para a fotoexcitação na região do visível. Estes eletrodos foram caracterizados e aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos corantes básicos de cabelo vermelho básico 51(VB51), marrom básico 16(MB16) e azul básico 99(AB99) presentes em formulações comerciais de tintura temporária e semi permanente. Para isto testou-se os processos sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível visando melhorar a eficiência destes processos e aproveitamento da luz solar. Utilizando-se concentração de 3,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> pH= 2,0 sob densidade de corrente [ I ]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup> observa-se 100% de descoloração e 88% de remoção de COT para tratamento por oxidação fotoeletrocatalítica do corante VB51, sob radiação visível. No fotoanodo de W/WO<sub>3</sub> observou-se 100% de remoção da cor e 83% de remoção de COT. O método foi testado para os corantes de cabelo MB16 e AB99 e, observou-se 100% de descoloração com 55% e 43% de remoção de COT para o fotoanodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e, 100% e 75% de descoloração com 49% e 34% de remoção de COT para os corantes MB16 e AB99, respectivamente. A eficiência dos materiais foi comparada sob irradiação ultravioleta e observou-se 100% de descoloração para o fotoanodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (corantes VB51, MB16 e AB99) levando a 94%, 67% e 49% de remoção de COT, respectivamente. Nos fotoanodos de W/WO<sub>3</sub>, obteve-se 100% de descoloração para os corantes VB51 e MB16 com 64% e 49% de remoção de COT e 80% de descoloração para o AB99 com 34% de remoção de COT. No fotoanodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, observou-se 80%, 95% e 70% de descoloração com 35%, 28% e 24% de remoção de COT para os corantes VB51, MB16 e AB99, respectivamente. Finalmente aplicou-se no tratamento do resíduo líquido gerado a partir do processo simulado de tintura de cabelo em salão de beleza e, utilizando-se eletrodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, alcançou-se 50% de descoloração com 17% de remoção de COT após 240 minutos de tratamento. Estes resultados sugerem que o processo fotoeletrocatalítico usando fotoanodos bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> poderia ser um processo alternativo eficiente para a oxidação de corantes básicos de cabelo presentes em formulações comerciais de tintura temporária e semi permanente.

## ABSTRACT

In recent years, the indiscriminate use of dyes for hair dye has attracted great attention due to some toxicological and mutagenic aspects. As a result the effluent from beauty salons and domestic sewages when not properly treated can reach water treatment plants and water sources, raising concerns about human health and environmental protection. This work explores new materials to be used in the treatment of effluents contaminated with dyes hair for photocatalytic and photoelectrocatalytic techniques. Within this context, we investigated the synthesis of the Ti/TiO<sub>2</sub> electrode through the sol-gel method, and the W/WO<sub>3</sub> and W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> electrodes, using electrochemical methods in order to extend the range of use of these electrodes for photoexcitation in the visible region. These electrodes were characterized and applied in the photoelectrocatalytic and photocatalytic oxidation of basic hair dyes Basic Red 51(VB51), Basic Brown 16(MB16) and Basic Blue 99(AB99) present in commercial formulations of temporary and semipermanent dyeing. For this purpose, the processes were tested under irradiation in ultraviolet and visible regions, aiming to improve their efficiency to use on sunlight. Using  $3.33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> dye solution in 0.10 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH = 2.0 under current density [I] = 1.25 mA cm<sup>-2</sup> shows 100% bleaching and 88% TOC removal for treatment by photoelectrocatalytic oxidation of the VB51 dye under visible irradiation. In W/WO<sub>3</sub> photoanode showed 100% color removal and 83% TOC removal. The method was also tested for hair MB16 and AB99 dye, exhibiting 100% of discoloration with 55.37% and 43.11% TOC removal for W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photoanode, and 100% and 75% of discoloration with 49% and 34% TOC removal for AB99 and MB16 dyes, respectively. The materials efficiency was also evaluated under UV irradiation and 100% of discoloration was obtained for the W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photoanode (VB51, MB16 and AB99 dyes) was achieved 94%, 67% and 49% of TOC removal, respectively. In W/WO<sub>3</sub> photoanodes, it was obtained 100% of discoloration for VB51 and MB16 dye with 64% and 49% TOC removal and 80% of discoloration and 34% TOC removal for AB99 dye. In Ti/TiO<sub>2</sub> photoanode, there was 80%, 95% and 70% of discoloration with 35%, 28% and 24% TOC removal for VB51, MB16 and AB99 dyes, respectively. Finally it was applied in the treatment of liquid waste generated from the simulated process of hair dye at a beauty salon, and using W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> electrode was achieved 50% of discoloration and 17% TOC removal after 240 minutes of treatment. These results suggest that photoelectrocatalytic process using W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> bicomponent photoanode may be an efficient alternative process for the oxidation hair base dyes present in commercial formulations of temporary and semipermanent dyeing.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura do cabelo. ....27
- Figura 3.** Estruturas dos corantes de cabelo vermelho básico 51 (A), marrom básico 16 (B) e azul básico 99 (C). ....32
- Figura 4.** Fluxograma dos principais processos oxidativos avançados. ....34
- Figura 5.** Esquema fotocatalítico representativo do modelo de bandas para o semicondutor  $\text{TiO}_2$ . BV: banda de valência e BC: banda de condução. ....35
- Figura 6.** Representação esquemática do sistema fotoeletrocatalítico usando um semicondutor tipo n, sob irradiação UV ( $\lambda < 380$  nm). Potenciostato (A), eletrodo de trabalho (B): fotoanodo e contra eletrodo (C). ....38
- Figura 7.** Diagrama de energia do fotoanodo/semicondutor bicomponente de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fotoativado na região do ultravioleta. ....40
- Figura 8.** Esquema da cela fotoeletroquímica: (1)- janela de quartzo, (2)- tampa da cela, (3)- contra-eletrodo, (4)- eletrodo de trabalho e borbulhador de ar comprimido (5). ....47
- Figura 9.** Microscopias eletrônicas de varredura do eletrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  preparada pelo método sol-gel. ....50
- Figura 10.** Fichas cristalográficas do Ti (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1271) e rutilo (ficha 00-021-1276), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File). ....51
- Figura 11.** Difração de Raios x do semicondutor calcinado a  $450^\circ\text{C}$  por 3h preparado pelo método sol-gel na forma de material nanoporoso. As siglas utilizadas definem as fases encontradas, Ti (Titânio substrato), A (anatase), R (rutilo). ....52
- Figura 12.** Microscopias eletrônicas de varredura do eletrodo de  $\text{W}/\text{WO}_3$  na forma nanoporosa, preparada pelo método de anodização. (A)- placa de W, (B)- filme de  $\text{WO}_3$  na forma nanoporosa e (C)- imagem com magnificação de (B). ....53
- Figura 13.** Imagens de EDX do eletrodo nanoporoso de  $\text{W}/\text{WO}_3$  obtido pela anodização da placa de W em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  NaF a 60V por 2h, calcinado a  $450^\circ\text{C}$  (30 min). ....54
- Figura 14.** Microscopia de Força Atômica do eletrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , preparado pelo método sol-gel. Área de scan  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$  (bidimensional e tridimensional). ....55

- Figura 15.** Fichas cristalográficas do W (ficha 01-089-4900) e do  $\text{WO}_3$  na forma monoclinica (ficha 01-071-03005), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File).....56
- Figura 16.** Difração de Raios x do eletrodo de  $\text{W}/\text{WO}_3$  calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por minutos, preparado pelo método de anodização em meio a fluoreto  $0,15\text{ mol L}^{-1}$  na forma de material nanoporoso.....57
- Figura 17.** Microscopias eletrônicas de varredura do eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . (A)- placa de W, (B)- eletrodo de  $\text{WO}_3$  e (C)- eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .....58
- Figura 18.** Imagens de EDX do eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  obtido pela anodização da placa de W em  $0,15\text{ mol L}^{-1}$  NaF a  $60\text{V}$  por  $2\text{h}$  seguida da eletrodeposição de  $\text{TiO}_2$ , calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $30\text{ min}$ ).....59
- Figura 19.** Difração de Raios x do eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  preparado pelo método de anodização em meio a fluoreto  $0,15\text{ mol L}^{-1}$  seguida a eletrodeposição, calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por  $30\text{ minutos}$ .....60
- Figura 20.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo nanoporoso de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , sem irradiação (curva a) e com irradiação de lâmpada de xenônio  $150\text{ W}$  na região do UV ( $280\text{-}400\text{ nm}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,10\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5,35$  e  $v = 0,01\text{ V s}^{-1}$ .....61
- Figura 21.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo de  $\text{W}/\text{WO}_3$ , sem irradiação (curva a) e com irradiação de lâmpada de xenônio  $150\text{ W}$  na região do UV ( $280\text{-}400\text{ nm}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,10\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5,35$  e  $v = 0,01\text{ V s}^{-1}$ .....62
- Figura 22.** Representação esquemática do diagrama de uma reação fotoeletrocatalítica RED: substrato redutor; OX: substrato oxidante.....63
- Figura 23.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , sem irradiação (curva A) e com irradiação (B) de lâmpada de xenônio  $150\text{ W}$  na região do UV ( $280\text{-}400\text{ nm}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,10\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5,35$  e  $v = 0,01\text{ V s}^{-1}$ .....64
- Figura 24.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para os eletrodos de  $\text{W}/\text{WO}_3$  (I) e bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (II), sem irradiação (curva a) e com irradiação (curva b) na região do visível ( $420\text{-}630\text{ nm}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,10\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5,35$  e  $v = 0,01\text{ V s}^{-1}$ .....65
- Figura 25.** Diagrama de energia do filme bicomponente de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  sob irradiação na região do visível.....66

- Figura 26.** Influência da adição do corante VB51 nas curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  em  $Na_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2 vs Ag/ AgCl (KCl saturado). Velocidade de varredura =  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , na ausência (a) e presença de irradiação visível (420-630 nm) para: (b) sem corante, (c)  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (d)  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (e)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (f)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . .....67
- Figura 27.** Comportamento da fotocorrente ( $I_{ph}$ ) em função da concentração do corante de cabelo básico vermelho 51. Valores de  $I_{ph}$  extraídos no valor de potencial 1,2 V vs eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado),  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . 68
- Figura 28.** Espectro de UV-Vis obtido para  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 em meio a  $0,10 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$  em pH 2,0.....69
- Figura 29.** Espectros de absorção na região UV-Vis correspondente a oxidação fotoeletrocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante de cabelo vermelho básico 51 em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e pH=2,0(A); pH= 4,0(B); pH= 6,0(C); pH= 8,0(D) e pH= 10,0(E); nos tempos de 0, 2, 5, 10, 30, 60 e 120 min. Densidade de corrente  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , sob irradiação visível (420-630 nm). .....70
- Figura 30.** Porcentagem de descoloração ( $\lambda_{max} = 524 \text{ nm}$ ) do corante de cabelo vermelho básico 51 em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , utilizando eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação de lâmpada de xenônio de 150 W na região do visível (420-630 nm). .....71
- Figura 31.** Espectro de absorção UV-Vis para o hipoclorito de sódio  $4,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . .....73
- Figura 32.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis na fotoeletrocatalise do corante de cabelo vermelho básico 51  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ) para (A) –  $[I] = 3,75 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (B) -  $[I] = 2,50 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (C) -  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (D) -  $[I] = 0,75 \text{ mA cm}^{-2}$  e (E) -  $[I] = 0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ; nos tempos de 0, 2, 5, 10, 30, 60 e 120 min, em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0; sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 5 \text{ min}$ ,  $t_4 = 10 \text{ min}$ ,  $t_5 = 30 \text{ min}$ ,  $t_6 = 60 \text{ min}$  e  $t_7 = 120 \text{ min}$ . .....74
- Figura 33.** Porcentagem de descoloração ( $\lambda_{max} = 524 \text{ nm}$ ) do corante de cabelo vermelho básico 51 em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e pH= 2,0, utilizando eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do visível (420-630 nm). (a)- 0,25; (b)- 0,75; (c)- 1,25; (d)- 2,50; (e)-  $3,75 \text{ mA cm}^{-2}$ . .....75

- Figura 34.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo vermelho básico  $51$   $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (A) e fotocatalítico (B) utilizando o eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 5 \text{ min}$ ,  $t_4 = 10 \text{ min}$ ,  $t_5 = 30 \text{ min}$ ,  $t_6 = 60 \text{ min}$  e  $t_7 = 120 \text{ min}$ . .....77
- Figura 35.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ , do vermelho básico 51, através da fotoeletrocatalise (A) e fotocatalise (B) utilizando o eletrodo de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do visível (420-630 nm), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . .....78
- Figura 36.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo vermelho básico  $51$   $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando o fotoanodo/semicondutor de  $\text{W}/\text{WO}_3$  (B), sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 5 \text{ min}$ ,  $t_4 = 10 \text{ min}$ ,  $t_5 = 30 \text{ min}$ ,  $t_6 = 60 \text{ min}$  e  $t_7 = 120 \text{ min}$ . .....79
- Figura 37.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ , do vermelho básico 51, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II) nos tempos de 0, 2, 5, 10, 30, 60 e 120 min, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , utilizando o eletrodos/semicondutores de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (A) e  $\text{W}/\text{WO}_3$  (B), sob irradiação na região do visível. ....80
- Figura 38.** Cromatograma CLAE/DAD obtido de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 em 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do LI com a adição de 0,8 mL de  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ ) para cada 1L de água deionizada. O pico foi ajustado no seguinte comprimento de onda:  $\lambda = 524 \text{ nm}$ .  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$  .....83
- Figura 39.** Cromatogramas CLAE/DAD obtidos de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  dos corantes azul básico 99, vermelho básico 51 e marrom básico 16 em 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do LI com a adição de 0,8 mL de  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ ) para cada 1L de água deionizada. Os picos foram ajustados nos seguintes comprimentos de onda:  $\lambda = 478 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 524 \text{ nm}$  e  $\lambda = 569 \text{ nm}$ .  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$  .....84
- Figura 40.** Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de VB51 em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em  $\text{pH} 2$ , utilizando-se os eletrodos de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W}/\text{WO}_3$ , sob irradiação visível (420-630 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ . .....85

- Figura 41.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\max}= 524$  nm, do vermelho básico 51, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II) utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[ I ]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .....86
- Figura 42.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\max}= 524$  nm, corante VB51, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ (A),  $W/WO_3$ (B) e  $Ti/TiO_2$ (C), sob irradiação na região do ultravioleta em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[ I ]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .....87
- Figura 43.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalítica (II) de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  de VB51 em  $0,1$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em  $pH$  2 utilizando-se os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ (A),  $W/WO_3$ (B) e  $Ti/TiO_2$ (C), sob irradiação ultravioleta (280-400 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4$  mL  $min^{-1}$ ,  $\lambda_{\max}= 524$  nm. ....92
- Figura 44.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante VB51, em  $\lambda_{\max}= 524$  nm, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ (A) e  $W/WO_3$ (B), sob irradiação nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b) em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[ I ]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .....94
- Figura 45.** Espectro de UV-Vis obtido para  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante marrom básico 16 em meio a  $0,10$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em  $pH$  2,0. ....96
- Figura 46.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo marrom básico 16  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  ( $t_1= 0$  min), em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[ I ]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2= 30$  min,  $t_3= 60$  min,  $t_4= 90$  min,  $t_5= 120$  min,  $t_6= 150$  min e  $t_7= 180$  min. ....97
- Figura 47.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante MB51, em  $\lambda_{\max}= 478$  nm, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do visível em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[ I ]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . ....98
- Figura 48.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante MB16, em  $\lambda_{\max}= 478$  nm, da performance dos eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$  (A) e  $W/WO_3$  (B) através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), sob irradiação na região do visível em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[ I ]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . ....99

- Figura 49.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  de MB16 em  $0,10$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em pH 2, utilizando-se os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , sob irradiação visível. Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4$  mL  $min^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 478$  nm. .... 101
- Figura 50.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{max} = 478$  nm, do corante MB16, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II) utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .... 103
- Figura 51.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{max} = 478$  nm, corante MB16, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ (A),  $W/WO_3$ (B) e  $Ti/TiO_2$ (C), sob irradiação na região do ultravioleta em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .... 104
- Figura 52.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante MB16 em  $0,1$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em pH 2, utilizando-se os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ (A),  $W/WO_3$ (B) e  $Ti/TiO_2$ (C), sob irradiação ultravioleta (280-400 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4$  mL  $min^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 478$  nm. .... 108
- Figura 53.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante MB16, em  $\lambda_{max} = 478$  nm, através da fotoeletrocatalise, utilizando eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ (A) e  $W/WO_3$ (B), sob irradiação nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b) em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .... 109
- Figura 54.** Espectro de UV-Vis obtido para  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante azul básico 99 em meio a  $0,10$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em pH 2,0. .... 111
- Figura 55.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo AB99  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  ( $t_1 = 0$  min), em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 30$  min,  $t_3 = 60$  min,  $t_4 = 90$  min,  $t_5 = 120$  min,  $t_6 = 150$  min e  $t_7 = 180$  min. .... 112
- Figura 56.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante AB99, em  $\lambda_{max} = 569$  nm, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise, utilizando eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do visível em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . .... 113
- Figura 57.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante AB99, em  $\lambda_{max} = 569$  nm, da performance dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  (A) e  $W/WO_3$  (B) através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), sob irradiação na região do visível em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ . 114

- Figura 58.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de AB99 em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  em pH 2, utilizando-se os eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W/WO}_3$ , sob irradiação visível (420-630 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ . ..... 117
- Figura 59.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ , do corante AB99, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise utilizando o eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . ..... 118
- Figura 60.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ , corante AB99, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ (A),  $\text{W/WO}_3$ (B) e  $\text{Ti/TiO}_2$ (C), sob irradiação na região do ultravioleta em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . ..... 119
- Figura 61.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalise (II) de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99 em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  em pH 2, utilizando-se os eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ (A),  $\text{W/WO}_3$ (B) e  $\text{Ti/TiO}_2$ (C), sob irradiação ultravioleta (280-400 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ . ..... 122
- Figura 62.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante AB99, em  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ , através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ (A) e  $\text{W/WO}_3$ (B), sob irradiação nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . ..... 124
- Figura 63.** Espectros de UV-Vis obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  da composta pelos corantes VB51, MB16 e AB99 ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), utilizando eletrodo  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Em  $t_2 = 10$ ,  $t_3 = 30$ ,  $t_4 = 60$ ,  $t_5 = 90$ ,  $t_6 = 120$ ,  $t_7 = 150$  e  $t_8 = 180 \text{ min}$ . ..... 126
- Figura 64.** Porcentagem de descoloração de solução aquosa contendo  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  da mistura dos corantes VB51, MB16 e AB99 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0; tratados por fotoeletrocatalise sobre eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação ultravioleta.  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ . ..... 127
- Figura 65.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica utilizando o eletrodo bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação ultravioleta, da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  da mistura dos corantes AB99 (1), VB51 (2) e MB16 (3) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  em pH 2. Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ . ..... 128

<b>Figura 66.</b> Espectros de UV-Vis obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica da solução de lavagem proveniente da tintura capilar ( $t_1= 0$ min), utilizando eletrodo $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta em $Na_2SO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , $pH= 2,0$ ; $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . $t_2= 10$ min, $t_3= 30$ min, $t_4= 60$ min, $t_5= 120$ min, $t_6= 180$ min e $t_7= 240$ min. ....	129
<b>Figura 67.</b> Porcentagem de descoloração da solução de lavagem proveniente da tintura de cabelo, utilizando eletrodo $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta em $Na_2SO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , $pH= 2,0$ ; $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , $\lambda_{max}= 457 \text{ nm}$ .....	130
<b>Figura 68.</b> Microscopias eletrônicas de varredura da superfície do filme de $WO_3/TiO_2(B)$ formado a partir da eletrodeposição catódica pulsada. (A)-somente $WO_3$ .....	150
<b>Figura 69.</b> Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) do filme $FTO/WO_3/TiO_2$ preparado a partir da eletrodeposição catódica pulsada. ....	150
<b>Figura 70.</b> Espectros UV-Vis do filme de $FTO/WO_3/TiO_2$ . ....	151
<b>Figura 71.</b> Diagrama do plano complexo para o filme de $WO_3/TiO_2$ .....	152
<b>Figura 72.</b> Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para filme de $FTO/WO_3/TiO_2$ , em $Na_2SO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , $pH= 5,35$ e $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .....	153
<b>Figura 73.</b> Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo VB51 $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ( $t_1= 0$ min), em $Na_2SO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , $pH= 2,0$ ; $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através do processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de $FTO/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação visível (420-630 nm). $t_2= 10$ min, $t_3= 30$ min, $t_4= 60$ min, $t_5= 90$ min, $t_6= 120$ min, $t_7= 150$ min e $t_8= 180$ min.....	154
<b>Figura 74.</b> Comparação na porcentagem de descoloração do corante VB51, em $\lambda_{max}= 524 \text{ nm}$ , da performance da irradiação visível (A) e ultravioleta (B), através da fotoeletrocatalise utilizando o fotoanodo de $FTO/WO_3/TiO_2$ , em $Na_2SO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , $pH= 2,0$ ; $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . ....	155
<b>Figura 75.</b> Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de VB51 em $0,1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$ em $pH 2$ , utilizando-se o fotoanodo de $FTO/WO_3/TiO_2$ , sob as irradiações visível e ultravioleta. Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ , $\lambda_{max}= 524 \text{ nm}$ .....	156

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante vermelho básico 51 pelo processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nos valores de pH: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10, sob irradiação na região do visível. ....72
- Tabela 2.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante vermelho básico 51 pelo processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nos valores de densidade de corrente: 3,75; 2,50; 1,25; 0,75 e 0,25 mA cm<sup>-2</sup>, sob irradiação na região do visível. ....76
- Tabela 3.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante vermelho básico 51 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do visível. ....80
- Tabela 4.** Remoção de carbono orgânico total correspondente ao tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico para o corante de cabelo vermelho básico 51, sob irradiação na região do visível, utilizando os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>. ....81
- Tabela 5.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante VB51 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do ultravioleta. ....88
- Tabela 6.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo vermelho básico 51, sob irradiação na região do ultravioleta, nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico dos eletrodos/semicondutores de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>. ....89
- Tabela 7.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo MB16, sob irradiação na região do visível, no processo fotoeletrocatalítico dos eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>. ....100
- Tabela 8.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante MB16 nas performances fotoeletrocatalítica e nos diferentes eletrodos, sob irradiação na região do ultravioleta. ....105
- Tabela 9.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo marrom básico 16, sob irradiação na região do ultravioleta, no processo fotoeletrocatalítico dos eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>. ....106
- Tabela 10.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante AB99 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do visível. ....115

- Tabela 11.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo azul básico 99, sob irradiação na região do visível, nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ . ..... 115
- Tabela 12.** Valores das constantes de velocidades (k) de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do ultravioleta..... 120
- Tabela 13.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo AB99, sob irradiação na região do ultravioleta, no processo fotoeletrocatalítico dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ . ..... 120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\lambda$ = comprimento de onda

Abs= Absorbância

A= Amper

Ag/AgCl= Eletrodo de prata/cloreto de prata

Bc= banda de condução

Bv= banda de valência

*Bandgap*= Banda proibida

CLAE= cromatografia líquida de alta eficiência

DAD= detector de arranjo de diodo

COT= carbono orgânico total

$e^-$ = elétron

E= Potencial

Ebg= Energia do bandgap

ev= elétron-volt

h= horas

$h^+$ = Buraco

$I_{ph}$ = Fotocorrente

K= constante de velocidade

mA= miliamperes

min= minutos

nm= nanômetros

$OH^\bullet$ = Radical hidroxila

tr= tempo de retenção

V= volts

UV= ultravioleta

UV-Vis= ultravioleta-visível

VB51= vermelho básico 51

MB16= marrom básico 16

AB99= azul básico 99

IARC= (*The International Agency for Research on Cancer*) Agência Internacional para a pesquisa do Câncer

DFG= (*Deutsche Forschungsgemeinschaft*) Fundação Alemã de Pesquisa Científica

FEC= Fotoeletrocatalise

FC= Fotocatalise

PDF= *Powder Diffraction File*

ICDD= *International Centre for Diffraction Data*

MEV= Microscopia eletrônica de varredura

EDX= Energia dispersiva de Raios X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	26
1.1	Histórico	26
1.2	Estrutura do fio de cabelo	26
1.3	Processos de coloração dos cabelos	27
1.4	Estudos toxicológicos envolvendo os corantes de cabelo	29
1.5	Processos Oxidativos Avançados	33
1.5.1	<i>Classificação dos processos oxidativos avançados</i>	34
1.5.2	<i>Processo fotocatalítico heterogêneo</i>	34
1.5.3	<i>Processo fotoeletrocatalítico</i>	37
1.6	Filmes bicomponentes de $W/WO_3/TiO_2$ aplicados no processo Fotoeletrocatalítico	38
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	42
<b>3</b>	<b>ESTRATÉGIAS EXPERIMENTAIS</b>	43
3.1	Reagentes e soluções	43
3.2	Instrumentação	43
3.3	Preparação do eletrodo de $Ti/TiO_2$ pelo método sol-gel	44
3.4	Preparação do eletrodo de $W/WO_3$	45
3.5	Preparação do eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$	45
3.6	Caracterização dos eletrodos de $Ti/TiO_2$ , $W/WO_3$ e $W/WO_3/TiO_2$	46
3.7	Célula Fotoeletroquímica	47
3.8	Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos corantes de cabelo	47
3.8.1	<i>Espectrofotometria na região do UV-Vis</i>	48
3.8.2	<i>Remoção de carbono orgânico total</i>	48
3.8.3	<i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	50
4.1	Caracterização morfológica dos eletrodos de $Ti/TiO_2$ , $W/WO_3$ e $W/WO_3/TiO_2$	50

4.1.1	<i>Eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub></i> .....	50
4.1.2	<i>Eletrodo de W/WO<sub>3</sub></i> .....	52
4.1.3	<i>Eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub></i> .....	57
4.2	Fotoatividade dos eletrodos de Ti/TiO <sub>2</sub> , W/WO <sub>3</sub> e W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	60
4.3	Oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51 .....	67
4.3.1	<i>Eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sob radiação visível</i> .....	67
4.3.2	<i>Efeito do pH na oxidação fotoeletrocatalítica do VB51</i> .....	69
4.3.3	<i>Efeito da densidade de corrente</i> .....	74
4.3.4	<i>Comparação da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante vermelho básico 51</i> .....	77
4.3.5	<i>Oxidação do corante vermelho básico 51 através dos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico sobre eletrodo de W/WO<sub>3</sub></i> .....	78
4.3.6	<i>Análise da fotodegradação por carbono orgânico total</i> .....	81
4.3.7	<i>Eficiência de corrente</i> .....	82
4.4	Estudo por CLAE-DAD usando metodologia desenvolvida da otimização das condições cromatográficas dos corantes de cabelos.....	82
4.4.1	<i>Análise da fotodegradação por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos(CLAE-DAD)</i> .....	85
4.5	Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51 utilizando eletrodo de W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> sob irradiação ultravioleta .....	86
4.5.1	<i>Análise da fotodegradação por carbono orgânico total</i> .....	89
4.5.2	<i>Eficiência de corrente</i> .....	90
4.5.3	<i>Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à detecção de arranjos diodos(CLAE-DAD)</i> .....	91
4.5.4	<i>Comparação da performance dos eletrodos sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível</i> .....	94
4.6	Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo marrom básico 16.....	96
4.6.1	<i>Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo marrom básico 16 através do eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sob irradiação visível</i> .....	97

4.6.2	<i>Comparação da performance dos eletrodos bicomponente de <math>W/WO_3/TiO_2</math> e <math>W/WO_3</math> na oxidação do corante marrom básico 16 por processos fotoeletrocatalise e fotocatalise.....</i>	98
4.6.3	<i>Análise da fotodegração por carbono orgânico total.....</i>	100
4.6.4	<i>Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos(CLAE-DAD).....</i>	100
4.7	<i>Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo marrom básico 16 utilizando eletrodo bicomponente de <math>W/WO_3/TiO_2</math> sob irradiação ultravioleta.....</i>	102
4.7.1	<i>Análise da fotodegração por carbono orgânico total.....</i>	105
4.7.2	<i>Eficiência de corrente .....</i>	106
4.7.3	<i>Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos(CLAE-DAD).....</i>	107
4.7.4	<i>Comparação da performance dos eletrodos <math>W/WO_3/TiO_2</math> e <math>W/WO_3</math> na oxidação fotoeletrocatalítica do corante marrom básico 16 sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível.....</i>	108
4.8	<i>Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo azul básico</i>	99 111
4.8.1	<i>Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo azul básico 99 utilizando eletrodo bicomponente de <math>W/WO_3/TiO_2</math> sob irradiação visível</i>	112
4.8.2	<i>Comparação da performance dos eletrodos de <math>W/WO_3/TiO_2</math> e <math>W/WO_3</math> na oxidação do corante azul básico 99 por fotoeletrocatalise e fotocatalise....</i>	114
4.8.3	<i>Análise da fotodegração por carbono orgânico total.....</i>	115
4.8.4	<i>Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos(CLAE-DAD).....</i>	116
4.9	<i>Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo azul básico 99 utilizando eletrodo bicomponente de <math>W/WO_3/TiO_2</math> sob irradiação ultravioleta</i>	117
4.9.1	<i>Análise da fotodegração por carbono orgânico total.....</i>	120
4.9.2	<i>Eficiência de corrente .....</i>	121
4.9.3	<i>Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos(CLAE-DAD).....</i>	121

4.9.4	Comparação na performance dos eletrodos sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível.....	124
4.10	Oxidação fotoeletrocatalítica de efluentes simulados de salão de beleza com corante de cabelo utilizando o eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$ sob irradiação ultravioleta.....	126
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>132</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>134</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>146</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 Histórico**

O uso de corantes naturais aplicados na tintura de cabelos é um dos processos mais antigos, que remonta aos tempos dos faraós. Alguns registros indicam que antigas civilizações, tais como Egípcia, Grega e Persa já usavam diferentes procedimentos para tintura do cabelo usando corantes naturais provenientes principalmente do reino vegetal e mineral.

No entanto, apenas a partir de 1863, foi reportado por Dr. A W. Von Hofmann a descoberta de que para-fenilenodiamina (PPD) apresentava propriedades capazes de tingir cabelos, iniciando-se o processo industrial de corantes sintéticos para cabelos.

O uso do peróxido de hidrogênio como descolorante de cabelos foi divulgado em 1867 e seu uso tem aumentado praticamente até hoje, em conjunção com outros agentes oxidantes, tais como: peróxido de ureia, percarbonato de sódio e perborato de sódio.

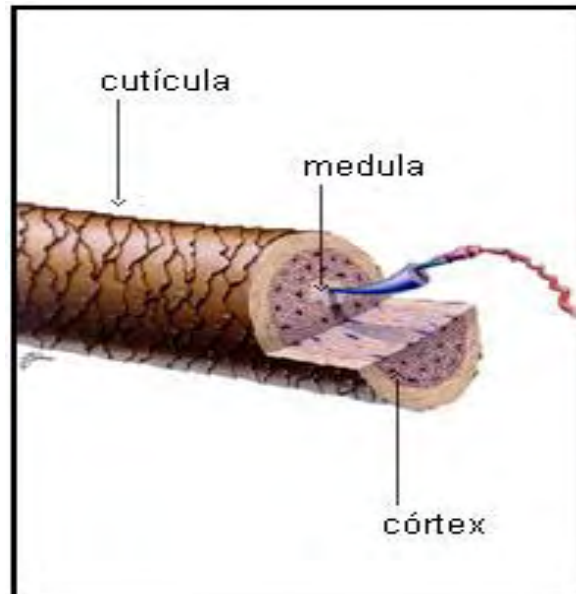
Atualmente, o mundo tem sido caracterizado pelo envolvimento das cores, tendências da moda, prazer relacionado ao bem estar, manter-se atualizado com tons vivos. Portanto, milhões de pessoas tingem seus cabelos, independente da raça, sexo, nacionalidade, religião ou idade. Para atender este mercado, há uma vertiginosa oferta de produtos que aumenta a cada dia graças aos avanços no entendimento da estrutura química e molecular dos cabelos e, amplo entendimento dos mecanismos de ação. A busca por novas tecnologias visa não somente aumentar a oferta de cores e processos mais simples, rápidos e efetivos, mas também minimizar danos ao cabelo e à saúde do ser humano<sup>1,2</sup>.

### **1.2 Estrutura do fio de cabelo**

Os fios de cabelos são basicamente formados por três partes: cutícula, córtex e medula de acordo com a composição arranjada em camadas sucessivas, Figura 1. Tais como outros substratos, por exemplo, couro, lã e seda, o cabelo envolve principalmente fibras proteicas constituídas por queratina (88%), pigmentos e traços de metais<sup>2</sup>. A queratina é a constituição básica dos fios de cabelos e formada por uma combinação de 18 aminoácidos, dentre os quais a cisteína, cujas fibras são

organizadas por três hélices torcidas e montadas por ligações de hidrogênio e pontes de enxofre, entre outros aminoácidos.

**Figura 1.** Estrutura do cabelo.



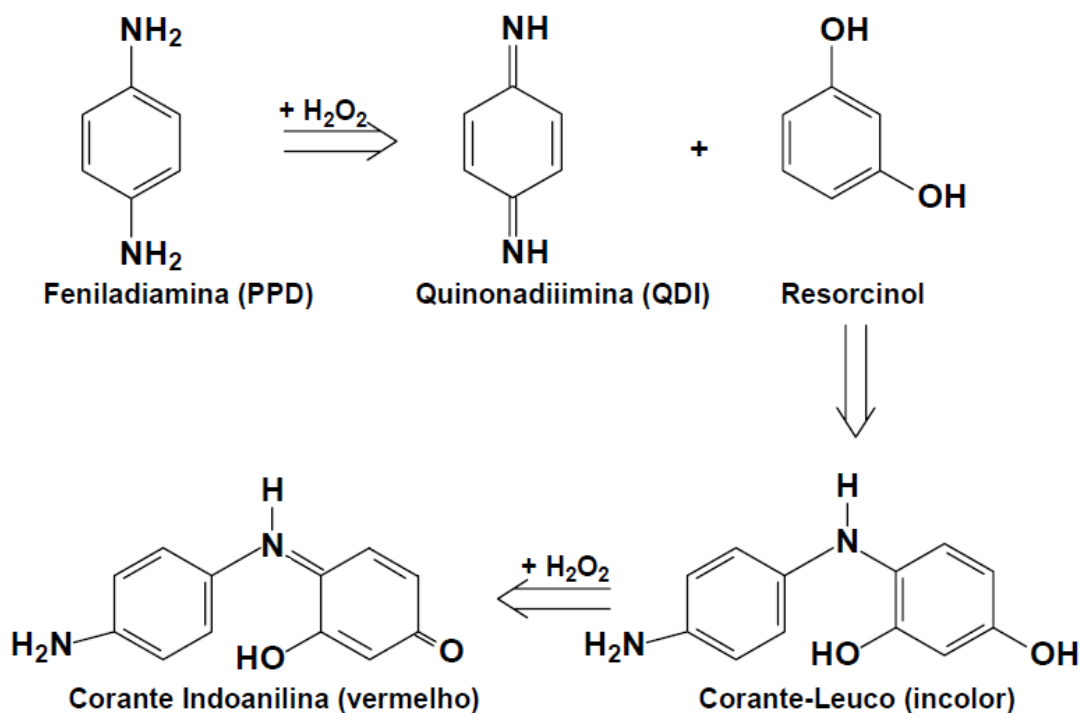
**Fonte:** [www.terractiva.com.br](http://www.terractiva.com.br)

### 1.3 Processos de coloração dos cabelos

A coloração dos cabelos ocorre em dois diferentes mecanismos: na presença da oxidação com a coloração permanente e na ausência da oxidação com as colorações semi permanente e temporário.

**Coloração Permanente-** O método de coloração dos cabelos mais adotado (aproximadamente 80% de todos os procedimentos) envolve a coloração permanente do fio capilar, via processo químico oxidativo<sup>3,4</sup>. Diferentes precursores e aditivos são misturados para desenvolvimento da cor. Inicialmente o cabelo é tratado com um agente alcalino (amônia, monoetanolamina, aminometilpropanol) que o prepara para facilitar a difusão dos processos na estrutura interna do cabelo (córTEX) e facilita a formação do corante *in situ*. Em seguida a maioria destas formulações contém dois ou mais ingredientes que agem como precursores ou acopladores reagindo entre si gerando a cor do cabelo, como demonstrado nas reações da Figura 2.

**Figura 2.** Mecanismos de reações de formação do corante na estrutura interna do cabelo (coloração permanente).



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Tem-se usado diferentes compostos com diferentes substituintes como espécies precursoras, tais como a para-fenilenodiamina (PPD) e a para-toluenodiamina (PTD)<sup>5</sup>. A oxidação destas substâncias na presença de outros agentes de acoplamento resulta em produtos que dão cor irreversível ao cabelo, uma vez que a reação ocorre no córtex e não na superfície do fio capilar. Esses processos são complexos e podem envolver múltiplos acopladores ou modificadores específicos tais como, derivados aromáticos substituídos, por exemplo, diversas aminas aromáticas e compostos fenólicos tais como, m-fenilenodiamina, m-aminofenóis, resorcinol e outros<sup>3,5</sup>.

A população geralmente usa tinturas de cabelo permanentes com formulações comerciais que contêm 2,5-toluenodiamina-(2,5-TDA; CAS: 95-70-5) em maior proporção em relação a p-aminofenol ou outras arilaminas como compostos ativos<sup>6</sup> como a p-fenilenodiamina (p-PDA; CAS: 106-50-3) que é classificada como cancerígeno pela DFG no grupo 3B. A partir da proibição, no início de 1970, do uso do composto cancerígeno 2,4-toluenodiamina-(DFG: classe 2; IARC: Grupo 2B) em

tinturas de cabelo permanentes foi substituído por seu isômero 2,5-TODA, que não é considerado cancerígeno. Os compostos 2,5-TDA e o p-PDA são capazes de penetrar na pele humana sendo classificados como sensibilizantes contribuindo assim para o risco de câncer nos usuários<sup>4</sup>.

**Coloração semi permanente-** A segunda classe de corantes em ordem de importância na coloração dos cabelos são aqueles usados para tinturas semi permanentes denominados “corantes diretos”<sup>8</sup>. São corantes solúveis em água com estrutura planar contendo basicamente grupos azo como cromóforos que são depositados na fibra capilar através de fracas interações de Van der Waals com as fibras proteicas dos fios dos cabelos<sup>9</sup>. Durante o processo de coloração o corante é ancorado sobre as fibras proteicas, cuja afinidade é propiciada pela configuração planar e alta conjugação das ligações na molécula do corante. Assim, a perda da coloração é decorrente de algumas lavagens do cabelo com a retirada do corante sobre a fibra capilar.

**Coloração temporária** - Neste tipo de tintura utilizam-se corantes básicos<sup>10</sup>. Os corantes básicos são compostos solúveis em meio aquoso e, capazes de reagir preferencialmente com fibras proteicas não protonadas. Esses produtos não difundem na estrutura interna do cabelo, não requer amônia e não requer abertura da cutícula. É depositado temporariamente na estrutura externa do fio capilar por forças iônicas envolvendo grupos do corante e das proteínas do cabelo<sup>2</sup>. A perda da coloração é bem mais rápida em relação à semi permanente, uma vez de 01 a 02 lavagens do cabelo decorrem da total descoloração do fio capilar.

#### 1.4 Estudos toxicológicos envolvendo os corantes de cabelo

Embora o uso de corantes seja altamente relevante (do ponto de vista estético) no mundo moderno acarretando numa grande quantidade de resíduos, os estudos sobre os riscos ao ambiente e à saúde devido a estes corantes, precursores e outros aditivos são raros. É sabido que algumas das aminas aromáticas usadas na preparação, ou formadas por degradação parcial dos corantes que contem em sua composição grupos azo como cromóforo<sup>5</sup>, são compostos biologicamente ativos e podem ser absorvidos percutaneamente<sup>11,12</sup>, podem ser tóxicas aos mamíferos<sup>3</sup>, apresentar propriedades mutagênicas<sup>13</sup> e carcinogênicas<sup>14</sup>. No entanto, os estudos

são pouco difundidos na literatura e a aplicação restrita, uma vez que a maioria dos componentes e formulações é protegida por patentes.

A toxicidade de alguns corantes de cabelo e alguns ingredientes usados na composição tem sido investigada e os resultados apontam moderada toxicidade<sup>3</sup>. Apesar de raros, alguns testes de genotoxicidade têm mostrado resultados positivos para alguns corantes de cabelo e seus ingredientes<sup>15,16</sup>. Recentemente, alguns autores têm correlacionado o uso de precursores<sup>17</sup> e outros tais como resorcinol usado como ingrediente na formulação de corantes, como disruptores endócrinos afetando a tiroide<sup>18</sup>.

Estudos reportados na literatura<sup>19</sup> apontam como uma possível causa do surgimento do dobro da ocorrência de leucemia e o linfoma não-Hodgkin para trabalhadores expostos a tintura de cabelo a longo prazo. O aumento de linfoma, além de múltiplos mielomas, em mulheres que usam corante de cabelo por longo tempo é reportado por Zahm e colaboradores<sup>20</sup>. Em estudo realizado por Takkouche et. al.<sup>21</sup>, o aumento de 15% no risco de câncer de leucemia está associado ao uso pessoal de tinturas de cabelo. Assim desde 1993, a IARC vem alertando aos cabeleireiros a respeito da exposição excessiva a produtos perigosos presentes nas formulações comerciais de tintura de cabelo. Estudos recentes mostram que excesso de contato pode causar câncer no sangue, principalmente nos profissionais.

Estudos comprovam que mulheres que tingem seus cabelos utilizando tinturas permanentes, pelo menos uma vez ao mês, apresentam o risco 2,1 vezes maior de câncer de bexiga, em relação a mulheres que são isentas de qualquer tipo de tintura capilar<sup>22</sup>. Estudos realizados comprovaram que os componentes dos corantes de cabelo atuam como agentes mutagênicos ou cancerígenos em cepas da bactéria *Salmonella typhimurium* TA 1538 e TA 98<sup>23</sup> e em animais<sup>24</sup>. Observou-se também que 89% (150/169) dos tipos de formulações de tinturas comerciais de cabelo permanente (oxidante) são mutagênicos e através de ensaios toxicológicos in vivo, notou-se uma toxicidade na ordem decrescente dos derivados de p-fenilenodiamina > m-fenilenodiamina > fenol<sup>25</sup>.

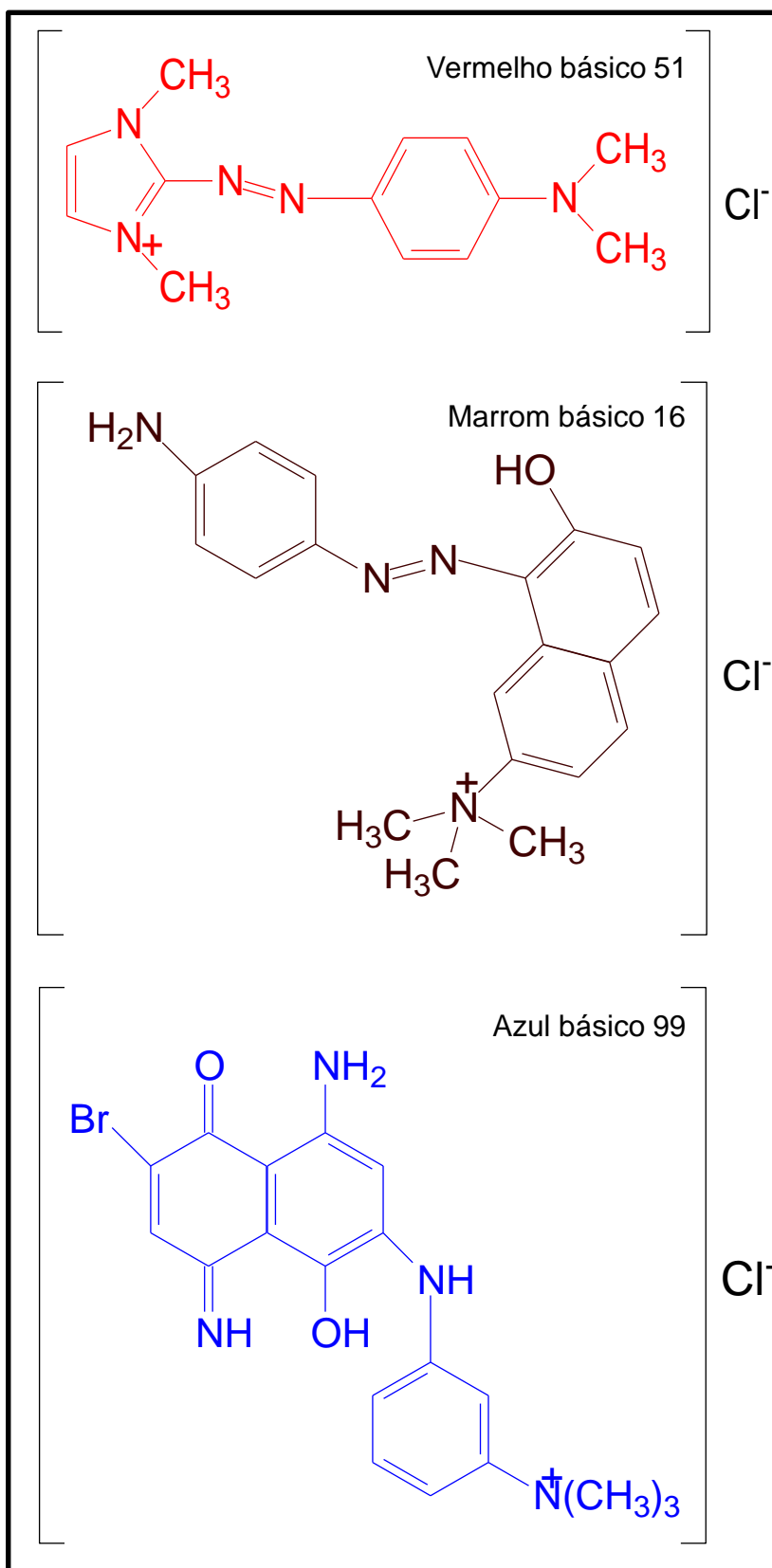
Contudo a maioria dos trabalhos envolve apenas o estudo dos precursores e não dos corantes formados após reação dos precursores ou dos outros tipos de corantes presentes nas formulações comerciais utilizados em coloração semi permanente e temporária dos cabelos, como por exemplo, os corantes básicos. Em

adição não são encontrados na literatura estudos direcionados para sua contaminação ambiental ou potencialidade mutagênica, quando presentes em efluentes que absorvem resíduos de salões de beleza e esgotos domésticos<sup>26</sup>. Haja visto que o aporte dos corantes presentes nas formulações comerciais de tintura temporária e semi permanente é constante, uma vez que o tempo de residência destes no fio capilar é de dias a poucas semanas.

A liberação destes tipos de corantes em efluentes é uma das grandes preocupações mundiais e tem sido motivo de revisão nas legislações em diversos países. Aproximadamente 35% das mulheres e 10% dos homens na Europa, Japão e Estados Unidos usam tinturas de cabelo e, grande parte desses compostos e derivados é descartada no ambiente. O volume de efluentes e os detalhes desconhecidos sobre a toxicidade e/ou genotoxicidade destes compostos e seus derivados têm atraído muita atenção. As composições das tinturas de cabelo são limitadas de acordo com o anexo III da Diretiva dos Cosméticos da EUA. Além disso, a utilização de determinadas substâncias é proibida em formulações de acordo com o anexo II da Diretiva dos Cosméticos da UE, considerando suas propriedades toxicológicas e/ou carcinogênicas. Além do efeito no local de aplicação, a exposição á estes ingredientes podem levar a doenças sistêmicas, como aumento do risco de carcinoma de bexiga, dermatose de despigmentação. De modo geral, estes corantes podem ocorrer em baixos níveis de concentração em efluentes e águas naturais, principalmente, devido à ineficiência dos métodos de tratamento.

Em decorrência dos problemas que esses corantes podem causar à saúde humana, buscou-se o desenvolvimento de materiais bicomponentes de  $W/WO_3/TiO_2$  aplicados em processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico na oxidação dos corantes de cabelo vermelho básico 51 (VB51), marrom básico 16 (MB16) e azul básico 99 (AB99), Figura 3, presentes em formulações comerciais de tintura temporária e semi permanente, sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) e visível (420-630 nm).

**Figura 3.** Estruturas dos corantes de cabelo vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99.



Fonte: produzido pelo próprio autor.

## 1.5 Processos Oxidativos Avançados

O conhecimento na utilização de oxidantes fortes designados para o tratamento e desinfecção de água é antigo. Entretanto, somente em 1972 Fujishima e Honda<sup>27</sup> descreveram o primeiro trabalho, utilizando TiO<sub>2</sub> em suspensão, na redução da água gerando hidrogênio. De acordo com Gálves, em 1976 foi publicado o primeiro trabalho na degradação de contaminantes utilizando fotocatalise heterogênea<sup>28</sup>.

Em 1983 a terminologia processos oxidativos avançados (POA) foi utilizada pela primeira vez durante o Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamentos de Água e Efluentes. Assim, os POAs estão tornando-se cada vez mais uma tecnologia alternativa aplicável no tratamento de águas subterrâneas e residuárias, remediação de solos contaminados, degradação de fármacos, oxidação de corantes têxteis e alimentícios, entre outras aplicações.

O funcionamento dos POAs baseia-se no processo da geração do radical hidroxila (OH<sup>•</sup>), um agente extremamente oxidante, capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos. O alto potencial padrão de redução do radical hidroxila (E° = +2,73 V versus eletrodo normal de hidrogênio (ENH)), é capaz de promover a mineralização de compostos orgânicos, levando à formação dos produtos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácidos inorgânicos provenientes dos heteroátomos da molécula<sup>29,30</sup>.

De acordo com LEGRINI e colaboradores<sup>31</sup>; o radical hidroxila promove a oxidação dos compostos orgânicos basicamente por três mecanismos:

1) Abstração de átomo de hidrogênio: geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos e promove a formação de radicais orgânicos (Eq. 1).



2) Adição eletrofílica: adição de •OH a ligações π formando radicais orgânicos, ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (Eq. 2).



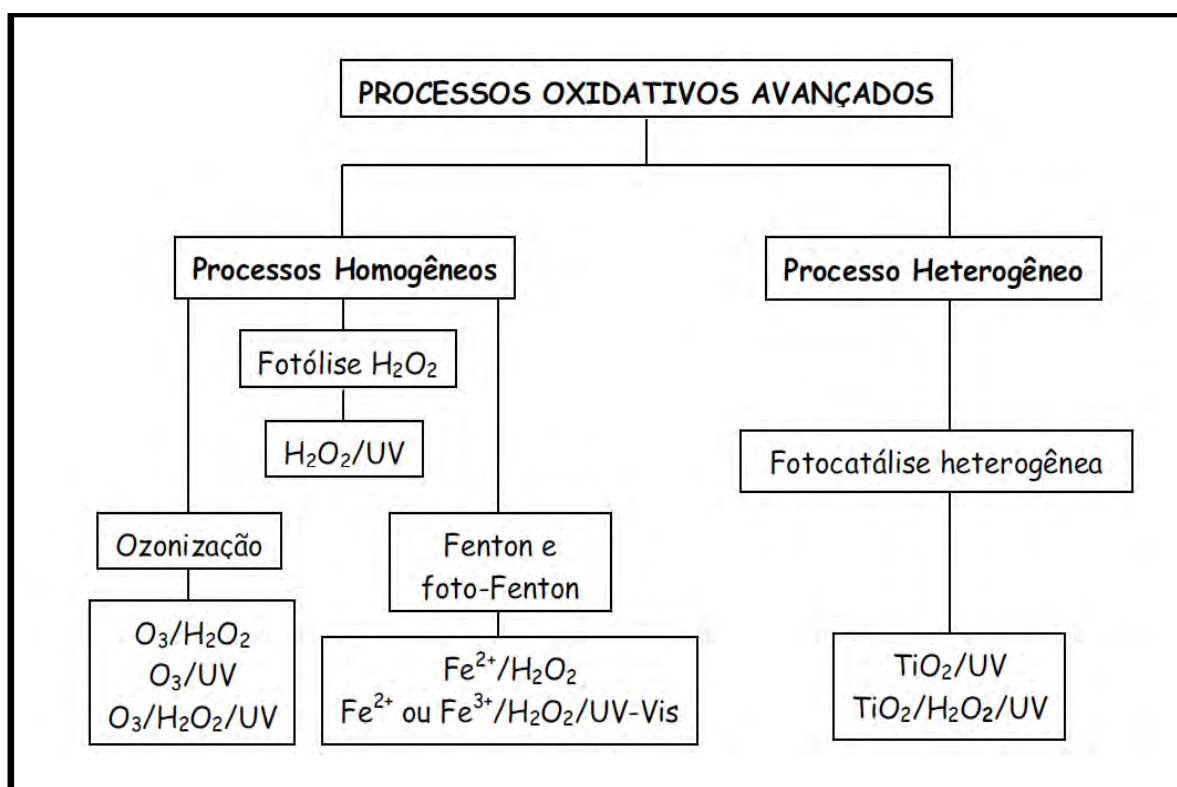
3) Transferência eletrônica: ocorre normalmente com hidrocarbonetos halogenados (Eq. 3).



### 1.5.1 Classificação dos processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são classificados como homogêneos: ozonização, fotólise, fenton e foto-fenton; e heterogêneo: fotocatalise, apresentados no fluxograma abaixo, Figura 4. Por outro lado a fotoeletrocatalise, não apresentada no fluxograma, apresenta-se como um processo oxidativo avançado eletroquimicamente assistido.

**Figura 4.** Fluxograma dos principais processos oxidativos avançados.



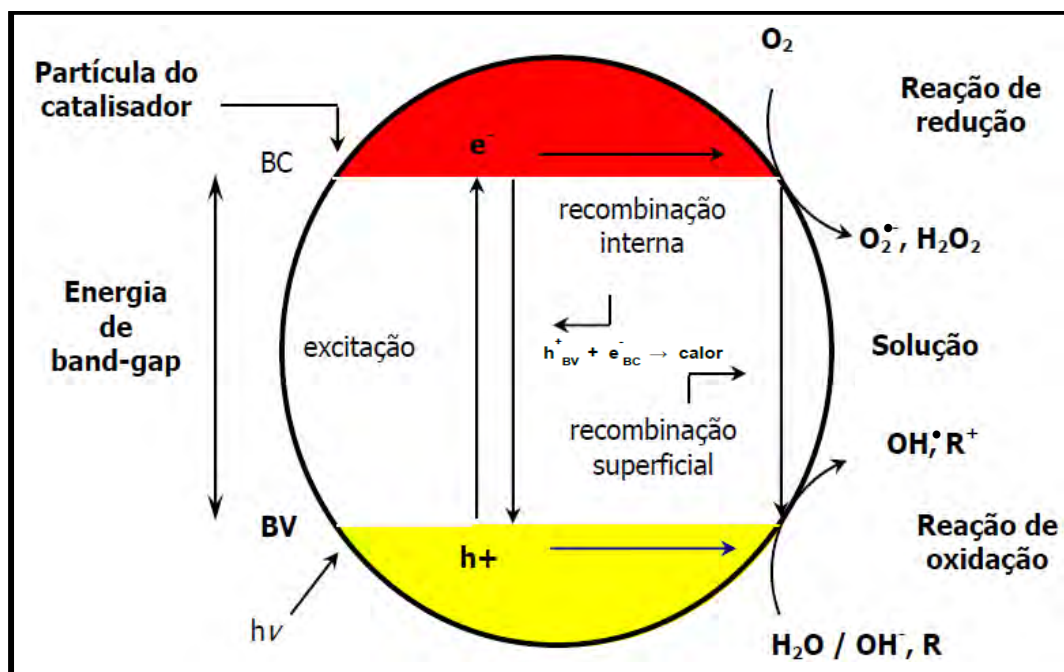
**Fonte:** Bautitz, Ivonete Rossi (2010, p. 36)<sup>32</sup>.

### 1.5.2 Processo fotocatalítico heterogêneo

As reações fotocatalíticas sobre superfícies de materiais semicondutores se processam segundo as etapas básicas de: excitação com luz de energia maior que a banda de energia proibida, “band gap” ( $E_g$ ), do semicondutor, geração de pares de

elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ); aprisionando elétrons e buracos pelas espécies adsorvidas; reações redox entre espécies adsorvidas e cargas foto geradas e dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semicondutor, Figura 5.

**Figura 5.** Esquema fotocatalítico representativo do modelo de bandas para o semicondutor  $\text{TiO}_2$ . BV: banda de valência e BC: banda de condução.

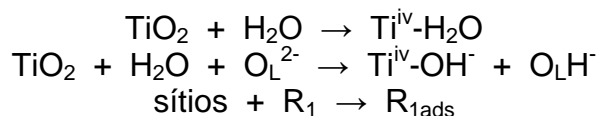


Fonte: Suri, R. P. S et al, 1993<sup>33</sup>.

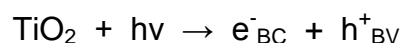
O mecanismo de processos redox mediado por semicondutores do tipo n como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$  em meio aquoso é complexo, porém pode ser notado que na maioria das condições não é o poder oxidante das buracos propriamente dito que atua na oxidação de espécies orgânicas, e sim a formação do radical hidroxila ( $\text{OH}^*$ ), gerado pela promoção da oxidação da água/hidroxilas adsorvidas pela superfície do semicondutor. Como o radical hidroxila é um poderoso agente oxidante (+2,72 V vs ENH ) torna-se altamente eficiente para oxidar a maioria dos compostos orgânicos<sup>34-37</sup>. Dentro deste contexto, o processo de separação de cargas ( $e^-/h^+$ ) fotoinduzido é uma das etapas mais importantes para ampliação da eficiência de um processo fotocatalítico. Considerando que a eficiência dos processos fotocatalíticos estão relacionados ao tempo de vida dessas buracos ( $h^+_{BV}$ ) e retardamento da velocidade de recombinação das cargas geradas ( $e^-/h^+$ ) no semicondutor, muitos estudos tem sido dedicados a esse enfoque.

Os mecanismos envolvidos no processo fotocatalítico heterogêneo utilizando o semicondutor de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) são representadas nas etapas abaixo de acordo com as equações (4-7)<sup>38</sup>:

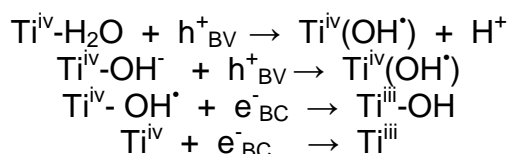
Equação 4: Adsorção da molécula de água na partícula do catalisador



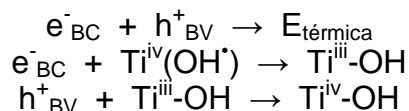
Equação 5: Excitação do semicondutor



Equação 6: Manutenção das cargas



Equação 7: Recombinação das cargas



Onde:

$h^+$  = buraco foto gerada;

$e^-$  = elétron foto gerado;

$\text{O}_\text{L}^{2-}$  = oxigênio do retículo de  $\text{TiO}_2$ .

Entretanto, o tempo de vida dos pares ( $e^-/h^+$ ) gerados nos processos oxidativos avançados acima citados é muito curto (da ordem de fentossegundos) acarretando assim numa alta taxa de recombinação desses pares gerados e, ocasionando numa diminuição da eficiência no processo fotocatalítico. Diante desse problema a fotoeletrocatalise vem se mostrando um processo mais eficiente, uma vez que a combinação entre a fotocatalise e eletrocatalise evita significativamente essa taxa de recombinação entre os pares ( $e^-/h^+$ ) gerados no processo.

Diversos trabalhos sobre fotocatalise heterogênea são reportados na literatura, principalmente no que se refere à oxidação de compostos orgânicos<sup>39-41</sup>, fármacos<sup>42-44</sup>, pesticidas<sup>45,46</sup> e no tratamento da desinfecção de água superficial<sup>47,48</sup>.

O estudo de processos fotocatalíticos heterogêneos aplicados na oxidação de corantes de cabelo presentes nas formulações comerciais de tintura semi permanente e temporária não são reportados na literatura. Porém, vários trabalhos são reportados em estudos na oxidação de corantes com grupo azo presentes em suas estruturas, assim como são presentes na maioria das estruturas dos corantes de cabelo das tinturas comerciais<sup>49-51</sup>.

Bergamini e colaboradores<sup>52</sup> estudaram a degradação de corantes reativos azos *Black 5*, *Red 239*, *Yellow 17* por fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>-degussa P25) em suspensão. Após 30 minutos de tratamento obteve-se 97% de descoloração da solução contendo os três corantes, porém não houve mineralização da solução no mesmo tempo de tratamento.

Chen et al.<sup>53</sup>; investigou a degradação fotocatalítica da p-fenilenodiamina, presente nas formulações comerciais de tintura permanente, utilizando TiO<sub>2</sub> dopado com microesferas magnéticas sob irradiação na região do ultravioleta.

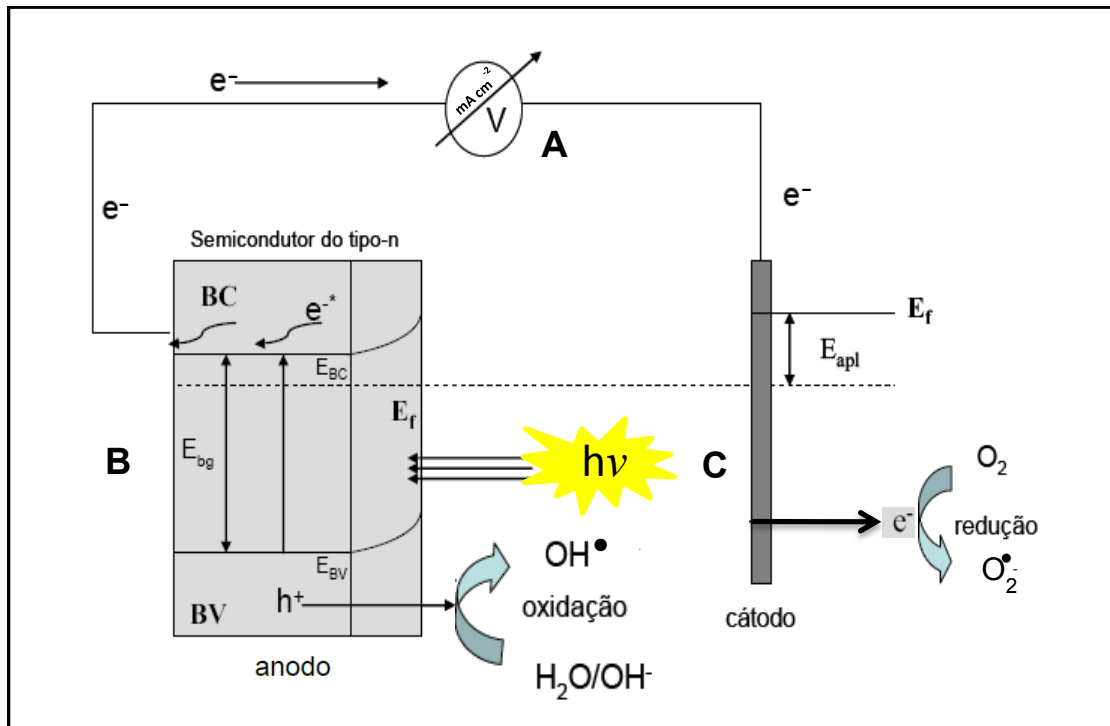
O estudo da aplicação de WO<sub>3</sub>, na forma nanocristalina, em processo fotocatalítico é reportado por Hayat e colaboradores<sup>54</sup>. A degradação do corante têxtil *basic red 2*, sob irradiação na região do ultravioleta, foi monitorada através da completa descoloração do composto em 10 minutos de tratamento fotocatalítico.

### 1.5.3 Processo fotoeletrocatalítico

Um das metodologias mais difundidas na ampliação da eficiência no processo fotocatalítico é a aplicação de um potencial ou densidade de corrente. A combinação das vantagens da fotocatalise com a eletrocatalise denomina-se como processo fotoeletrocatalítico. A literatura reporta uma gama de trabalhos na oxidação de compostos orgânicos através do processo fotoeletrocatalítico<sup>55-58</sup>.

Quando a força externa é aplicada ao semicondutor, há a formação de um gradiente de potencial que impulsiona o elétron para o contra eletrodo e a buraco para a superfície do fotoanodo, diminuindo a velocidade de recombinação, Figura 6. Com isso, a eficiência do processo é ampliada por permitir maior disponibilidade das buracos na superfície do semicondutor para reagir com as moléculas de H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> adsorvidas na superfície do fotoanodo na geração de radicais hidroxilas, que por sua vez irão atuar na oxidação das moléculas orgânicas presentes na solução.

**Figura 6.** Representação esquemática do sistema fotoeletrocatalítico usando um semiconductor tipo n, sob irradiação UV ( $\lambda < 380$  nm). Potenciostato (A), eletrodo de trabalho (B): fotoanodo e contra eletrodo (C).



Fonte: Carneiro, Patrícia Alves (2007, p. 55)<sup>59</sup>.

## 1.6 Filmes bicomponentes de $W/WO_3/TiO_2$ aplicados no processo Fotoeletrocatalítico

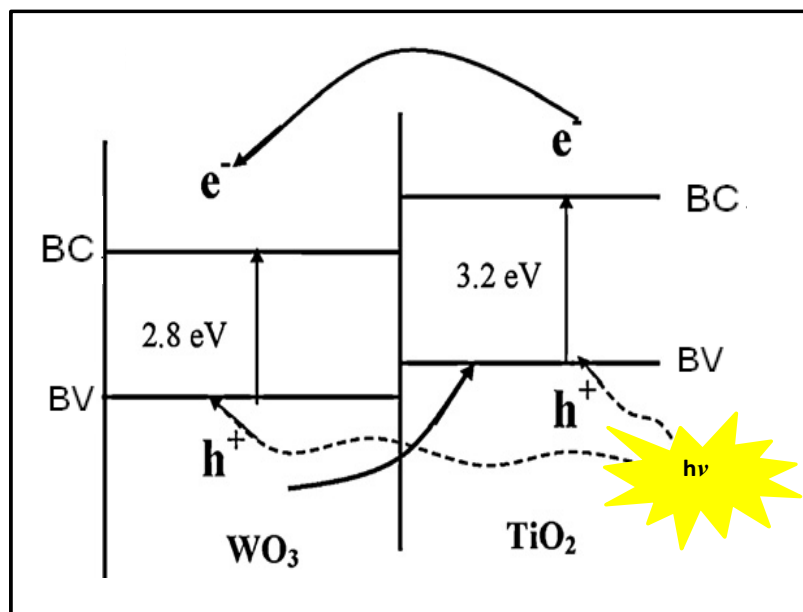
A utilização de fotoanodos e semicondutores do tipo n como  $TiO_2$  e  $WO_3$ , na degradação de poluentes orgânicos, através da geração fotoeletrocatalítica e fotocatalítica de radicais hidroxilas ( $OH^\bullet$ ), tem sido bastante reportado na literatura<sup>60-62</sup>. Entretanto o  $TiO_2$  limita sua fotoexcitação com irradiação na região do ultravioleta em comprimento de onda menor que 380 nm, uma vez que possui energia de banda proibida (band gap- $E_g$ ) entre 3,0-3,2 eV<sup>61</sup>. Por outro lado, a limitação é menor no  $WO_3$ , uma vez que possui uma faixa de excitação um pouco maior, devido à menor energia da sua banda proibida na região de 2,5-2,8 eV, possibilitando ser parcialmente ativado na região do visível. Isto melhora o aproveitamento da luz solar quando utilizado para excitação fotocatalítica do semiconductor<sup>63</sup>.

Estas perspectivas têm sido abordadas pela possibilidade de se preparar óxidos metálicos nano estruturados baseados no processo eletroquímico de auto-organização. Neste conceito, óxidos auto arranjados na forma nanotubular e nanoporoso podem crescer sobre diversos metais incluindo ligas à base de Ti e W<sup>64-67</sup> usando oxidação anódica em eletrólitos à base de fluoreto. Esses filmes tem apresentado diversas vantagens na área de fotoeletroquímica como: aumento da fotoatividade, isto é, aumento da absorção do número de fótons pelo fotocatalisador por segundos e aumento da atividade fotoeletrocatalítica, que devido ao aumento da área superficial ativa refletirá no aumento da adsorção de molécula de água para posterior geração de radicais hidroxilas ou adsorção da matéria orgânica seguida da sua oxidação, propiciando assim uma maior eficiência do processo.

Outras estratégias usadas para melhorar a eficiência dos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico envolvem o uso de filmes bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> como fotoanodos e semicondutores. Esses óxidos são materiais com propriedades eletrônicas, óticas e fotoeletroquímicas complementares<sup>68</sup> com energia de banda proibida na região de 2,5 a 3,2 eV. A evidência dos filmes bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> possuírem banda proibida de 2,5 eV, decorrente à presença do filme de WO<sub>3</sub>, inferior ao TiO<sub>2</sub> (Eg~3,0 eV), de acordo com trabalhos reportados na literatura<sup>69,70</sup>, favorece a excitação desses materiais sob luz solar com a contribuição do WO<sub>3</sub>, possibilitando que os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico sejam realizados na presença da irradiação solar<sup>71</sup>, fazendo com que os mesmos tornem-se economicamente viáveis, e mais adequados para a política da preservação ambiental.

O comportamento fotoeletroquímico de filmes bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> é superior quando comparado a filmes nas formas de TiO<sub>2</sub> ou WO<sub>3</sub>, decorrente justamente do aumento na separação espacial dos pares elétrons (e<sup>-</sup>) e buracos (h<sup>+</sup>) fotogeradas, minimizando dessa forma, a recombinação dos mesmos<sup>69,72-74</sup>. Quando a superfície do eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub> é fotoexcitada, os elétrons são promovidos à banda de condução (bc). No entanto devido a um alinhamento de bandas de energia há injeção eletrônica na camada de WO<sub>3</sub>. Concomitantemente, as buracos fotogeradas na banda de valência do WO<sub>3</sub> deslocam-se na direção oposta dos elétrons, para a banda de valência do TiO<sub>2</sub>, aumentando a quantidade de buracos na superfície do eletrodo<sup>74</sup>, Figura 7.

**Figura 7.** Diagrama de energia do fotoanodo bicomponente de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  fotoativado na região do ultravioleta.



Fonte: Georgieva, J. et al, 2012<sup>74</sup>.

A evidência dos filmes bicomponentes de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  possuírem banda proibida ( $E_g$ ) compreendida entre 2,5-3,2 eV, correspondente à contribuição dos filmes de  $\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , inferior ao  $\text{TiO}_2$  ( $E_g \sim 3,2$  eV), de acordo com trabalhos reportados na literatura<sup>72</sup>, favorece a excitação desses filmes sob luz solar, possibilitando que os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico sejam realizados na presença da irradiação solar<sup>74</sup>, fazendo com que os mesmos tornem-se economicamente viável, e mais adequados para a política da preservação ambiental.

De acordo com a literatura os filmes bicomponentes de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  tem sido preparados através de várias técnicas, por exemplo, utilizando o método sol-gel<sup>75-80</sup>, oxidação por micro-arco<sup>81</sup>, eletrodeposição pulsada<sup>82,83</sup>, por impregnação<sup>84</sup>,  $\text{TiO}_2$  em pó suspenso em solução de amônia com ácido tungstênico<sup>85</sup>, por método de *spin coating*<sup>86-88</sup>, deposição *sputter*<sup>89</sup>, por precipitação de  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ <sup>90</sup> e método *template*<sup>91</sup>.

A aplicação de fotoanodos e semicondutores bicomponentes de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  são pouco reportados na literatura<sup>92</sup>. Os principais processos envolvem, a degradação fotocatalítica com semicondutores bicomponentes de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  para degradação de corantes do tipo azo como os laranja ácido 7, laranja metil e

vermelho congou<sup>93,94</sup>, na degradação de propano<sup>95</sup>, aplicado na geração de energia<sup>96</sup>, no efeito bactericida<sup>97</sup> para a remoção de *Escherichia coli*, na degradação do clorofenol<sup>98</sup>, de corantes como o rodamina B<sup>99,100</sup>, Azul de metileno<sup>101,102</sup>, Alaranjado de metila<sup>103</sup>, remoção de benzeno e 2-propanol<sup>68</sup> em fase gasosas e oxidação fotocatalítica de ácido oxálico<sup>104</sup>.

No entanto, a aplicação de fotoanodos bicomponentes de  $W/WO_3/TiO_2$ , preparados através da anodização seguida da eletrodeposição, na degradação fotoeletrocatalítica de corantes do tipo disperso foi avaliada apenas pelo nosso grupo de trabalho<sup>105</sup>. Os filmes bicomponentes de  $W/WO_3/TiO_2$ , preparados por anodização de placas de tungstênio, em meio de fluoreto, seguida da eletrodeposição catódica de titânio, apresentaram-se como uma alternativa promissora na degradação dos corantes estudados devido à combinação de processo nos dois filmes. Após 3 horas de tratamento fotoeletrocatalítico, observou-se 94% de remoção de carbono orgânico total em meio a  $Na_2SO_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 3,0; sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,0 V. Adicionalmente, observou-se que os filmes de  $WO_3$  poderiam ser ativados sob radiação visível ( $\lambda > 400$  nm) e aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de corantes do tipo dispersos em tempos longos de tratamento<sup>105</sup>.

---

## 2 OBJETIVOS

Avaliar a oxidação de corantes básicos utilizados em formulações comerciais de tintura de cabelo temporária e semi permanente, sob tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível, utilizando-se eletrodos bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, de W/WO<sub>3</sub> preparados por métodos eletroquímicos e de Ti/TiO<sub>2</sub> preparado pelo método sol-gel, eliminando os riscos ao meio ambiente e à saúde humana por estes corantes presentes no tingimento dos cabelos.

### 3 ESTRATÉGIAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada purificada através do sistema Milli-Q (18,2 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> Millipore).

Os corantes de cabelo vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99 foram adquiridos da companhia Arianor (71,3% de pureza). Os reagentes sulfato de sódio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, ácido nítrico foram adquiridos da Synth. O peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônio e álcool etílico foram adquiridos da Merck, fluoreto de sódio da Fischer Chemicals Scientific, tetraisopropóxido de titânio da sigma-Aldrich. A acetona e o álcool isopropanol foram adquiridos da Synth e o titânio em pó da JB Química.

Nos estudos cromatográficos foram utilizados solventes e soluções metanol (MeOH), acetonitrila (ACN) grau HPLC adquiridos da J. T. Baker e líquido iônico (sigma-aldrich) tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) foram utilizados como fase móvel para separação cromatográfica dos corantes de cabelo.

#### 3.2 Instrumentação

A fonte de tensão estabilizada 60V/2A Tectrol<sup>®</sup> foi utilizada nos experimentos de anodização das placas de tungstênio.

A medida de irradiância foi realizada através do radiômetro Solar Light CO. PMA2100.

Medidas de pH foram realizadas em um pHmetro da marca Thermo Scientific Orion 3 Star, equipado com um eletrodo de vidro, após previa calibração com padrões adequados.

A irradiação dos eletrodos nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico foi realizada com a lâmpada de xenônio Oriel livre de ozônio do modelo 6255 na região do ultravioleta (280-400 nm-modelo Oriel 66216) e visível (420-630 nm- modelo Oriel 66219).

Um Potenciostato/Galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302 foi utilizado para registrar curva de fotocorrente vs potencial para os eletrodos em sulfato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e para a aplicação de densidade de corrente controlada nos experimentos do processo fotoeletrocatalítico dos corantes de cabelo.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotometro UV/Vis com arranjo linear de diodo da Hewlett Packard modelo 8453 interfaciado em um programa UV-visible Chemstation Software da Hewlett Packard modelo HP-845X. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho optico.

A medida de remoção de carbono orgânico total (COT) produzidos após os tratamentos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico foi monitorada em um Analisador de Carbono Organico Total Shimadzu TOC-VCPN.

As análises cromatográficas dos corantes de cabelo foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AT, equipado com duas bombas, injetor automático (volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$ ) e utilizando detector de arranjo de diodos (modelo SPD-M10AVP). A separação cromatográfica dos corantes analisados foi realizada em coluna analítica de fase reversa Luna-C18 ( $250 \times 4,60 \text{ mm i.d.}$ ,  $5,00 \mu\text{m}$ ) e pré-coluna Luna-C18 da marca Phenomenex.

### 3.3 Preparação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel

A preparação do eletrodo nanoporoso de Ti/TiO<sub>2</sub> seguiu o procedimento previamente adotado no grupo de pesquisa<sup>34-37</sup>. O procedimento consiste no depósito de óxidos de titânio na forma anatase com grande atividade fotoeletrocatalítica. Chapas de titânio metálico de 0,5 mm de espessura (Goodfellow Cambridge Ltda) foram recobertas com filmes de dióxido de titânio a partir de uma suspensão previamente preparada e depositada por dip-coating. A suspensão foi preparada pelo processo sol-gel utilizando tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) adicionado a uma solução de ácido nítrico em água deionizada (Milli-Q) de tal modo que a razão molar é:  $\text{Ti:H}^+:\text{H}_2\text{O}$ -1:0,5:200(v/v). A suspensão foi posteriormente dialisada em água deionizada até pH em torno de 3,5; utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500 MW). A seguir chapas de titânio limpa e calcinada a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (em atmosfera inerte) por três horas foram imersas na suspensão de TiO<sub>2</sub> na

forma de sol-gel e sob velocidade constante de  $100 \text{ mm min}^{-1}$ , controlada mecanicamente por uma polia da marca Protemp modelo micro 1000. Depois de seco ao ar o eletrodo foi calcinado em mufla (EDG Equipamentos modelo 3P-S) sob temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por três horas, com velocidade de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e resfriamento sob velocidade de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , completando um ciclo. Depósitos com quatro ciclos adicionais foram repetidos.

### 3.4 Preparação do eletrodo de $\text{W/WO}_3$

Os eletrodos de  $\text{W/WO}_3$  foram preparados pela anodização de placas de tungstênio (Alfa Aesar, espessura de  $0,25 \text{ mm}$ ,  $99,95\%$ ) em meio a fluoreto  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . As placas de tungstênio foram cortadas a laser em tamanhos  $2 \times 2 \text{ cm}$  e mecanicamente polidas em lixas SiC de diferentes granulometrias ( $1000$ ,  $1200$ ,  $1500$  e  $2000$ ). Após este tratamento as placas foram lavadas em banho de ultrassom durante  $5 \text{ min}$  em acetona, seguido de isopropanol, água e submetida à secagem com  $\text{N}_2$ <sup>106</sup>.

Utilizando uma célula eletroquímica convencional de dois eletrodos, onde a placa de tungstênio ( $2 \times 2 \text{ cm}$ ) age como ânodo e uma rede de platina como catodo, procedeu-se os experimentos de anodização. A chapa de tungstênio foi imersa em solução de  $\text{NaF } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte, aplicando-se uma rampa de potencial de  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  até alcançar  $60\text{V}$ , o qual foi mantido durante  $2 \text{ horas}$ <sup>68</sup>, utilizando-se uma fonte de tensão estabilizada  $60\text{V}/2\text{A}$  Tectrol<sup>®</sup>. Após anodização o eletrodo foi cuidadosamente lavado pela imersão do mesmo em água deionizada e, então seco em  $\text{N}_2$ . Como tratamento final foi calcinado sob temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $30 \text{ min}$  conforme procedimento descrito na literatura<sup>68,105,106</sup>.

### 3.5 Preparação do eletrodo bicomponente de $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$

Os eletrodos bicomponentes de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  foram preparados utilizando-se a técnica de anodização eletroquímica de acordo com a literatura<sup>105</sup>. Placas de tungstênio (W) foram submetidas à anodização conforme descrito previamente. Após anodização, sem o tratamento térmico, o mesmo foi submetido à eletrodeposição

catódica em solução precursora obtida pela dissolução de pó de Ti em  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NH}_3$ <sup>63</sup>. Titânio metálico (1 g) foi dissolvido em solução contendo uma mistura de 45 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% volume) com 5 mL de amônia concentrada. Após total dissolução do Ti, a solução foi submetida à agitação durante 2 dias e posteriormente tratada com  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ . Ao final corrigiu-se o pH da solução para 1,7 com  $\text{NH}_3$  10% (v/v). Previamente à eletrodeposição, esta solução precursora foi diluída em etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  na proporção 5/20/75 (v/v). A chapa de  $\text{W}/\text{WO}_3$  foi então submetida à eletrodeposição catódica nesta solução utilizando a aplicação de potencial de -0,95 V (vs. Ag/AgCl, KCl saturado) durante 25 minutos em um potenciostado/galvanostato Autolab PGSTAT 302. Após este procedimento o eletrodo foi calcinado a 450 °C por 30 min.

### 3.6 Caracterização dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , $\text{W}/\text{WO}_3$ e $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

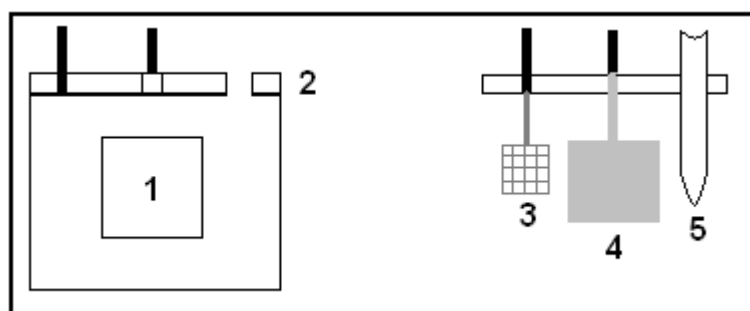
Análises morfológicas da superfície destes eletrodos/semicondutores foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura FE-SEM de alta resolução, com fonte de elétrons por emissão de campo, da marca JOEL, modelo JSM - 7500-F e ao Microscópio de Força Atômica Digital Instruments –Veeco modelo MultiMode Nanoscope IIIa. Também foram submetidos à análise de difração de Raios X usando equipamento Rigaku, modelo Rink 2000, equipado com anodo rotatório.

A fotoatividade dos eletrodos foi analisada por medidas de voltametria de varredura linear em meio de sulfato 0,100 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito. As curvas de fotocorrente vs potencial foram registradas no escuro e sob irradiação de lâmpada de Xe 150 W (Oriol livre de ozônio, modelo 6255) na região do ultravioleta (280-400 nm-modelo Oriol 66216) e visível (420-630 nm- modelo Oriol 66219). Nos registros de fotocorrentes obtidos para os eletrodos  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{W}/\text{WO}_3$  e  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, uma rede de platina como eletrodo auxiliar, eletrodo Ag/AgCl, KCl saturado como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho ( $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{W}/\text{WO}_3$ ,  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ). A fonte de irradiação foi posicionada a 7 cm de distância da superfície do eletrodo de trabalho com intensidade de irradiância de 3,90  $\text{mW cm}^{-2}$  na região do ultravioleta. Um potenciostado/galvanostato Autolab PGSTAT 302 foi usado nos experimentos de fotocorrentes sob velocidade de varredura de 10  $\text{mV s}^{-1}$ .

### 3.7 Célula Fotoeletroquímica

Utilizou-se uma célula fotoeletroquímica constituída em teflon com capacidade para tratamento de 30 mL de solução nos experimentos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico. Nesta célula foi inserida uma janela de quartzo 4,0X2,50 cm (1) posicionada no centro da face submetida à irradiação. No interior da célula foi inserido o eletrodo de trabalho, Ti/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> ou bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (3), contra eletrodo de platina (4) e uma entrada para o borbulhador de ar comprimido (5), conforme o esquema na Figura 8.

**Figura 8.** Esquema da cela fotoeletroquímica: (1)- janela de quartzo, (2)- tampa da cela, (3)- contra-eletrodo, (4)- eletrodo de trabalho e borbulhador de ar comprimido (5).



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

### 3.8 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos corantes de cabelo

Os experimentos realizados para oxidação fotoeletrocatalítica de solução concentração  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  dos corantes de cabelo vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99 foram conduzidos sob densidade de corrente controlada de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  e irradiação de lâmpada de xenônio 150 W livre de ozônio da Oriel modelo 6255, operando nas regiões do ultravioleta (280-400 nm) e visível (420 a 630 nm) sob temperatura ambiente. As soluções dos corantes de cabelo, preparadas em meio aquoso, foram submetidas a tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico e as amostras analisadas em tempos controlados. A influência de parâmetros tais como densidade de corrente fixa e variação de pH, foram realizadas com ajustes da solução original com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído (nas faixas ácida) e com NaOH diluído (nas faixas básicas). O monitoramento dos produtos obtidos após os tratamentos

fotoeletrocatalítico e fotocatalítico foi realizado através de análises de alíquotas tomadas durante o experimento e analisado por espectrofotometria UV-Vis, análise de carbono orgânico total e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD).

Estudou-se também a oxidação fotoeletrocatalítica da solução da mistura dos corantes vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99 e da amostra de resíduo líquido gerado a partir do tingimento capilar. Nessa etapa utilizou-se 30 mL de uma solução proveniente da primeira lavagem de uma pessoa que tingiu os cabelos com o produto HF56<sup>®</sup>. A tintura comercial HF56<sup>®</sup> foi preparada seguindo recomendações do fabricante. O conteúdo do frasco contendo 120 g do material foi aplicado diretamente nos cabelos. Segundo rótulo do fabricante o mesmo contém: água, extrato de algas, sorbitol, álcool benzílico, EDTA, ácido cítrico, trietanolamina, 1,2-propanodiol, glicose, hidroxietil celulose, cloreto de hidroxipropiltrimônio de guar, diazolidinil ureia, bataína cocamidopropil, Marrom básico 17, Azul HC 2, Azul básico 99, Marrom básico 16, Violeta ácido 43, Vermelho básico 76 e Amarelo básico 57.

### **3.8.1 Espectrofotometria na região do UV-Vis**

As medidas espectrofotométricas realizadas para o produto da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos corantes de cabelo vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99 foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS de arranjo linear de diodo da Hewlett Packard, modelo 8453, interfaciado a um programa UV-visible Chemstation Software, da Hewlett Packard modelo HP-854X. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 700 nm.

### **3.8.2 Remoção de carbono orgânico total**

A degradação da matéria orgânica durante a oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica foi monitorada pela determinação do teor de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono total e inorgânico, modelo TOC VCP-N Shimadzu acoplado a um injetor automático ASI.

Para a determinação do teor de carbono total (CT), a amostra injetada foi carregada para um tubo de combustão contendo Pt suportada em alumina a 680° C sofrendo oxidação catalítica a CO<sub>2</sub>. Para a determinação do teor de carbono inorgânico (CI) a amostra foi novamente injetada e reagiu com ácido clorídrico 10%, sendo que, todo o carbono inorgânico convertido a CO<sub>2</sub> foi detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O valor de COT foi obtido pela diferença entre CT e CI. Os padrões de CT e CI foram preparados e armazenados, conforme instrução no manual do equipamento.

### 3.8.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O desenvolvimento do método cromatográfico para a determinação dos corantes de cabelo contou com a parceria de Jefferson Honório Franco, que otimizou a metodologia como parte do seu trabalho de dissertação de mestrado realizado em nosso grupo de pesquisa orientado pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Valnice Boldrin.

As medidas de CLAE-DAD foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AT, utilizando detector de arranjo de diodos (modelo SPD-M10AVP). A separação cromatográfica dos corantes analisados foi realizada em coluna analítica de fase reversa da marca Luna-C18 (250 × 4,60 mm i.d., 5,00 µm); Phenomenex e uma pré-coluna do mesmo material, de 1,00 cm de comprimento, para reter impurezas e partículas indesejadas nas amostras, protegendo assim a coluna principal. Em todas as análises cromatográficas as amostras foram previamente filtradas em filtros de PTFE 0,45 µm, utilizando-se como fase móvel ACN/água 35:65 com adição do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio e vazão de 0,4 mL min<sup>-1</sup>.

A análise cromatográfica dos corantes de cabelo vermelho básico 51, Marrom Básico 16 e Azul Básico 99 foram realizadas utilizando amostras preparadas dos respectivos padrões e, monitorou-se também as amostras obtidas após os tratamentos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

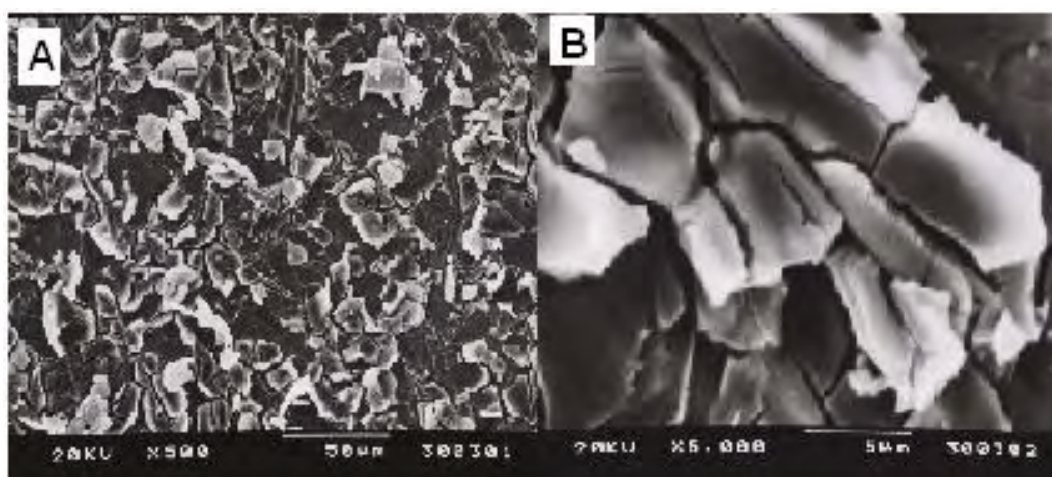
Os eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$ ,  $\text{W/WO}_3$  e  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  foram caracterizados morfológicamente e fisicamente por microscopia eletrônica de alta resolução (FE-SEM), com fonte de elétrons por emissão de campo, espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX), análise de Raios X e Microscopia de Força Atômica. Também realizam-se estudos eletroquímicos de fotoatividade através da voltametria de varredura linear.

### 4.1 Caracterização morfológica dos eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2$ , $\text{W/WO}_3$ e $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$

#### 4.1.1 Eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2$

A Figura 9 ilustra os dados de microscopia eletrônica de varredura para o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  preparado pelo método sol-gel<sup>107</sup> que foi tomada de um eletrodo de  $\text{TiO}_2$  preparado de modo semelhante utilizando nesse projeto. A imagem da Figura 9-A mostra um recobrimento com estrutura não uniforme, apresentando uma superfície bem irregular do eletrodo, marcado por um aspecto quebradiço (barro rachado) impossibilitando a visualização dos cristais em sua superfície, melhor observada com a magnificação da imagem, Figura 9-B.

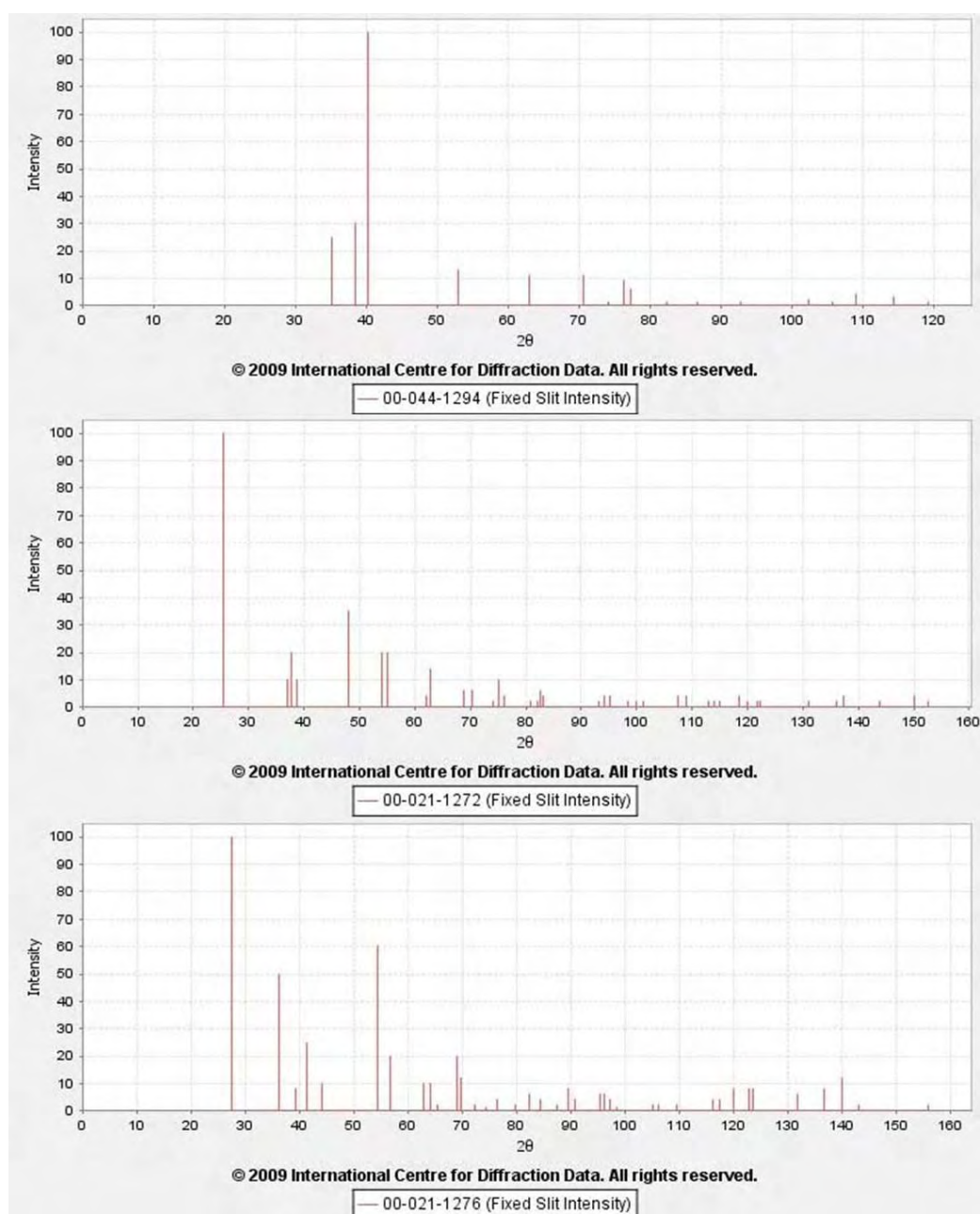
**Figura 9.** Microscopias eletrônicas de varredura do eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  preparada pelo método sol-gel.



Fonte: Guaraldo, T. T. et al, 2011.

A seguir investigou-se a estrutura do eletrodo por difratometria de Raios X. Os difratogramas de Raios X apresentados na Figura 11 indicam picos de difração que permite identificar a fase titânio metálico e do  $\text{TiO}_2$  quando comparadas com as fichas cristalográficas do Ti (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1271) e rutilo (ficha 00-021-1276), respectivamente segundo a base da PDF (*Powder Diffraction File*) da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), Figura 10.

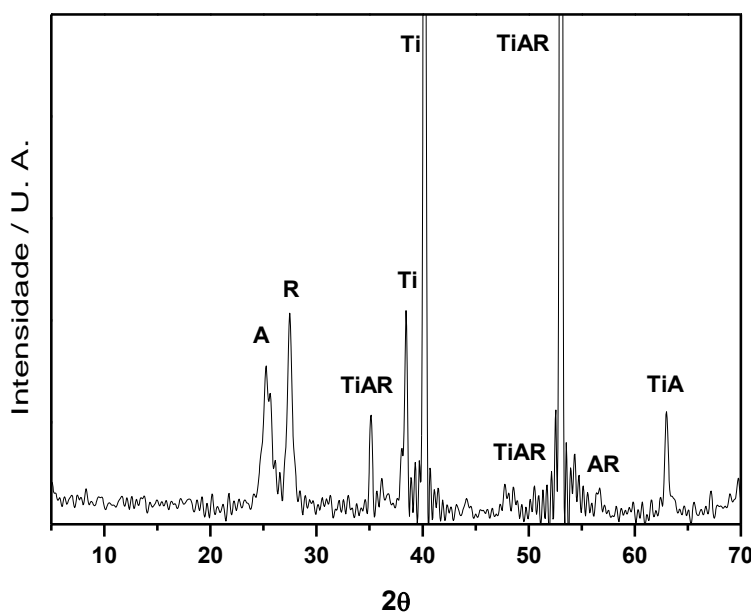
**Figura 10.** Fichas cristalográficas do Ti (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1271) e rutilo (ficha 00-021-1276), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File).



Fonte: PDF (Powder Diffraction File).

Na Figura 11, observa-se que o filme de dióxido de titânio suportado em titânio metálico apresenta de duas fases de  $\text{TiO}_2$  rutilo e  $\text{TiO}_2$  anatase, sendo que os picos de 100% de intensidade destas fases são localizadas em  $2\theta = 28$  e 25, respectivamente. Sendo a anatase a forma fotoativa com maior aplicação nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico<sup>103</sup>. Investigou-se a seguir a composição destas fases.

**Figura 11.** Difratograma de Raios x do semiconductor calcinado a 450 °C por 3h preparado pelo método sol-gel. As siglas utilizadas definem as fases encontradas, Ti (Titânio substrato), A (anatase), R (rutilo).



**Fonte:** Guaraldo, T. T. et al, 2011.

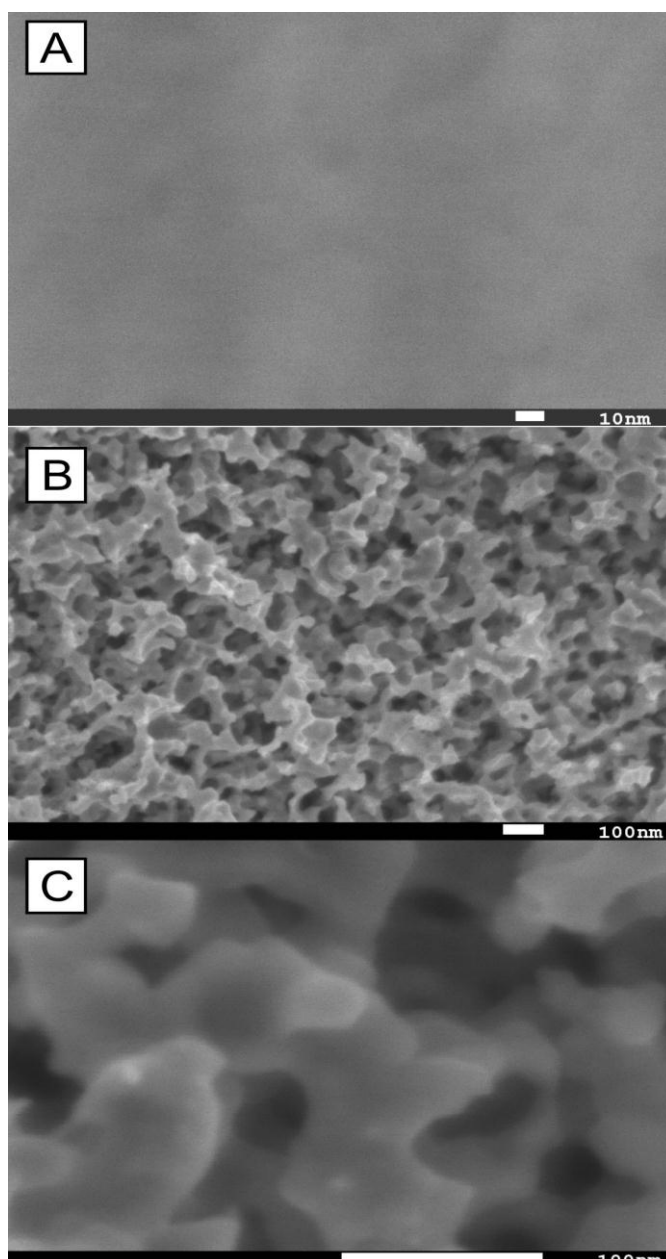
O difratograma da Figura 11 indica que o material é formado por uma mistura alotrópica das fases do  $\text{TiO}_2$ . Considerando as intensidades relativas desses picos, pela interpretação da área abaixo dos picos, a proporção de cada fase pode ser calculada. A partir dos resultados a proporção anatase/rutilo é igual a 0,25. As siglas utilizadas definem as fases encontradas sendo Ti (Titanio substrato), A (anatase), R (rutilo) e as siglas mistas representam picos que pertencem a mais de uma fase.

#### 4.1.2 Eletrodo de $\text{W/WO}_3$

A Figura 12 ilustra a morfologia, através das imagens de microscopias eletrônicas de varredura, da superfície do eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  preparado pelo

método de anodização em meio de fluoreto de sódio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 12-A apresenta a superfície do tungstênio (substrato) sem tratamento de anodização. Na Figura 12-B, observa-se formação do filme de  $\text{WO}_3$ , na forma nanoporosa, na superfície do tungstênio melático bem homogênea, aplicando um potencial de 60V em 2 horas de anodização, com tamanhos de poros em torno de 100 nm, sendo melhor observado na imagem capturada com magnificação, Figura 12-C.

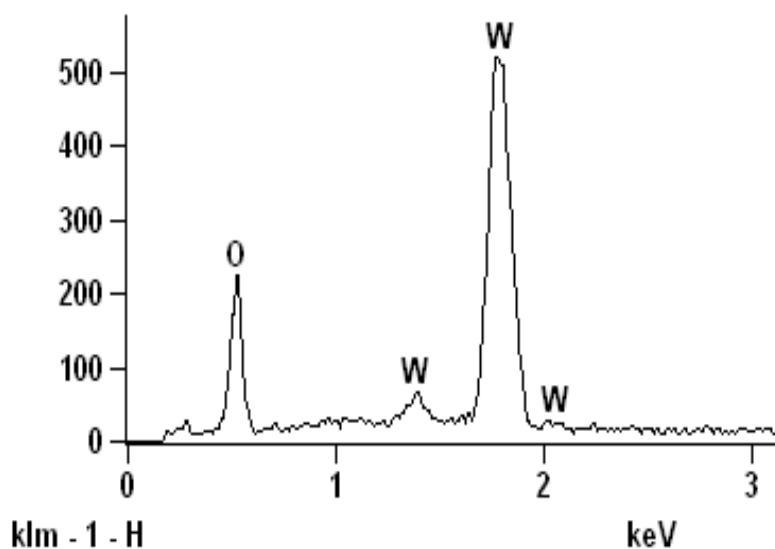
**Figura 12.** Microscopias eletrônicas de varredura do eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  na forma nanoporosa, preparada pelo método de anodização. (A)- placa de W, (B)- filme de  $\text{WO}_3$  na forma nanoporosa e (C)- imagem com magnificação de (B).



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Para diagnosticar a possível contaminação no processo de síntese do filme de  $W/WO_3$  e também elucidar a presença dos elementos químicos constituintes do filme de  $WO_3$ , o eletrodo foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX). A Figura 13 ilustra a intensidade relativa dos picos característicos de oxigênio e tungstênio identificados na superfície. As amostras são predominantemente de tungstênio e de oxigênio, sem vestígios de flúor, confirmando a formação do filme de  $W/WO_3$  sem contaminantes que possam interferir na eficiência do material aplicado como eletrodo nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico.

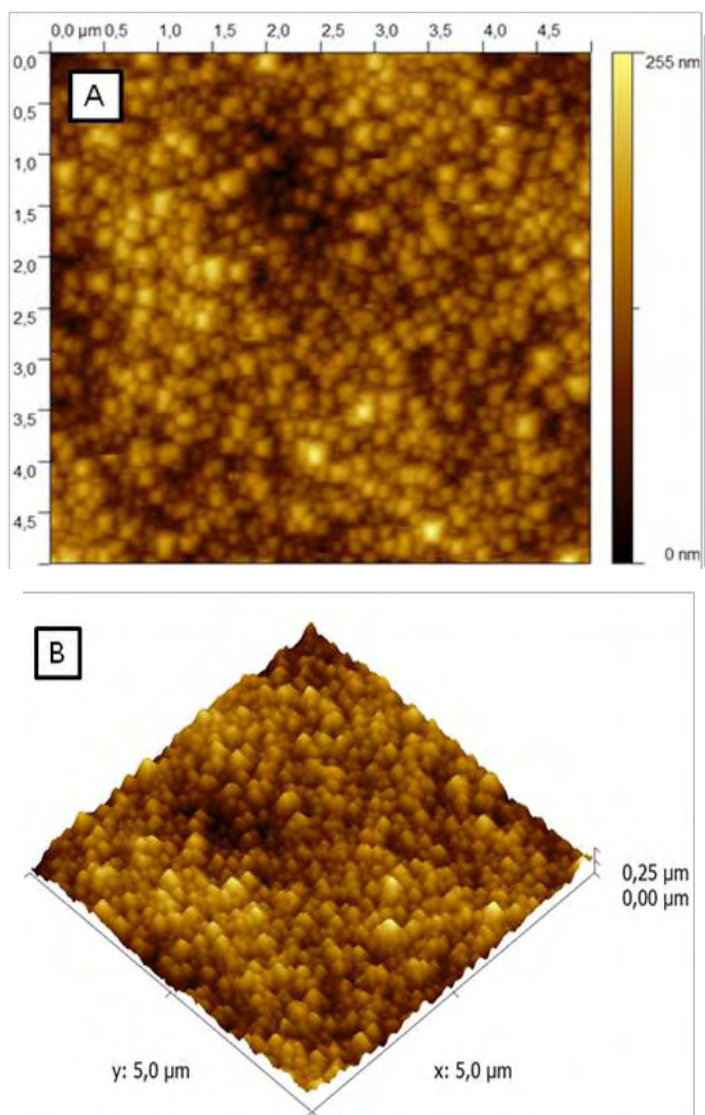
**Figura 13.** Imagens de EDX do eletrodo de  $W/WO_3$  obtido pela anodização da placa de W em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  NaF a 60V por 2h, calcinado a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (30 min).



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 14, a topografia em imagens bidimensional e tridimensional do eletrodo de  $W/WO_3$ , mostra uma uniformidade do filme de  $WO_3$  formadas na superfície do substrato (tungstênio) com tamanhos dos nanoporos ao redor de 100 nm, como também observado pela microscopia eletrônica de varredura.

**Figura 14.** Microscopia de Força Atômica do eletrodo de  $W/WO_3$ , preparado pelo método sol-gel. Área de scan  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$  (bidimensional e tridimensional).

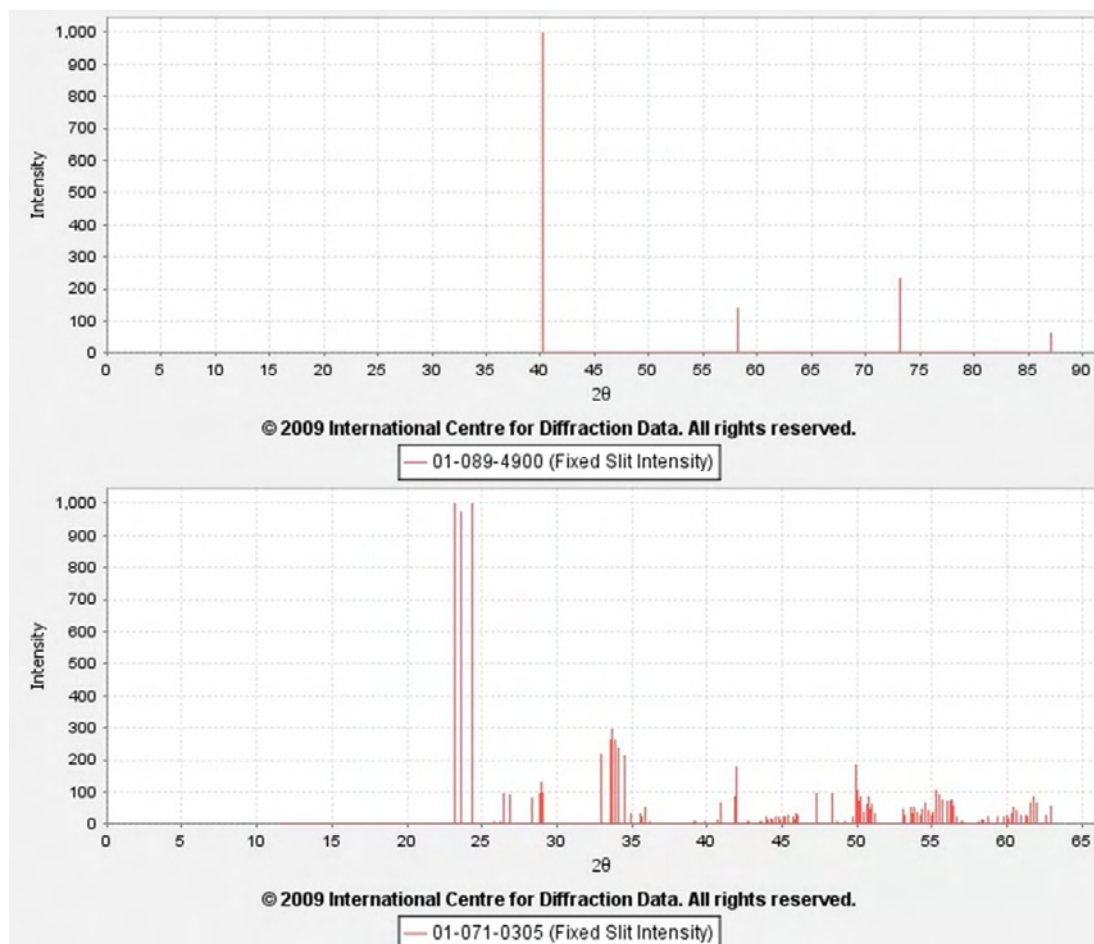


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A análise do eletrodo de  $W/WO_3$  realizou-se em uma área de *scan* de  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$  (bidimensional e tridimensional) usando modo de contato intermitente (tapping mode).

A análise por difratometria de Raios X dos eletrodos de  $W/WO_3$  são apresentados na Figura 16. Segundo a base da PDF (*Powder Diffraction File*) da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) a ficha cristalográfica para o tungstênio metálico (ficha 01-089-4900) e filme de  $WO_3$  na forma monoclinica (ficha 01-071-0305) é mostrada na Figura 15.

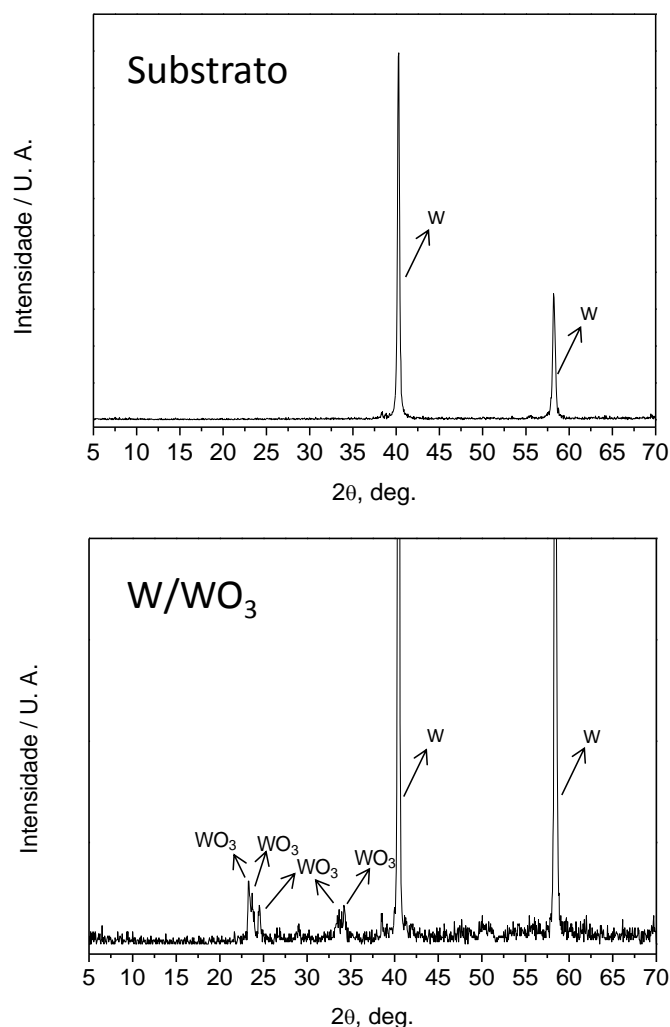
**Figura 15.** Fichas cristalográficas do W (ficha 01-089-4900) e do  $\text{WO}_3$  na forma monoclinica (ficha 01-071-03005), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File).



**Fonte:** PDF (Powder Diffraction File).

Na Figura 16, os difratogramas de raios X apresentam as intensidades de picos do filme de  $\text{WO}_3$ , obtido pela anodização da placa de W após 2 h a 60V em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  NaF, submetidos a tratamento térmico a  $450^\circ \text{C}$  (30 min). Evidenciou-se intensidade de cinco picos majoritários na amostra de  $\text{WO}_3$  em:  $2\theta = 23,22$ ,  $2\theta = 23,66$ ,  $2\theta = 24,40$ ,  $2\theta = 33,26$  e  $2\theta = 34,10$ . Esses picos quando comparados ao padrão das fichas JCPDF, Figura 15, indicam a formação de uma estrutura monoclinica altamente cristalina do  $\text{WO}_3$  na superfície do substrato. A literatura reporta que a fase monoclinica de  $\text{WO}_3$  é aplicada na oxidação da água e de espécies orgânicas sob radiação no comprimento de onda do visível<sup>108-110</sup>.

**Figura 16.** Difratogramas de Raios X do substrato de tungstênio metálico (A) e do eletrodo de  $W/WO_3$  (B) calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por minutos, preparado pelo método de anodização em meio a fluoreto  $0,15\text{ mol L}^{-1}$  na forma de material nanoporoso.

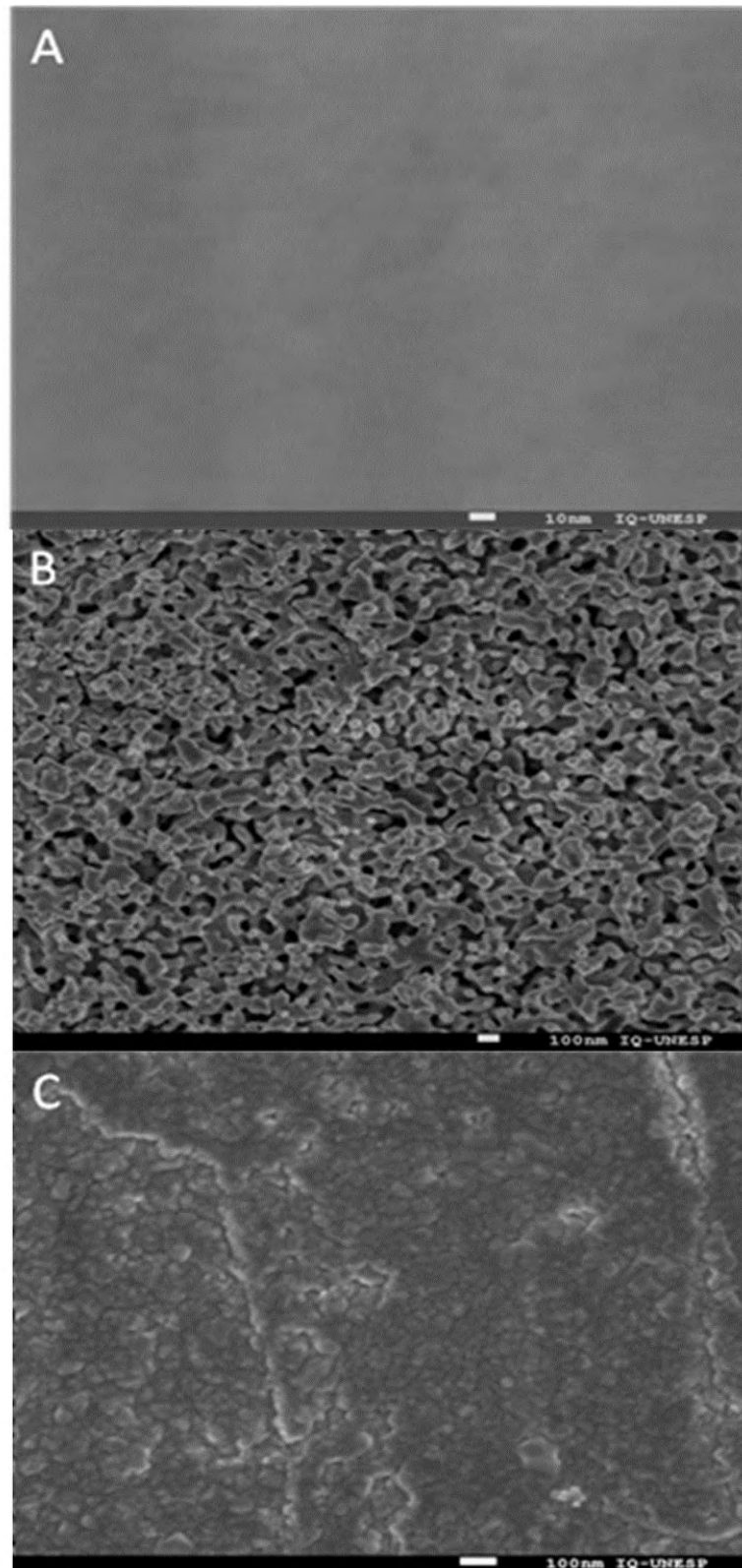


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

#### 4.1.3 Eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$

No estudo de caracterização do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  analisado pela microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, Figura 17, observa-se total recobrimento da superfície de  $WO_3$  pelo filme de  $TiO_2$ , Figura 17-B, após a eletrodeposição catódica durante 25 minutos aplicando um potencial de  $-0,95\text{ V}$ , Figura 17-C. Estes resultados confirmam a formação do filme bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ .

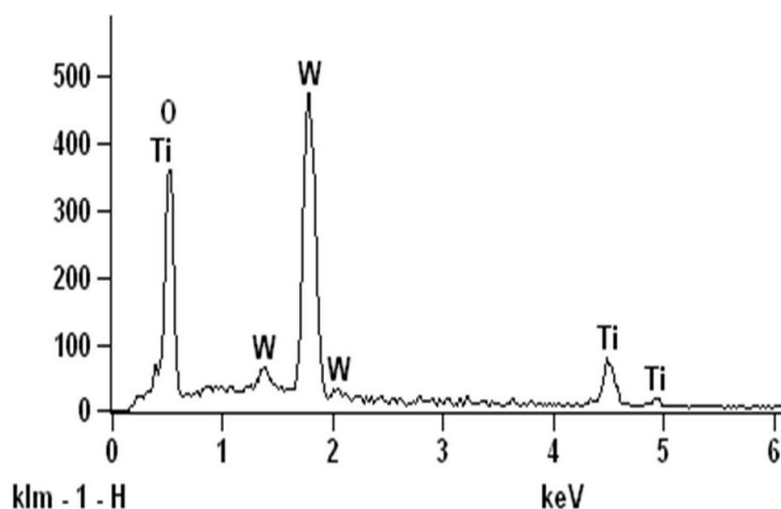
**Figura 17.** Microscopias eletrônicas de varredura do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ . (A)- placa de W, (B)- eletrodo de  $WO_3$  e (C)- eletrodo bicomponente de  $W/WO_3TiO_2$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX) comprova a presença dos elementos constituintes do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ . A Figura 18 mostra a intensidade relativa dos picos característicos de oxigênio e tungstênio identificados na superfície. As amostras são predominantemente de tungstênio, oxigênio e titânio, sem vestígios de flúor e nitrogênio, confirmando a formação do filme de  $W/WO_3/TiO_2$  sem contaminantes que possam interferir na eficiência do material aplicado como eletrodo nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico.

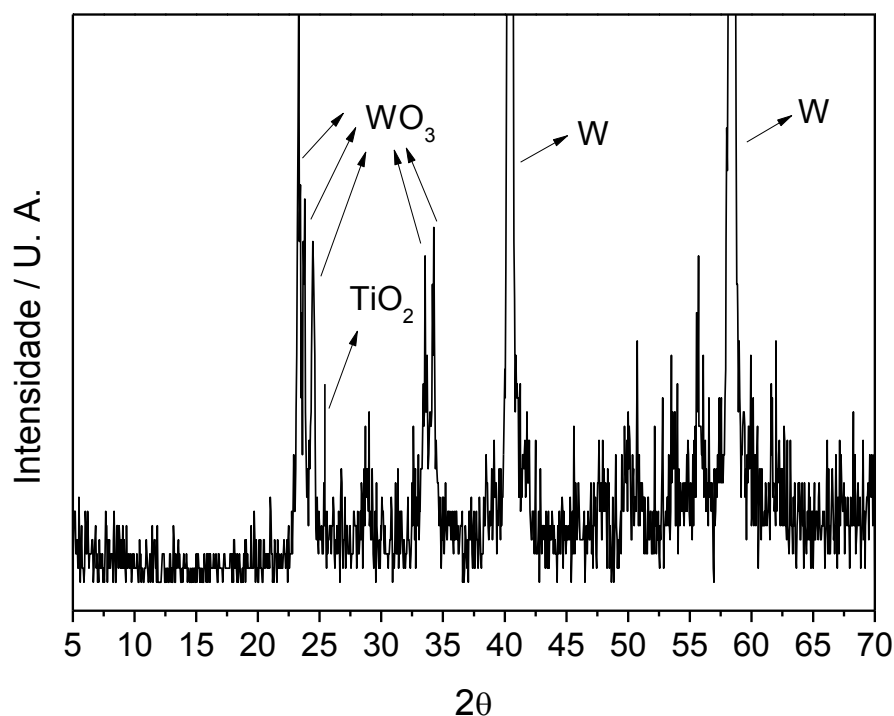
**Figura 18.** Imagens de EDX do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  obtido pela anodização da placa de W em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  NaF a 60V por 2h seguida da eletrodeposição de  $TiO_2$ , calcinado a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (30 min).



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Os difratogramas de Raios X, Figura 19, indicam que o material é formado por uma mistura dos filmes de  $WO_3$  e  $TiO_2$ . O filme de  $WO_3$  indica intensidade de cinco picos majoritários na amostra de  $WO_3$  em:  $2\theta = 23,22$ ,  $2\theta = 23,66$ ,  $2\theta = 24,40$ ,  $2\theta = 33,26$  e  $2\theta = 34,10$ , como mostrado anteriormente. A intensidade em  $2\theta = 25,00$  indica a presença do filme de  $TiO_2$ , na fase anatáse, porém com baixo sinal devido a baixa concentração da solução precursora de titânio. Dessa forma comprova-se a formação do eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  através do método de anodização seguida da eletrodeposição.

**Figura 19.** Difratoograma de Raios X do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  preparado pelo método de anodização em meio a fluoreto  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  seguida a eletrodeposição, calcinado a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos.



Fonte: Produzido pelo próprio autor.

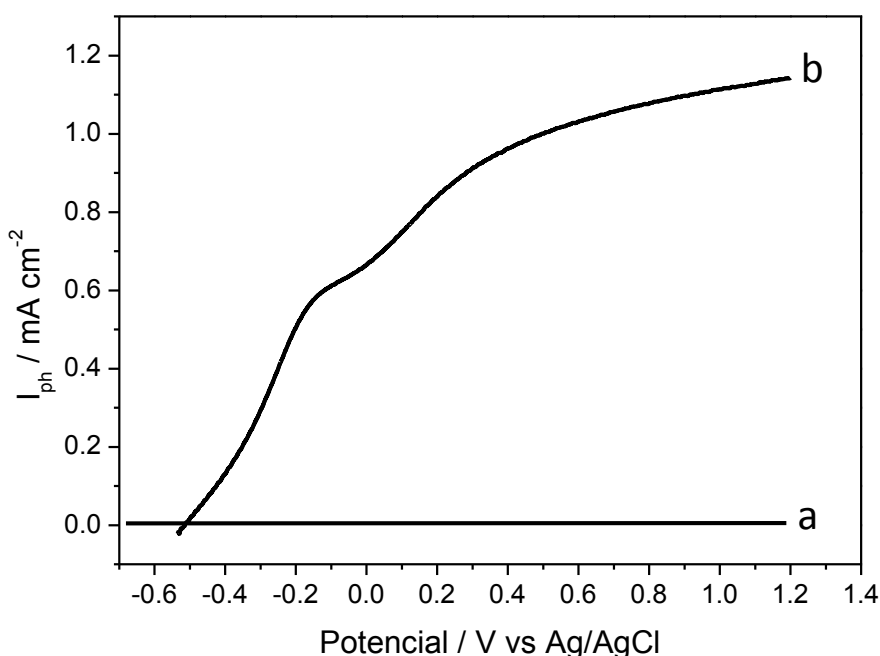
#### 4.2 Fotoatividade dos eletrodos de $Ti/TiO_2$ , $W/WO_3$ e $W/WO_3/TiO_2$

Registrou-se voltamogramas de curvas de varredura linear ( $0,01 \text{ V s}^{-1}$ ) para os eletrodos de  $Ti/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e do bicomponente  $W/WO_3/TiO_2$  com área exposta a irradiação de  $4,0 \text{ cm}^2$ , no intervalo de  $-0,55$  a  $1,5 \text{ V}$  em solução de sulfato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito. Os voltamogramas foram registrados sob irradiação da lâmpada de xenônio  $150 \text{ W}$  da Oriel operando nas regiões de ultravioleta ( $280$  a  $400\text{nm}$ ), e visível ( $420$  a  $630 \text{ nm}$ ) através da utilização de filtros. Em todos os experimentos utilizou-se célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos: eletrodo de referência- $Ag/AgCl$  ( $KCl$  saturado); como contra eletrodo uma rede de platina e eletrodo de trabalho de  $Ti/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , funcionando como fotoanodos.

As curvas das Figuras 20 e 21 ilustram o comportamento da fotocorrente para os eletrodos de  $Ti/TiO_2$  e  $W/WO_3$  avaliados na ausência de luz UV, cuja corrente é negligenciável. Este comportamento comprova que sem ativação do eletrodo pela

irradiação há geração de poucas  $e^-/h^+$  (elétron/buraco) no semicondutor e por consequente não há transferência de  $e^-$  para o contra eletrodo<sup>111</sup>. No entanto observa-se que a Figura 20 (curva b), a fotocorrente aumenta sob irradiação UV (280-400 nm), em potencial de -0,4 V para o eletrodo nanoporoso de Ti/TiO<sub>2</sub>, preparado pelo método de sol-gel, obtendo-se uma fotocorrente máxima de aproximadamente 1,20 mA cm<sup>-2</sup>. Esse comportamento de fotocorrente é típico de um semicondutor do tipo n funcionando como fotoanodo na presença de irradiação ultravioleta com  $\lambda < 380\text{nm}$ <sup>112</sup>.

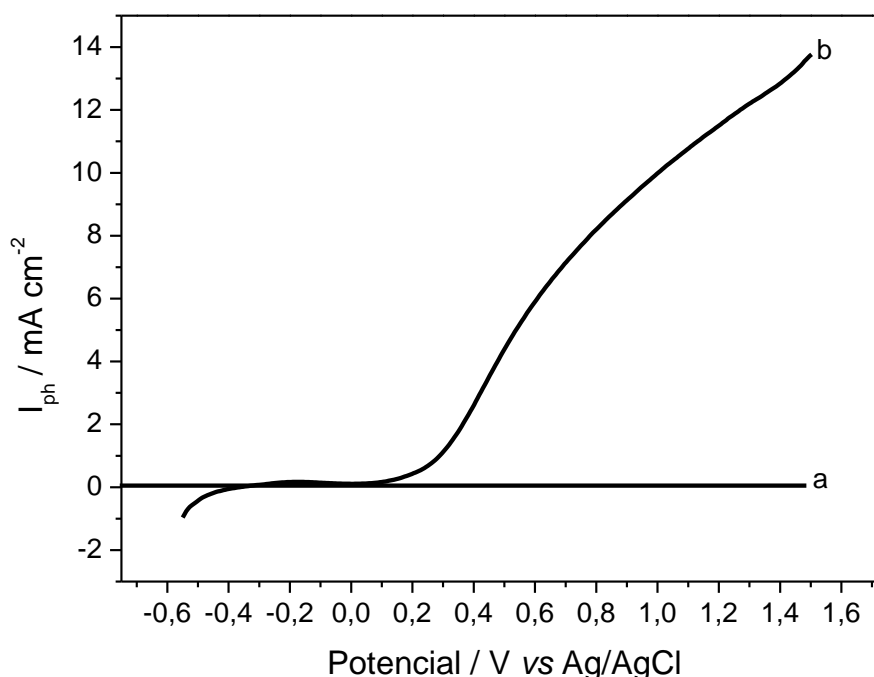
**Figura 20.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, sem irradiação (curva a) e com irradiação (curva b) sob lâmpada de xenônio 150 W na região do UV (280-400 nm), em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 5,35 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A Figura 21 mostra que o fotoanodo de W/WO<sub>3</sub>, sob irradiação UV, promove o aumento de fotocorrente a partir de potencial 0,2 V com valor máximo de fotocorrente de 14 mA cm<sup>-2</sup>, curva b. Ainda observa-se que para a mesma área geométrica, o valor de fotocorrente do eletrodo de W/WO<sub>3</sub> é aproximadamente 12 vezes maior em relação ao eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> sob a mesma irradiação.

**Figura 21.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo de W/WO<sub>3</sub>, sem irradiação (curva a) e com irradiação (curva b) sob lâmpada de xenônio 150 W na região do UV (280-400 nm), em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 5,35 e v = 10 mV s<sup>-1</sup>.

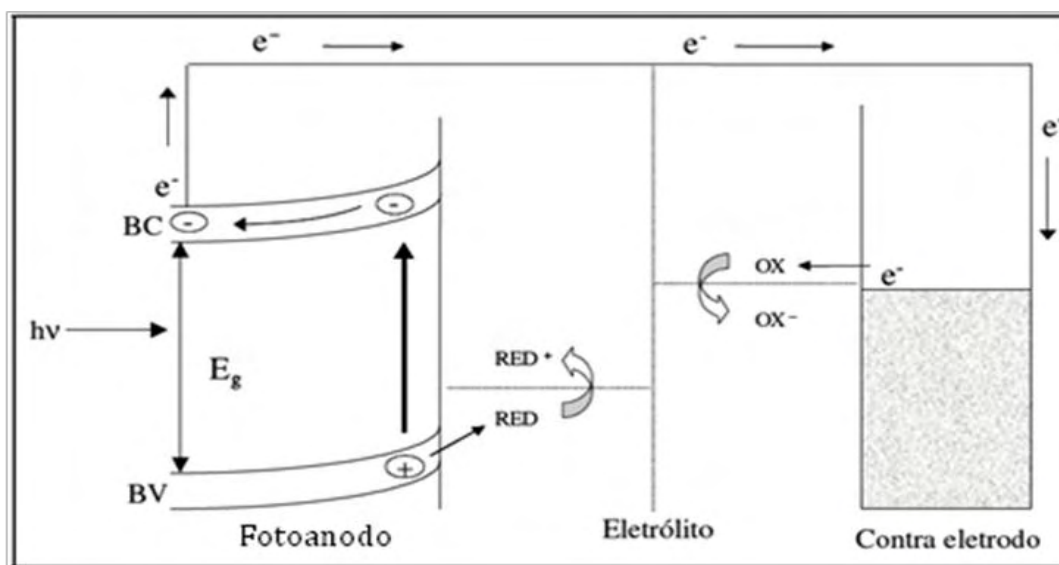


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A diferença na intensidade de fotocorrente gerada entre esses eletrodos analisados acima é atribuída ao aumento da área fotoativa e organização do filme de WO<sub>3</sub> formado eletroquimicamente. Isto favorece uma maior separação das cargas elétron/buraco geradas no processo.

É possível observar que para os eletrodos do tipo n (TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>), há aumento de fotocorrente sob irradiação, com energia maior ou igual a energia da banda proibida, “band gap” (E<sub>g</sub>) destes eletrodos de 3,0-3,2 eV para o TiO<sub>2</sub> e de 2,5-2,8 eV (λ>380 nm) para o WO<sub>3</sub>. Nestas condições, há ativação de ambos os eletrodos e fotogeração de cargas, elétrons (e<sup>-</sup>) e buracos (h<sup>+</sup>), onde os elétrons são dirigidos para as bandas de condução (BC) e as buracos para a banda de valência (BV) do eletrodos<sup>63</sup>, como ilustrado na Figura 22. Neste caso, sob potencial mais positivo que o potencial de banda plana, “flat band”, no eletrodo irradiado no UV, observa-se um gradiente de densidade de corrente que impulsiona as buracos na direção da superfície do eletrodo e os elétrons para o contra eletrodo (rede de platina) não fotoativo<sup>64</sup>. Este processo diminui a recombinação do par elétron/buraco fotogerado.

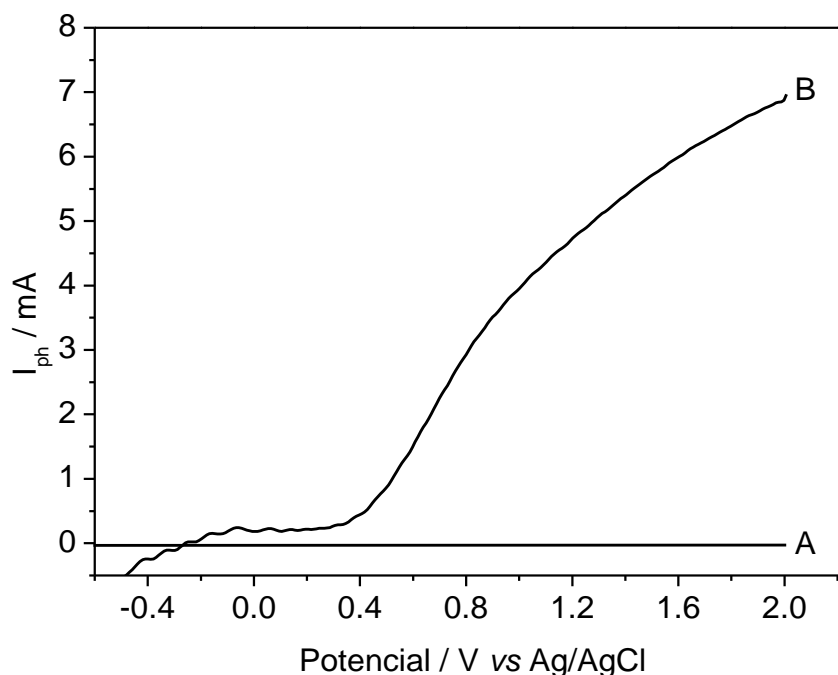
**Figura 22.** Representação esquemática do diagrama de uma reação fotoeletrocatalítica RED: substrato redutor; OX: substrato oxidante.



**Fonte:** Paschoal, F. M. M. (2008, p. 32)<sup>113</sup>.

A Figura 23 (curva b) ilustra o estudo de fotoatividade do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação UV (280-400 nm). A curva voltamétrica apresenta aumento da fotocorrente em dois patamares. Uma em potencial de -0,2 V até aproximadamente 0,2 V; com valor de fotocorrente de aproximadamente  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , devido à contribuição do filme fino de  $TiO_2$  presente na composição do eletrodo, a partir da sua eletrodeposição em meio a solução precursora de Ti. A outra curva inicia em potencial de 0,2 V; com valor de fotocorrente de aproximadamente  $7,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , devido à contribuição do  $WO_3$ , na superfície, presente na composição do fotoanodo. Apesar da ausência do dado de espessura do eletrodo bicomponente, possivelmente essa espessura seja fina suficiente para permitir a passagem da irradiação da camada de  $TiO_2$  até alcançar a camada de  $WO_3$  ou provavelmente devido a presença de rachaduras do filme de  $TiO_2$  na superfície do material, possibilitando assim a fotoativação de ambos os filmes na presença de irradiação ultravioleta.

**Figura 23.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sem irradiação (curva A) e com irradiação (B) de lâmpada de xenônio 150 W na região do UV (280-400 nm), em  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$ , pH= 5,35 e  $v = 10$  mV  $s^{-1}$ .

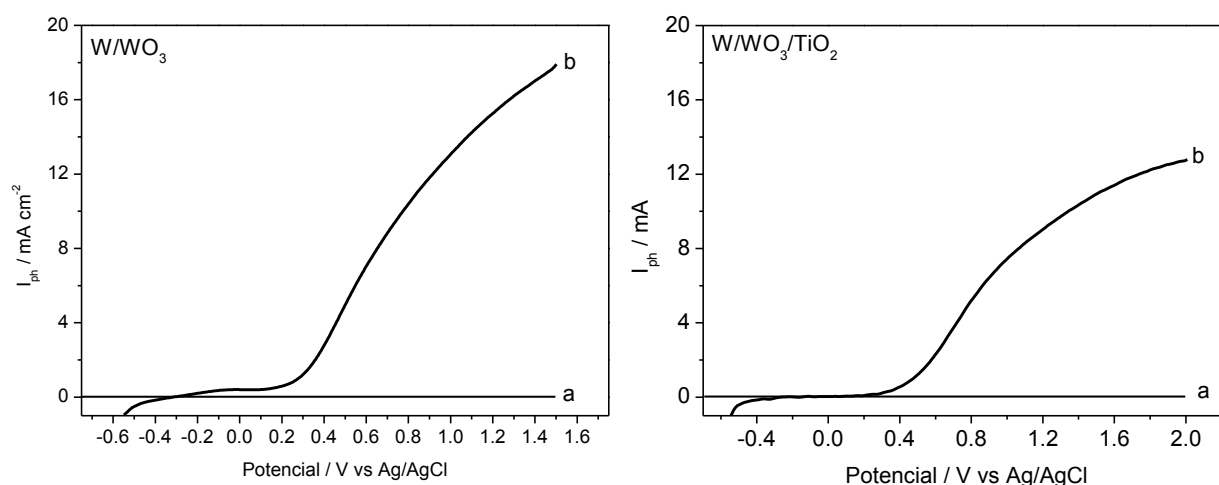


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

O processo envolvido na fotoativação do fotoanodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  pode ser explicado, de acordo com a Figura 7. Quando a superfície do fotoanodo  $Ti/TiO_2$  é fotoexcitada, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução (bc), como em um processo usual. No entanto devido a um alinhamento de bandas de energia há injeção eletrônica na camada de  $WO_3$ . Concomitantemente, as buracos foto geradas na banda de valência do  $WO_3$ , deslocam-se na direção oposta dos elétrons, para a banda de valência do  $TiO_2$ , aumentando a quantidade de buracos na superfície do fotoanodo<sup>73</sup>.

Com o intuito de testar o processo de fotoativação dos eletrodos de  $W/WO_3$  e do bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , utilizou-se radiação na região visível (420-630 nm). Os Valores de fotocorrente desses materiais sob radiação visível são apresentados na Figura 24.

**Figura 24.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para os eletrodos de  $W/WO_3$  e bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sem irradiação (curva a) e com radiação (curva b) na região do visível (420-630 nm), em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH= 5,35$  e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

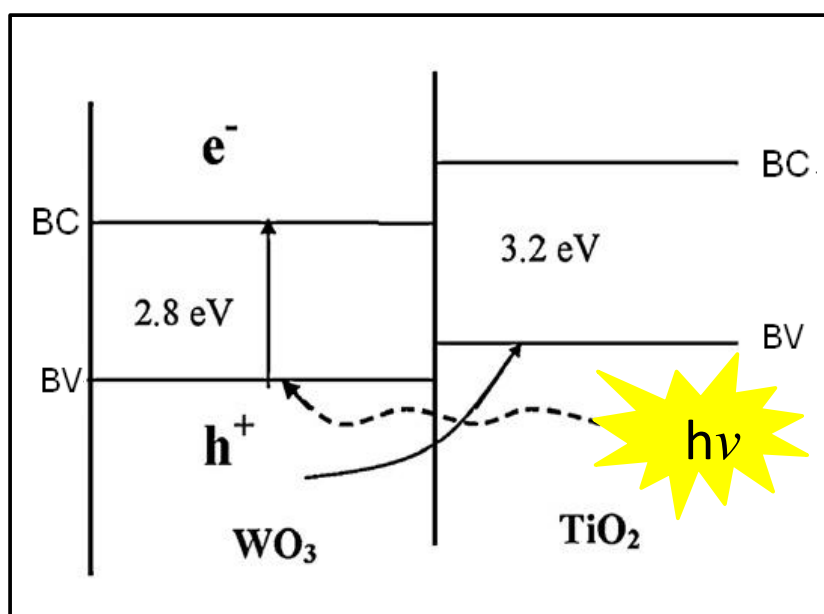
A fotocorrente de  $WO_3$ , Figura 24, ilustra o valor máximo de fotocorrente superior à irradiação no comprimento de onda no ultravioleta, aproximadamente  $18,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , uma vez que a forma monoclinica do filme de  $WO_3$ , formado pelo método de anodização, favorece sua ativação na região do visível (420-630 nm). A literatura reporta<sup>114</sup> máxima fotoatividade na faixa de 515-480 nm para filmes de  $WO_3$  com estrutura cristalina monoclinica com *band gap* entre 2,41-2,58 eV. Esse comportamento sugere que o método de anodização para a obtenção de filmes de  $WO_3$  é uma excelente estratégia para aumentar a absorção de luz na região de comprimento de onda acima de 480 nm<sup>115</sup>.

Na fotoatividade do bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , Figura 24, a fotocorrente é negligenciável na região correspondente ao intervalo de potencial de -0,4 a 0,2 V, uma vez que a ativação do filme de  $TiO_2$ , presente na superfície do eletrodo, ocorre somente sob irradiação na região do ultravioleta quando a constituição do filme de  $TiO_2$  é predominantemente da fase anatase. A partir do valor de potencial de 0,2 V, observa-se um crescimento no valor da fotocorrente até o valor máximo de aproximadamente  $14,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , correspondente à ativação do filme de  $WO_3$  que compõe o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  fotoativado na região do visível (420-630 nm), apresentando-se um valor maior em relação à fotoatividade na região do ultravioleta, em conformidade com a fotoatividade do  $WO_3$  na região do visível.

No entanto, os resultados são bastante interessantes pois mostram que filmes de  $W/WO_3/TiO_2$  apresentam fotoatividade na região do visível, ampliando a potencialidade de filmes bicomponentes a partir de  $TiO_2$  que não são fotoexcitados em região de  $\lambda > 380$  nm. Também observa-se que mesmo com o total recobrimento do filme de  $WO_3$  pelo filme de  $TiO_2$ , evidencia-se mesmo assim fotocorrente correspondente ao filme de  $WO_3$  devido possivelmente a fina camada do filme de  $TiO_2$  presente na superfície do eletrodo.

A Figura 25 ilustra o comportamento do filme bicomponente de  $WO_3/TiO_2$  sob radiação na região do visível.

**Figura 25.** Diagrama de energia do filme bicomponente de  $WO_3/TiO_2$  sob irradiação na região do visível.



**Fonte:** Georgieva, J. et al, 2012<sup>74</sup>.

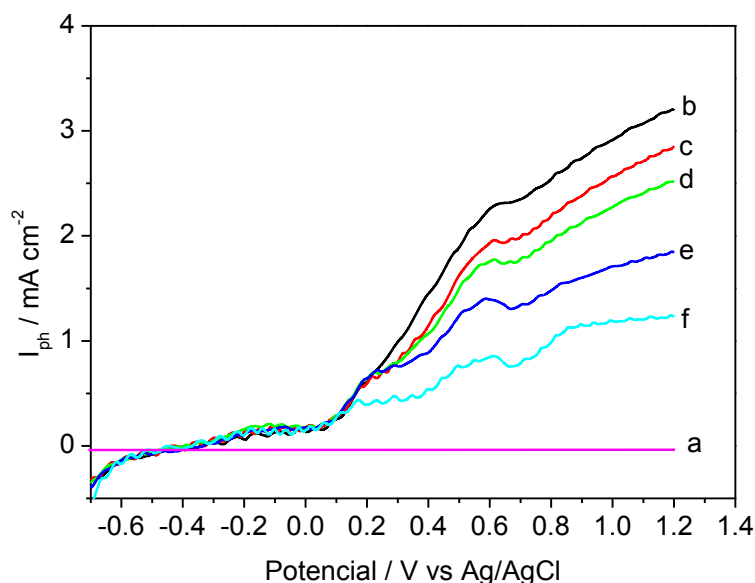
Posteriormente, investigou-se o comportamento destes eletrodos quando aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos corantes de cabelo vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99, usados em formulações comerciais de tintura de cabelo temporária e semi permanente. Para isto testou-se eletrodos de  $Ti/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível.

### 4.3 Oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51

#### 4.3.1 Eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$ sob radiação visível

Inicialmente, investigou-se o comportamento do corante vermelho básico 51 como corante modelo de oxidação para testar a performance dos eletrodos de  $Ti/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $W/WO_3/TiO_2$ . Assim, investigou-se o efeito da concentração do corante VB51 sobre as curvas de fotocorrente ( $I_{ph}$ ) vs potencial obtidos para o fotoanodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação visível. A Figura 26 exhibe as curvas típicas obtidas antes e após as respectivas concentrações de corante:  $1,0 \times 10^{-5}$ ;  $2,0 \times 10^{-5}$ ; e  $5,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ . Na ausência de irradiação, curva a, a fotocorrente é negligenciável devido à inexistência de elétrons na banda de condução. No entanto, a curva b registrada para o fotoanodo em  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$  como eletrólito apresenta um comportamento típico como máxima intensidade de corrente em  $E = +1,2$  V. Por outro lado a adição do corante VB51, em diferentes concentrações (curvas c-f), promove sucessivo decaimento acentuado da fotocorrente.

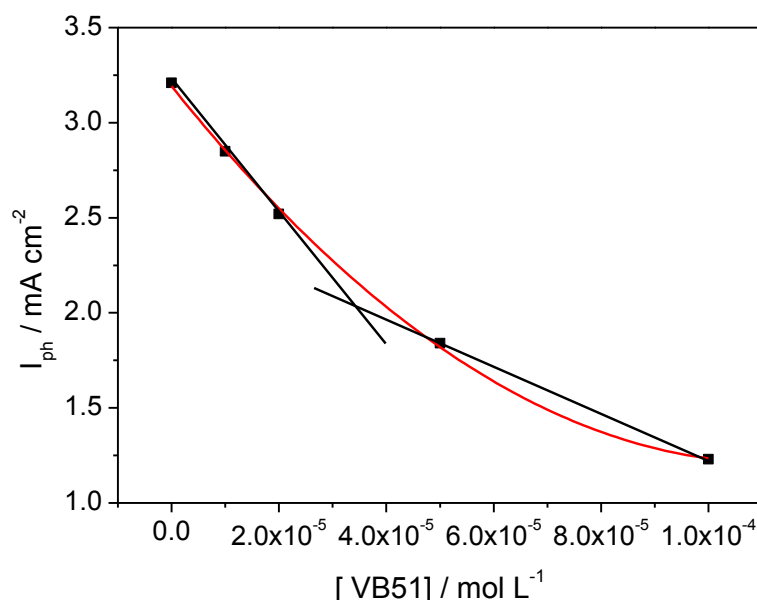
**Figura 26.** Influência da adição do corante VB51 nas curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  em  $Na_2SO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$  em pH 2 vs Ag/ AgCl (KCl saturado). Velocidade de varredura = 10  $mVs^{-1}$ , na ausência (a) e presença de irradiação visível (420-630 nm) para: (b) sem corante, (c)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ , (d)  $2,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ , (e)  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  e (f)  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Esse efeito é melhor visualizado na Figura 27, relacionando os valores de fotocorrente máxima ( $I_{ph}$ ) em potencial fixo de 1,2 V vs as concentrações do corante. Os valores de fotocorrentes são decrescentes à medida que aumenta a concentração do corante de cabelo, decorrente, principalmente do bloqueio da irradiação sobre a superfície do semiconductor com a maior dificuldade na penetrabilidade da luz no interior da solução à medida que aumenta a intensidade de coloração do corante e possivelmente da adsorção do corante na superfície do eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  (ânodo). Este comportamento é indicativo que pode haver competição entre as moléculas do corante com as moléculas de água pela superfície do ânodo. Esse processo de competição diminui a reação entre as buracos foto geradas e as hidroxilas provenientes das moléculas de água, afetando a eficiência da geração de radicais hidroxilas ( $OH^\bullet$ ) e aumentando a possibilidade de recombinação elétron/buraco<sup>116-119</sup>. Estes resultados sugerem que a técnica fotoeletrocatalítica seja mais efetiva para baixas concentrações do corante. Assim, adotou-se a concentração de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  nos experimentos de fotoeletrocatalise e fotocatalise, de acordo com o ponto de intersecção das duas retas apresentadas na Figura 27.

**Figura 27.** Comportamento da fotocorrente ( $I_{ph}$ ) em função da concentração do corante de cabelo básico vermelho 51. Valores de  $I_{ph}$  extraídos no valor de potencial 1,2 V vs eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado),  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

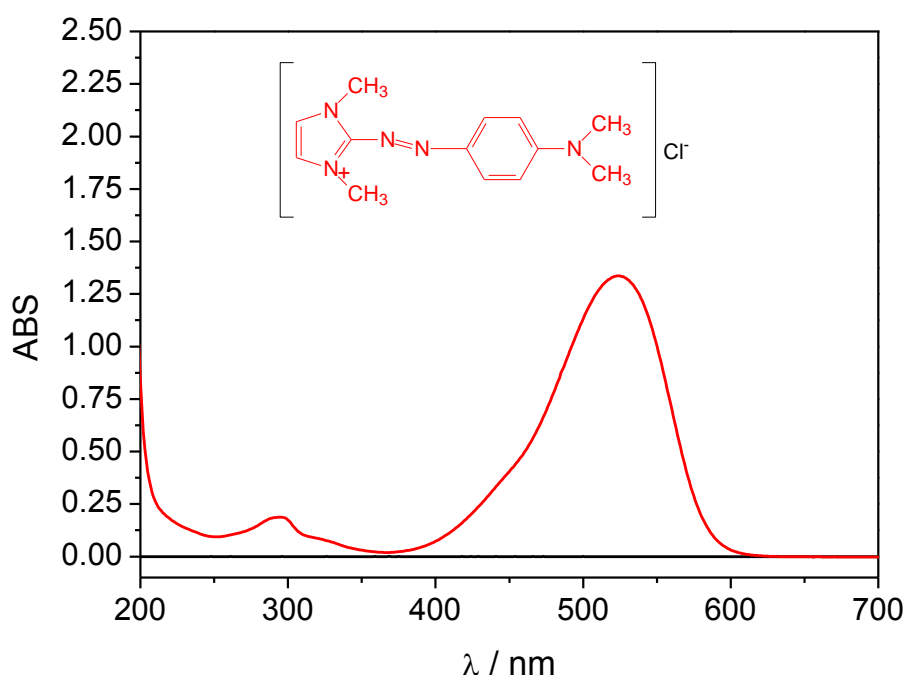


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

### 4.3.2 Efeito do pH na oxidação fotoeletrocatalítica do VB51

Espectro na região do UV-Vis obtido no intervalo de comprimento de onda de 200 a 700 nm da solução  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante VB51 em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> é mostrado na Figura 28. Observou-se duas bandas principais: uma atribuída aos centros aromáticos insaturações da molécula na região do UV (294 nm) e a outra na região do visível (524 nm) referente ao grupo cromóforo azo (-N=N-).

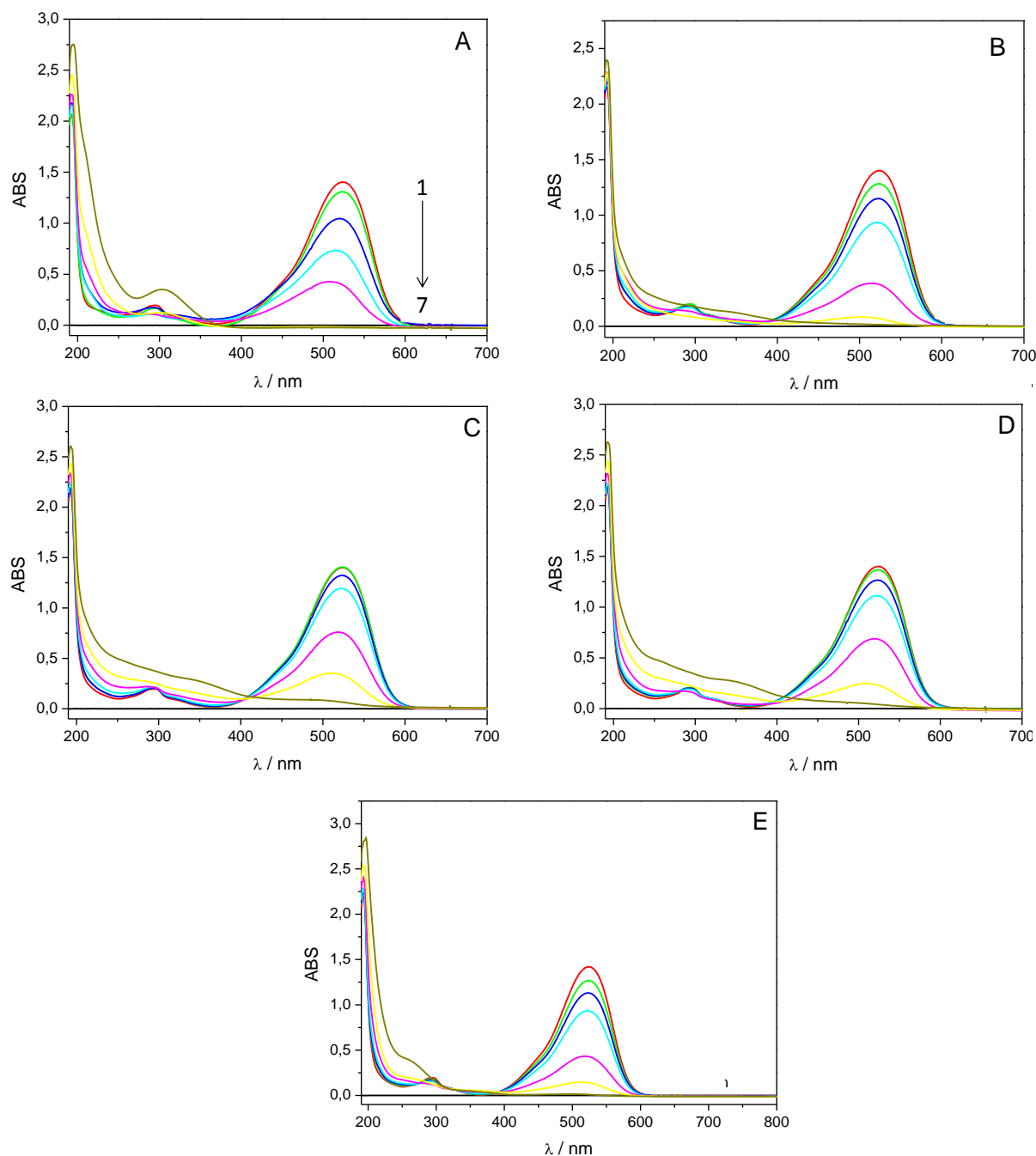
**Figura 28.** Espectro de UV-Vis obtido para  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante vermelho básico 51 em meio a 0,10 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2,0.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A Figura 29 (curvas de A a E) ilustra o efeito dos valores de pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 estudados através dos respectivos espectros UV-Vis antes após a oxidação fotoeletrocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do vermelho básico 51 em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> usando W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sob radiação visível, através de borbulhamento de ar comprimido para agitação da solução, sob densidade de corrente de 1,25 mA cm<sup>-2</sup>.

**Figura 29.** Espectros de absorção na região UV-Vis correspondente a oxidação fotoeletrocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante de cabelo vermelho básico 51 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH}=2,0$ (A);  $\text{pH}= 4,0$ (B);  $\text{pH}= 6,0$ (C);  $\text{pH}= 8,0$ (D) e  $\text{pH}= 10,0$ (E); nos tempos de 0 min (1), 2 min (2), 5 min (3), 10 min (4), 30 min (5), 60 min (6) e 120 min (7). Densidade de corrente  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , sob radiação visível (420-630 nm).

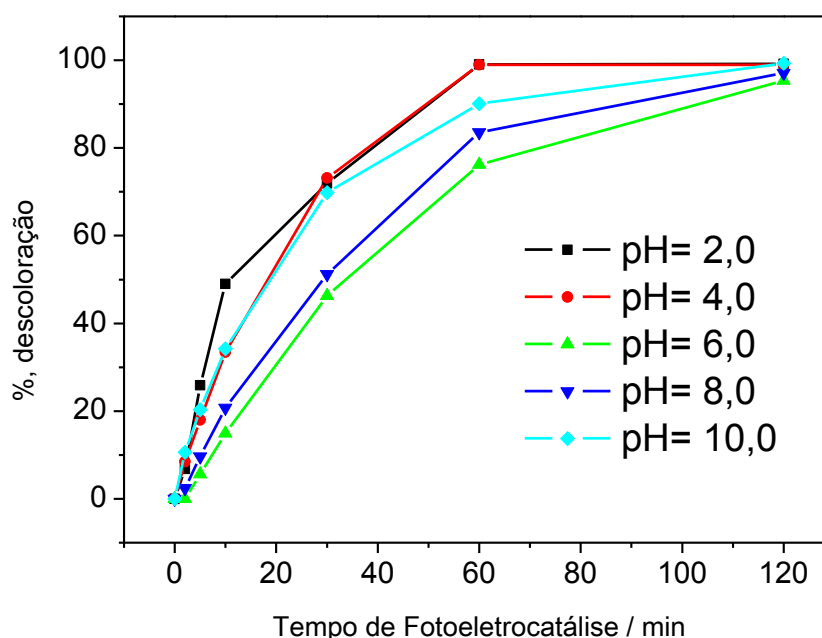


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Observa-se, durante 120 min de tratamento fotoeletrocatalítico sob radiação na região do visível, um decaimento da banda na região do visível (524 nm), curvas da

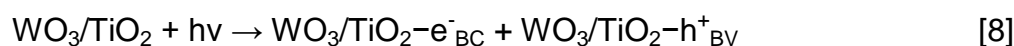
Figura 29 (A-E), indicando a descoloração da solução do vermelho básico 51, a partir da oxidação do grupo cromóforo azo presente na molécula do corante. Contudo, essa descoloração é mais acentuada nas condições de pH= 2,0 (A) e 4,0 (B); ou seja, em meio ácido. Estes resultados são melhor visualizados na Figura 30, onde se observa que a melhor condição de pH para a descoloração da solução do corante de cabelo vermelho básico 51 é o valor de 2,0; com a remoção de 100% da cor em 60 min de tratamento. A porcentagem de remoção da cor é calculada pela equação:  $[(ABS_{inicial} - ABS_{final}) / ABS_{inicial}] \times 100$ .

**Figura 30.** Porcentagem de descoloração ( $\lambda_{max}= 524$  nm) do corante de cabelo vermelho básico 51 em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$  e  $[I]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ , utilizando eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob radiação de lâmpada de xenônio de 150 W na região do visível (420-630 nm).



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A descoloração do corante sobre fotoanodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  poderá ocorrer por duas rotas: pelas buracos geradas na superfície do eletrodo (equação 8), ou pela geração de radicais hidroxilas ( $OH^\bullet$ ), formados pela oxidação da água ou hidroxilas adsorvidas na superfície do eletrodo (equações 9 e 10)<sup>120,121</sup>.



Entretanto, o mecanismo descrito na equação 9 é mais aceito na literatura em virtude da baixa longevidade das buracos geradas na superfície do eletrodo (ordem de fentosegundos).

A cinética de descoloração do corante vermelho básico 51 foi determinada através da relação  $\ln [A_t/A_0]$  vs tempo de fotoeletrocatalise, calculada a partir dos valores das absorbâncias em  $\lambda = 524$  nm, nos respectivos tempos de tratamento fotoeletrocatalítico. De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimou-se valores das constantes de velocidades ( $k$ ) na descoloração fotoeletrocatalítica do vermelho básico 51, apresentados na Tabela 1, nos diferentes valores de pH.

**Tabela 1.** Valores das constantes de velocidades ( $-k$ ) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante vermelho básico 51 pelo processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nos valores de pH: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10, sob irradiação na região do visível.

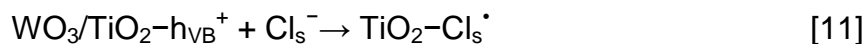
pH	-k (min <sup>-1</sup> )
2,0	0,067
4,0	0,041
6,0	0,016
8,0	0,023
10,0	0,042

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Baseando-se nos valores das constantes de velocidades, observa-se uma maior velocidade de descoloração da solução do corante vermelho básico 51 no valor de pH= 2,0 ( $-k = 0,067$  min<sup>-1</sup>); nos 10 primeiros min de tratamento fotoeletrocatalítico.

No entanto, podemos considerar que outros mecanismos poderiam estar operando. A análise da estrutura química da molécula do corante vermelho básico 51, Figura 3-A, indica a ocorrência de íons cloreto na mesma. Nas condições de fotoeletrocatalise aplicadas, os íons cloreto poderiam ser liberadas para o meio da solução e oxidadas a radicais cloro (Cl<sup>•</sup>) pelas buracos fotogeradas (equação 11)<sup>61</sup>.

Os radicais  $\text{Cl}^\bullet$  são agentes oxidantes ( $E^\circ_{\text{Cl}^\bullet / \text{Cl}^-} = 2,410 \text{ V}$ ), apenas um pouco inferiores aos radicais hidroxilas, aumentando assim, a eficiência do sistema fotoeletrocatalítico.

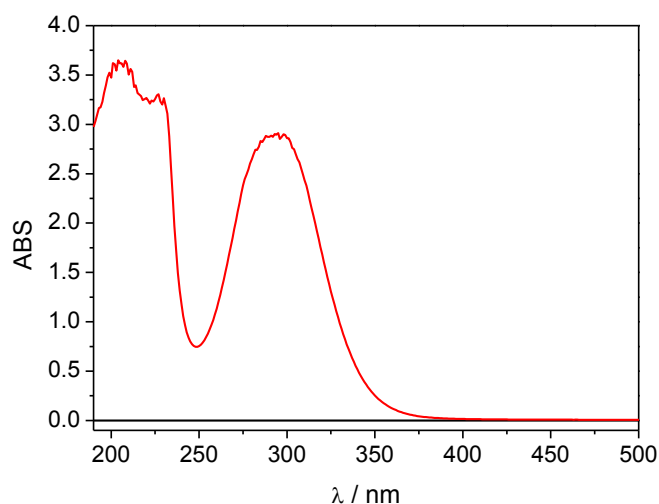


No entanto, uma análise mais criteriosa das bandas na região do ultravioleta (200 a 310 nm) para os espectros obtidos para o corante sob tratamento fotoeletrocatalítico, Figura 29 (A-E), observa-se um aumento das mesmas à medida que aumenta o tempo de tratamento. Este resíduo poderia ser indicativo da formação de cloro ativo no meio devido à oxidação fotoeletrocatalítica de cloreto sobre fotoanodo de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  de forma semelhante ao fotoanodo de  $\text{TiO}_2$  irradiado com luz UV<sup>34,36,60</sup>. A Figura 31 exemplifica um espectro de absorção UV-Vis característico para o hipoclorito de sódio  $4,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Embora em menor quantidade estes resultados confirmam que hipoclorito poderia estar sendo formado como produto secundário no processo de acordo com as equações (12-13):



**Figura 31.** Espectro de absorção UV-Vis para o hipoclorito de sódio  $4,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

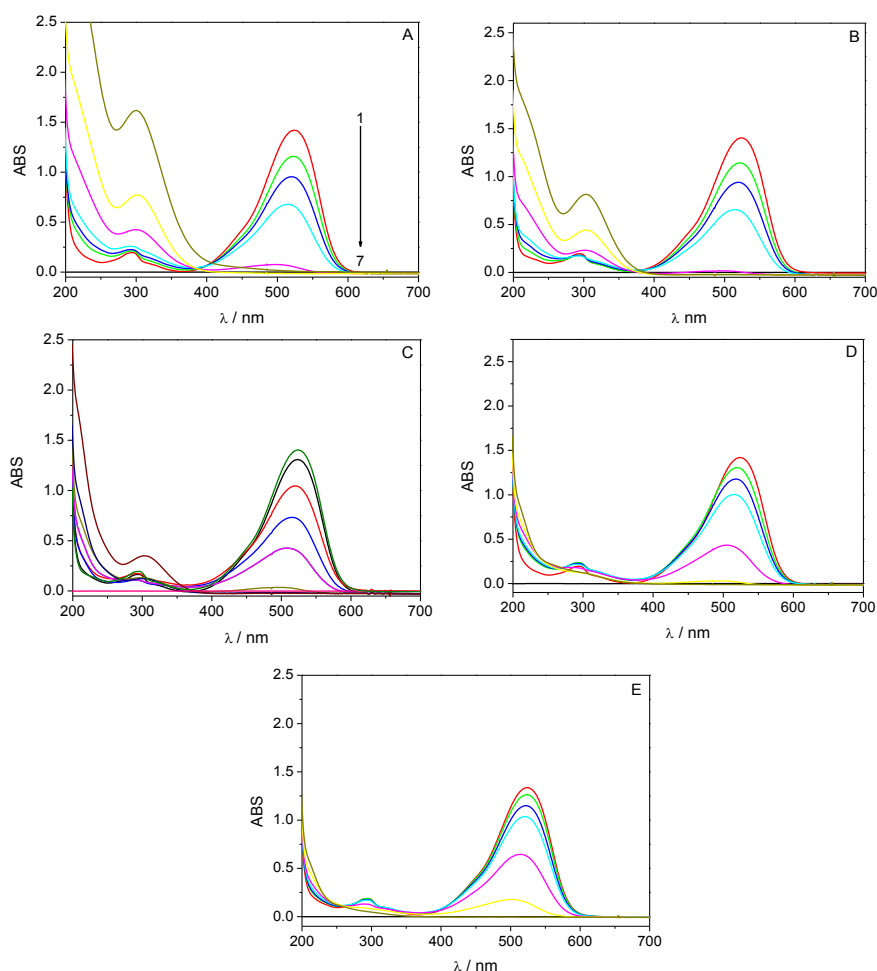


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

### 4.3.3 Efeito da densidade de corrente

Buscando melhorar a eficiência na degradação fotoeletrocatalítica do corante vermelho básico 51 utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , estudou-se o efeito da aplicação da densidade de corrente no processo. As correntes aplicadas foram 1, 3, 5, 10 e 15 mA, convertidas em valores de densidade de corrente, de acordo com a fórmula:  $[I] = (i/A) \times 2$ , onde  $[I]$  é a densidade de corrente ( $mA\ cm^{-2}$ ),  $i$  é a corrente (mA) e  $A$  é a área do eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  ( $4,0\ cm^2$ ).

**Figura 32.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis na fotoeletrocatalise do corante de cabelo vermelho básico 51  $3,33 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$  ( $t_1 = 0\ min$ ) utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  para (A) -  $[I] = 3,75\ mA\ cm^{-2}$ ; (B) -  $[I] = 2,50\ mA\ cm^{-2}$ ; (C) -  $[I] = 1,25\ mA\ cm^{-2}$ ; (D) -  $[I] = 0,75\ mA\ cm^{-2}$  e (E) -  $[I] = 0,25\ mA\ cm^{-2}$ ; nos tempos de 0, 2, 5, 10, 30, 60 e 120 min, em  $Na_2SO_4\ 0,10\ mol\ L^{-1}$ ,  $pH = 2,0$ ; sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 2\ min$ ,  $t_3 = 5\ min$ ,  $t_4 = 10\ min$ ,  $t_5 = 30\ min$ ,  $t_6 = 60\ min$  e  $t_7 = 120\ min$ .

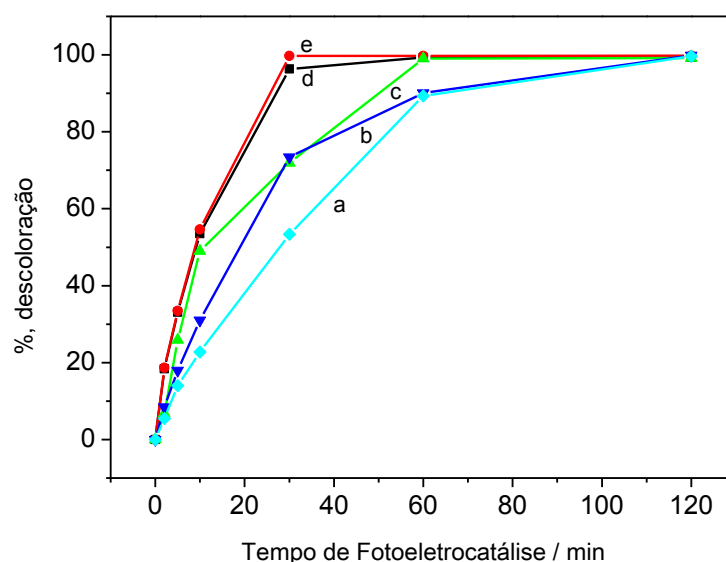


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A Figura 32 (curvas A-E) apresenta os espectros de UV-Vis obtidos durante o tratamento fotoeletrocatalítico de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante VB51 em meio a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 2,0$ ; sob densidade de corrente de 3,75; 2,50; 1,25, 0,75 e  $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$  e irradiação na região do visível (420-630 nm). Observa-se que há total descoloração da solução pela supressão das bandas em  $\lambda = 524 \text{ nm}$ , em qualquer dos valores de densidade de corrente aplicados, após 120 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico.

A Figura 33 evidencia mais detalhadamente o comportamento da descoloração da solução do corante sob os diferentes valores de densidade de corrente aplicadas no eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ .

**Figura 33.** Porcentagem de descoloração ( $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ ) do corante de cabelo vermelho básico 51 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 2,0$ , utilizando eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do visível (420-630 nm). (a)- 0,25; (b)- 0,75; (c)- 1,25; (d)- 2,50; (e)-  $3,75 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

É obtido 100% de descoloração após 120 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico, em todos os valores de densidade de corrente aplicados. Porém, nos valores de densidade de corrente de  $[I] = 3,75$  e  $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$ , obtem-se 100% de descoloração após 30 minutos de tratamento e obtem-se 100% de descoloração após 60 minutos aplicando densidade de corrente de  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Contudo, observando os espectros da Figura 32 (A-E), notamos que, à medida que aumenta o valor da densidade de corrente aplicada ao sistema, tem-se um aumento da banda compreendida no intervalo de 200 a 350 nm, possivelmente decorrente da formação

de hipoclorito, como mencionado anteriormente, uma vez que, valores de densidade de corrente maiores, evitam a recombinação entre os pares de elétron/buracos gerados, disponibilizando assim, uma quantidade maior de buracos na superfície do eletrodo, e estas oxidam os íons cloreto para radicais cloro (equação 11). Ao contrário, valores de densidade de corrente baixos ( $[I] = 0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ), observa-se um decaimento na região de 200 a 350 nm, podendo ser explicado pelo fato que, tem-se uma menor disponibilidade de buracos na superfície do eletrodo, desfavorecendo a geração de hipoclorito.

A cinética de descoloração do corante VB51 foi determinada pela relação  $\ln [A_t/A_0]$  vs tempo de fotoeletrocatalise, calculada a partir dos valores das absorvâncias em  $\lambda = 524 \text{ nm}$ , nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise. A partir dos dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimou-se valores das constantes de velocidades (k) na descoloração fotoeletrocatalítica do vermelho básico 51 com seus respectivos valores de coeficiente de correlação (R), apresentados na Tabela 2, nos diferentes valores de densidade de corrente aplicados no sistema.

**Tabela 2.** Valores das constantes de velocidades (-k) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 pelo processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  nos valores de densidade de corrente: 3,75; 2,50; 1,25; 0,75 e  $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , sob irradiação na região do visível.

Densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	-k ( $\text{min}^{-1}$ )
3,75	0,077
2,50	0,079
1,25	0,067
0,75	0,037
0,25	0,026

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

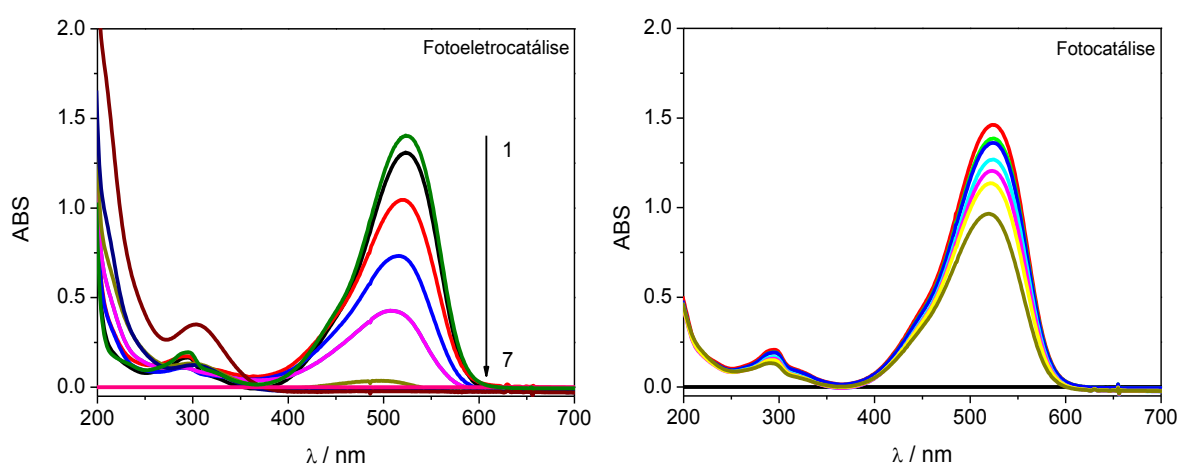
De acordo com os valores das constantes de velocidades, observa-se uma maior velocidade de descoloração da solução do corante VB51 no valor de  $[I] = 2,50 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $-k = 0,079 \text{ min}^{-1}$ ); nos 10 primeiros minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Porém, escolheu-se o valor de densidade de corrente de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  para aplicar nos estudos posteriores, uma vez que é de suma importância

buscar alternativas que possibilitem um menor gasto para o desenvolvimento da pesquisa, por isso optou-se a utilização da densidade de corrente de  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , ao invés de  $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$ , além da menor geração de radicais cloro, que sua formação ocorre da oxidação dos íons cloreto pela buraco gerada na superfície do eletrodo, competindo assim com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na geração de radicais hidroxilas, agente potencialmente oxidante responsável pela oxidação das moléculas orgânicas dos corantes de cabelo em estudo.

#### 4.3.4 Comparação da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante vermelho básico 51

A performance do processo fotocatalítico (FC) do semicondutor  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  imobilizado sobre W metálico como substrato foi testado comparando-se a descoloração do processo fotoeletrocatalítico (FEC) para  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de solução do corante vermelho básico 51 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$  e densidade de corrente de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  apenas para o processo fotoeletrocatalítico, usando irradiação na região do visível (420-630 nm). Os espectros de absorção UV-Vis do corante foram analisados durante 120 minutos de tratamento são apresentados na Figura 34.

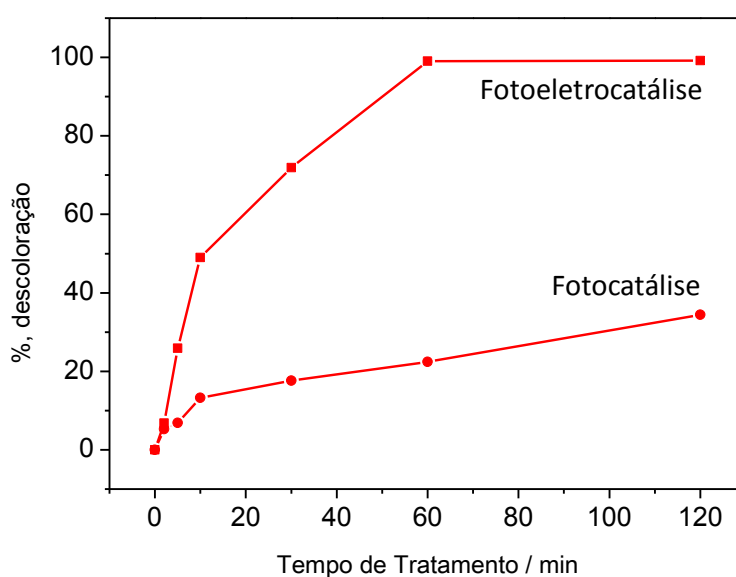
**Figura 34.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo vermelho básico 51  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (A) e fotocatalítico (B) utilizando o eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob radiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 5 \text{ min}$ ,  $t_4 = 10 \text{ min}$ ,  $t_5 = 30 \text{ min}$ ,  $t_6 = 60 \text{ min}$  e  $t_7 = 120 \text{ min}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

É possível obter 100% de descoloração para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  na fotoeletrocatalise em 60 min de tratamento, Figura 35. No entanto os valores limitam-se a 30% de descoloração na fotocatalise após 120 min de tratamento utilizando-se as mesmas condições experimentais. Esse resultado comprova a potencialidade do processo fotoeletrocatalítico, frente ao processo fotocatalítico, devido à minimização do efeito de recombinação dos pares  $e^-/h^+$  quando se aplica a densidade de corrente no processo.

**Figura 35.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{max}= 524$  nm, do vermelho básico 51, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob radiação na região do visível (420-630 nm), em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$  e  $[I]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ .

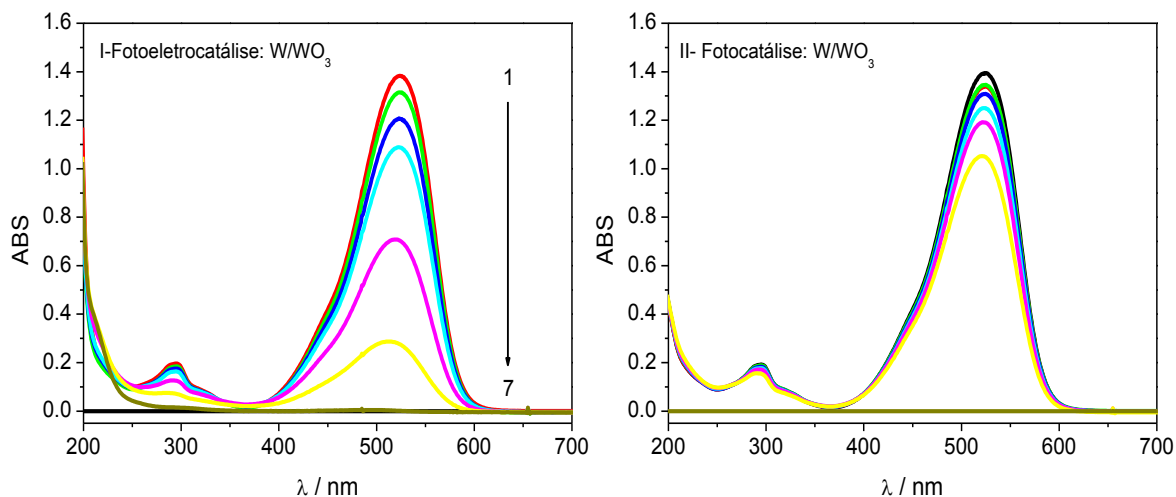


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

#### 4.3.5 Oxidação do corante vermelho básico 51 através dos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico sobre eletrodo de $W/WO_3$

Com o intuito de avaliar o efeito do eletrodo, investigou-se a seguir a oxidação de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante VB51 em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[I]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ , sob irradiação na região do visível (420-630 nm), utilizando-se eletrodos de  $W/WO_3$  por processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II). Os respectivos espectros de absorção UV-Vis para o corante tratado durante 120 minutos estão apresentados na Figura 36.

**Figura 36.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo vermelho básico  $51 \text{ } 3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando o fotoanodo/semicondutor de  $\text{W/WO}_3$  (B), sob irradiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 5 \text{ min}$ ,  $t_4 = 10 \text{ min}$ ,  $t_5 = 30 \text{ min}$ ,  $t_6 = 60 \text{ min}$  e  $t_7 = 120 \text{ min}$ .

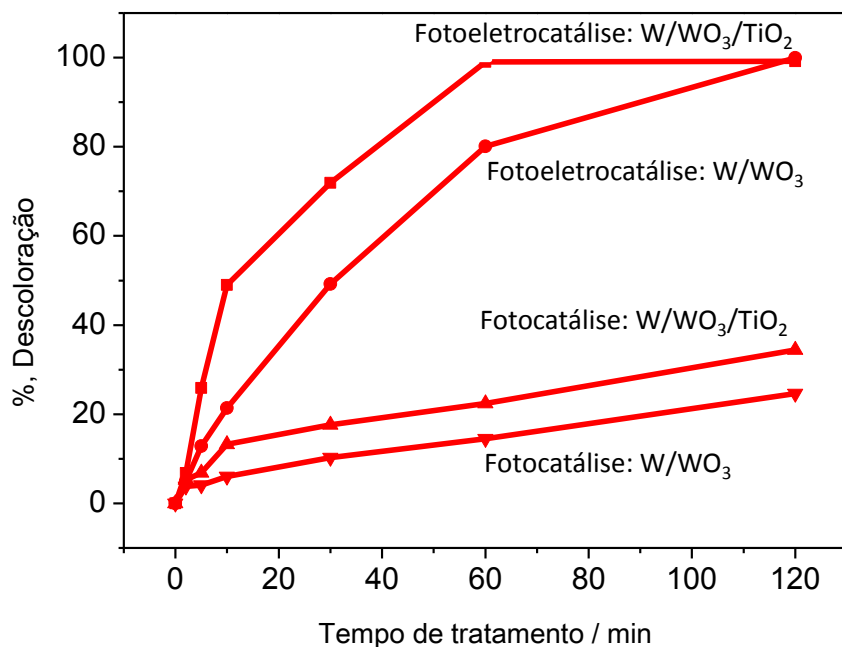


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A eficiência na descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 é mais efetiva no processo fotoeletrocatalítico no eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  do que na fotocatalise, observando-se 100% de descoloração e apenas 34% de descoloração na fotocatalise, Figura 37 (B-I e B-II).

No entanto para evidenciar melhor a performance do eletrodo bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  (A) em relação ao eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  (B), colocou-se as curvas (A-I e B-I) na mesma Figura. É possível observar maior eficiência para o eletrodo bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  em comparação ao eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  na descoloração do corante VB51, uma vez que este obtém 100% de descoloração somente após 120 minutos de tratamento, ao contrário do bicomponente que alcança 100% de descoloração em 60 minutos. Isso decorre devido ao processo de fotoativação do bicomponente, como mostrado na Figura 25. Quando o eletrodo é irradiado as buracos ( $h^+$ ) geradas na superfície do filme de  $\text{WO}_3$  são direcionadas para a banda de valência do filme de  $\text{TiO}_2$ , diminuindo assim a recombinação com os elétrons que são direcionados para a banda de condução do filme de  $\text{WO}_3$ , disso decorre de uma maior eficiência na geração de radicais hidroxilas responsáveis, principalmente, pela oxidação da molécula do corante VB51.

**Figura 37.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ , do vermelho básico 51, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise nos tempos de 0, 2, 5, 10, 30, 60 e 120 min, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , utilizando o eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W/WO}_3$ , sob adiação na região do visível.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

As constantes de velocidade de descoloração do corante VB51 nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico para  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W/WO}_3$  são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores das constantes de velocidades (-k) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do visível.

Fotoanodo/semicondutor	Constantes de velocidades -k ( $\text{min}^{-1}$ )	
	FEC	FC
$\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$	0,067	0,003
$\text{W/WO}_3$	0,026	0,003

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A partir dos valores das constantes de velocidades de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante VB51, observa-se uma melhor performance fotoeletrocatalítica, em relação a fotocatalítica, devido à minimização do efeito de

recombinação dos pares elétron/buraco formados no processo, favorecendo a geração dos radicais hidroxilas, sendo este um dos responsáveis pela oxidação da molécula do corante. Observa-se também, a partir desses dados, que o fotoanodo na forma de bicomponente  $W/WO_3/TiO_2$  apresenta maior eficiência na descoloração da solução, frente ao eletrodo de  $W/WO_3$ . Isto pode ser atribuído ao aumento na separação dos pares elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) fotogeradas, minimizando dessa forma, a recombinação dos mesmos e proporcionando maior quantidade de buracos na superfície do  $W/WO_3/TiO_2$ <sup>69,72</sup>.

#### 4.3.6 Análise da fotodegração por carbono orgânico total

A avaliação do estudo na remoção de carbono orgânico total (COT) foi realizado para os dois processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os fotoanodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , sob irradiação na região visível na concentração inicial de  $5,25 \text{ mg L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51. As seguintes condições experimentais foram utilizadas:  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51, solução de  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH=2,0$ ;  $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os respectivos resultados após 180 minutos de tratamento são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Remoção de carbono orgânico total correspondente ao tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, após 180 min, para o corante de cabelo vermelho básico 51, sob radiação na região do visível, utilizando os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ .

Fotoanodo/semicondutor		Irradiação ( $\lambda$ / nm)
		Vis (420-630 nm)
$W/WO_3/TiO_2$	Fotoeletrocatalise	88,35 %
	Fotocatalise	14,35 %
$W/WO_3$	Fotoeletrocatalise	82,50 %
	Fotocatalise	10,91 %

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A mineralização do corante VB51 também é mais eficiente no processo fotoeletrocatalítico, bem como no eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do visível.

#### 4.3.7 Eficiência de corrente

O cálculo da eficiência de corrente, representada em porcentagem, em processos oxidativos eletroquímicos é definida como a fração de corrente usada para a oxidação de compostos orgânicos através dos valores da demanda química de oxigênio (COD) ou carbono orgânico total (COT) da amostra antes e após o tratamento final. Assim, a eficiência de corrente (CE) para o processo no tratamento fotoeletrocatalítico foi calculada através da equação (15) para os fotoanodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$  sob irradiação visível<sup>122</sup>:

$$EC (\%) = 2,67 FV \frac{(COT)_0 - (COT)_t}{8I \Delta t} \quad (15)$$

Onde  $(COT)_0$  e  $(COT)_t$  são os valores de carbono orgânico total ( $g L^{-1}$ ) nos tempos 0 e t, respectivamente, I é a densidade de corrente (A), F é constante de Faraday ( $96.487 C mol^{-1}$ ), V é o volume (L) e  $\Delta t$  é o tempo (h).

Os valores de eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de  $1,25 mA cm^{-2}$  são de 29,85% e 27,87% para os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , respectivamente.

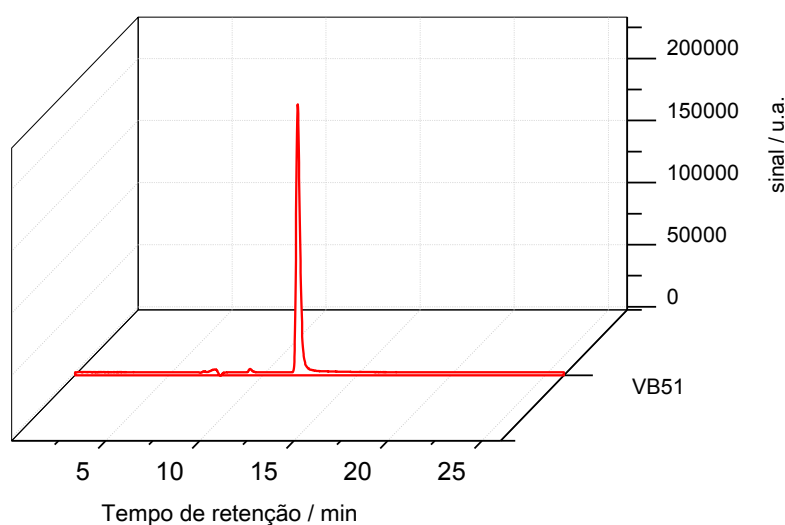
#### 4.4 Estudo por CLAE-DAD usando metodologia desenvolvida da otimização das condições cromatográficas dos corantes de cabelos

No intuito de monitorar os corantes de interesse (VB51, MB16 e AB99) assim como monitorar possíveis sub-produtos formados durante os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , aplicou-se a metodologia cromatográfica otimizada previamente com a adição do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $C_8H_{15}BF_4N_2$ ) na fase móvel.

A adição do líquido iônico (LI) à fase móvel recorre aos interesses de: i) melhorar a separação cromatográfica; ii) que os cátions do LI possam interagir e competir com os grupos silanóis pelos grupos básicos das aminas aromáticas; ii) que os grupos alquila não polares da fase estacionária possam interagir com o cátion quaternário do LIs; iii) que os ânions constituintes dos LIs sejam responsáveis por formação de par iônico com os solutos catiônicos, além preservar suas propriedades intermoleculares.

A Figura 38 ilustra o cromatograma CLAE/DAD referente a  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 com fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, com a adição de 0,8 mL de  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ ) para cada 1L de água deionizada.

**Figura 38.** Cromatograma CLAE/DAD obtido de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho básico 51 em 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do LI com a adição de 0,8 mL de  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ ) para cada 1L de água deionizada. O pico foi ajustado no seguinte comprimento de onda:  $\lambda = 524 \text{ nm}$ .  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$ .

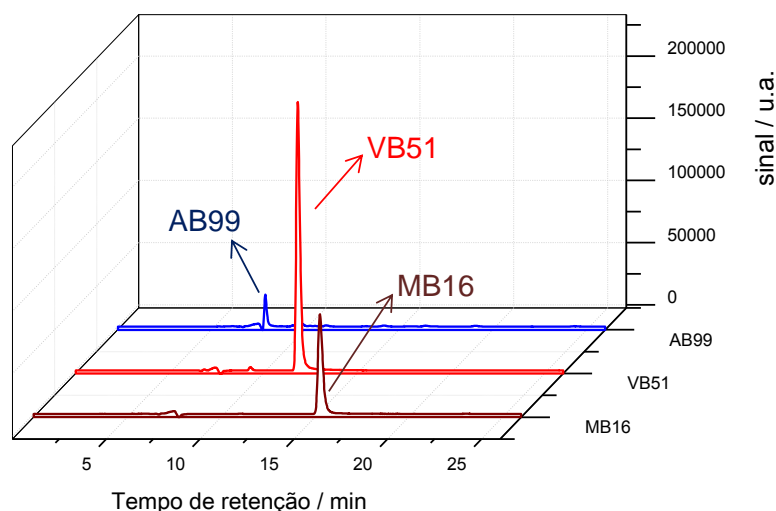


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A adição do líquido iônico à fase móvel promoveu boa resolução do pico na análise cromatográfica com tempo de retenção de  $t_r = 11,68 \text{ min}$ . Estes resultados sugerem que à adição do líquido iônico à fase móvel promoveu um excelente perfil cromatográfico do padrão do corante com pico sem encaudamento, uma vez que a adição do líquido iônico mascara os sítios de adsorção fortes nos silanóis residuais da fase estacionária.

Utilizando-se as mesmas condições experimentais avaliou-se a resolução dos picos dos corantes vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99, como ilustra a Figura 39.

**Figura 39.** Cromatogramas CLAE/DAD obtidos de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> dos corantes azul básico 99, vermelho básico 51 e marrom básico 16 em 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do LI com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) para cada 1L de água deionizada. Os picos foram ajustados nos seguintes comprimentos de onda:  $\lambda = 478$  nm,  $\lambda = 524$  nm e  $\lambda = 569$  nm. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>.



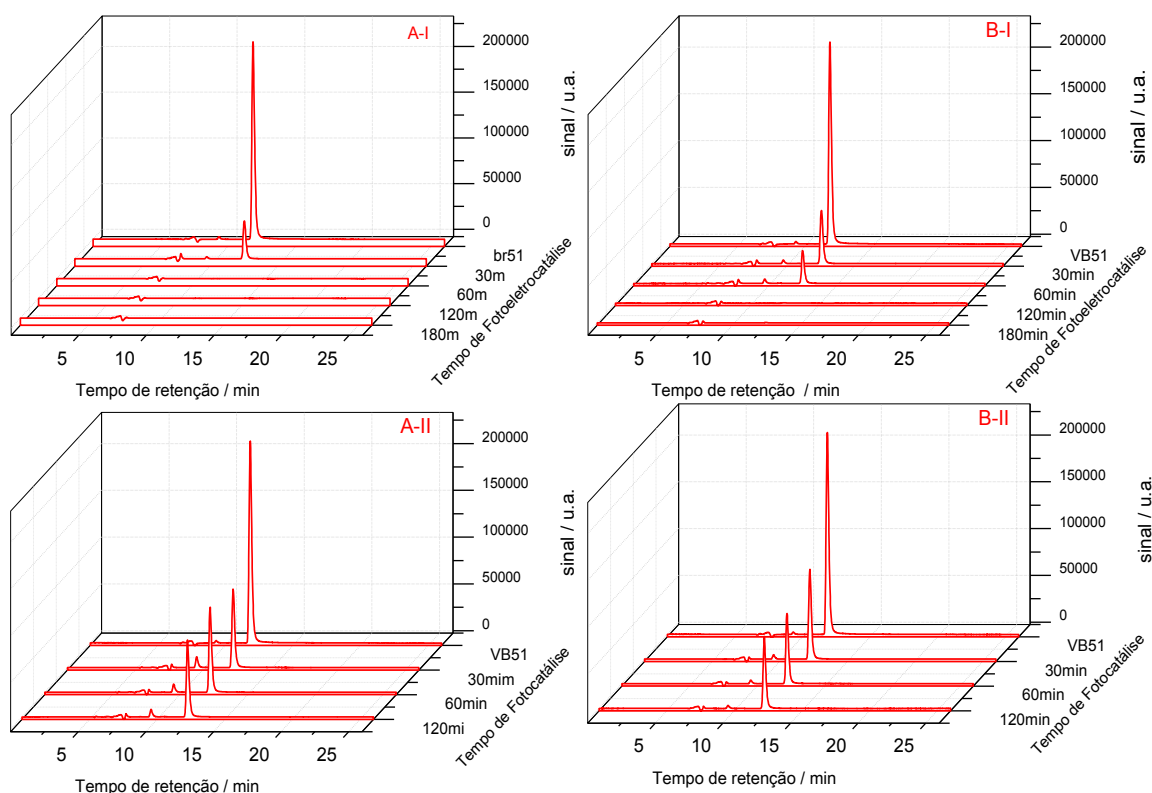
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com o perfil cromatográfico ilustrado na Figura 30, as condições cromatográficas otimizadas promoveram boa resolução dos picos dos corantes de cabelo, preparados a partir das soluções com seus respectivos padrões. Observou-se picos bem definidos nos tempos de retenção de  $t_r = 7,92$  min,  $11,68$  min e  $14,86$  min para os corantes azul básico 99 (AB99), vermelho básico 51 (VB51) e marrom básico 16 (MB16), respectivamente. Portanto, essas condições cromatográficas foram aplicadas para o monitoramento dos corantes de cabelo após os tratamentos através dos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico aplicando-se os eletrodos/semicondutores de Ti/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível.

#### 4.4.1 Análise da fotodegradação por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos (CLAE-DAD)

Usando as condições cromatográficas previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) para cada 1L de água deionizada. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>, inicialmente realizou-se a análise da degradação do corante VB51 sob tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>, sob irradiação visível. Estes cromatogramas estão ilustrados na Figura 40.

**Figura 40.** Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalítica (II) de 3,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de VB51 em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2, utilizando-se os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (A) e W/WO<sub>3</sub> (B), sob radiação visível (420-630 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão 0,4 mL min<sup>-1</sup>, λ = 524 nm.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

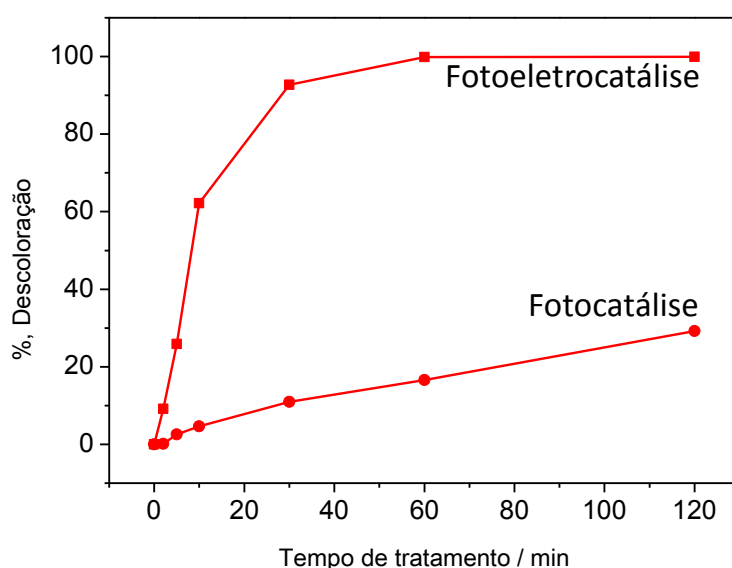
Observa-se uma supressão dos picos, em  $t_r = 11,68$  min, durante o tratamento do processo fotoeletrocatalítico para ambos os eletrodos estudados. No entanto não se observa a ocorrência de outros picos nas condições otimizadas com absorção em

$\lambda_{\max}$  = 524 nm. Estes resultados corroboram com os dados das análises espectrofotométricas apresentados anteriormente, onde se obtém 100% de descoloração do corante VB51 após 60 min e 120 min de tratamento sob eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , respectivamente, com a total supressão dos picos. No processo fotocatalítico não ocorre a total supressão dos picos em ambos os eletrodos após 120 minutos de tratamento, como ilustra a Figura 40 (A-II e B-II).

#### 4.5 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51 utilizando eletrodo de $W/WO_3/TiO_2$ sob irradiação ultravioleta

A eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica também foi investigada para o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , do corante de cabelo VB51 sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm). As mesmas condições experimentais otimizadas foram aplicadas:  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante vermelho básico 51, solução eletrolítica  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$  em pH 2,0; borbulhamento de ar comprimido para homogeneizar a solução, volume da amostra a ser tratada de 30 mL, densidade de corrente de  $1,25$  mA  $cm^{-2}$ . A Figura 41 ilustra os valores de descoloração.

**Figura 41.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\max}$  = 524 nm, do vermelho básico 51, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II) utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) em  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ .

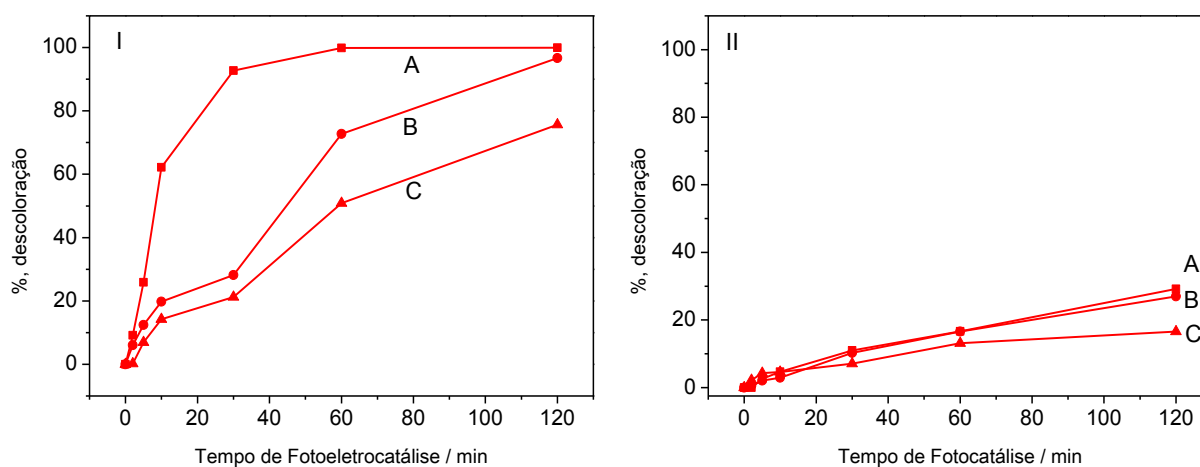


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

No estudo fotoeletrocatalítico e fotocatalítico do vermelho básico 51, sob irradiação na região do ultravioleta, comportamento semelhante é observado em relação à irradiação na região do visível. Obtem-se 100% de descoloração para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  na fotoeletrocatalise em 60 min de tratamento. Porém apenas aproximadamente 30% de descoloração foi obtido na fotocatalise após 120 min de tratamento, sugerindo maior eficiência de descoloração da solução do corante vermelho básico 51 na fotoeletrocatalise, em relação à fotocatalise, utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ .

Nas mesmas condições experimentais, avaliou-se a performance dos eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , frente ao  $W/WO_3/TiO_2$ , nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, sob irradiação na região do ultravioleta, Figura 42.

**Figura 42.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{max}= 524$  nm, corante VB51, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ (A),  $W/WO_3$ (B) e  $Ti/TiO_2$ (C), sob irradiação na região do ultravioleta em  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I]= 1,25$  mA  $cm^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

No estudo da performance fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos eletrodos/semicondutores  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta, observa-se uma maior eficiência, na descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante VB51, bem mais efetivo na fotoeletrocatalise para os 3 eletrodos estudados, em relação à fotocatalise, observando nesta apenas 30%, 25% e 15% de descoloração da solução do corante vermelho básico 51 nos semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$  após 120 minutos de tratamento.

Também observa-se uma maior eficiência de descoloração do VB51 utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  em comparação aos demais eletrodos utilizados.

Determinou-se a cinética de descoloração do corante VB51, através da relação  **$\ln [A_t/A_0]$  vs tempo de tratamento**, nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, utilizando os eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , calculada a partir dos valores das absorvâncias em  $\lambda = 524$  nm, nos respectivos tempos de tratamento. De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimaram-se valores das constantes de velocidades ( $k$ ) na descoloração da solução do corante de cabelo vermelho básico 51, apresentados na Tabela 5, nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico e para os diferentes eletrodos.

**Tabela 5.** Valores das constantes de velocidades ( $-k$ ) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante VB51 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do ultravioleta.

Fotoanodo/semicondutor	Constantes de velocidades $-k$ (min <sup>-1</sup> )	
	FEC	FC
$W/WO_3/TiO_2$	0,066	0,003
$W/WO_3$	0,031	0,003
$Ti/TiO_2$	0,012	0,001

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com os valores das constantes de velocidades de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante VB51, observa-se, como esperado, uma melhor performance para o processo fotoeletrocatalítico. Observa-se também, a partir desses dados, que o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm), mostra uma maior eficiência na descoloração da solução em relação aos eletrodos de  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , devido ao comportamento fotoeletrocatalítico de filmes bicomponentes de  $WO_3/TiO_2$ . Isto pode ser atribuído à potencialidade da separação dos pares elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) fotogeradas, minimizando a recombinação desses pares fotogerados e maior efeito das buracos geradas na superfície de  $WO_3$  e  $TiO_2$  disponibilizados na superfície do material<sup>69,72</sup>,

e principalmente devido à contribuição da presença dos dois filmes na fotogeração dos pares elétrons/buracos.

#### 4.5.1 Análise da fotodegração por carbono orgânico total

A avaliação do estudo na remoção de carbono orgânico total (COT) foi realizado nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação na região ultravioleta (280-400 nm), de acordo com as seguintes condições experimentais:  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  corante de cabelo vermelho básico 51, solução eletrolítica 0,10 mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$ , pH=2,0;  $[I]=1,25$  mA  $cm^{-2}$ , apresentados na Tabela 6. Contudo essas análises foram realizadas somente com os tempos iniciais e finais (180 minutos) dos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico.

**Tabela 6.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo vermelho básico 51, sob irradiação na região do ultravioleta, nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico dos eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ .

Fotoanodo/semicondutor		Irradiação
		( $\lambda$ / nm)
		UV (280-400 nm)
$W/WO_3/TiO_2$	Fotoeletrocatalise	94,17 %
	Fotocatalise	18,17 %
$W/WO_3$	Fotoeletrocatalise	64,55 %
	Fotocatalise	15,62 %
$Ti/TiO_2$	Fotoeletrocatalise	35,18%
	Fotocatalise	9,25 %

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A eficiência no processo fotoeletrocatalítico é superior, em relação ao processo fotocatalítico, na mineralização do corante VB51. O eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  apresentou-se mais efetivo na mineralização do corante, em relação aos demais eletrodos/semicondutores, sob a irradiação na região do ultravioleta. O

comportamento fotoeletroquímico de filmes bicomponentes de  $W/WO_3/TiO_2$  é superior quando comparados a filmes nas formas de  $TiO_2$  ou  $WO_3$ , decorrente justamente do aumento na separação dos pares elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) fotogeradas, minimizando dessa forma, a recombinação dos mesmos<sup>69,72</sup>. Quando a superfície do eletrodo  $Ti/TiO_2$  é fotoexcitado os elétrons são promovidos à banda de condução (bc), como em um processo usual. No entanto devido a um alinhamento de bandas de energia há injeção eletrônica na camada de  $WO_3$ . Concomitantemente, as buracos fotogeradas na banda de valência do  $WO_3$  deslocam-se na direção oposta dos elétrons, para a banda de valência do  $TiO_2$ , aumentando a quantidade de buracos na superfície do eletrodo e consequente aumento da efetividade fotoeletrocatalítica ou fotocatalítica<sup>73</sup>.

Porém, no eletrodo de  $W/WO_3$ , a maior eficiência na mineralização do corante ocorre sob irradiação na região do visível, em relação à região ultravioleta, uma vez que a literatura reporta<sup>114</sup> máxima fotoatividade na faixa de 515-480 nm para filmes de  $WO_3$  com estrutura cristalina monoclinica com *band gap* entre 2,41-2,58 eV. Esse comportamento sugere que o método de anodização para a obtenção de filmes de  $WO_3$  na forma monoclinica favoreceu a absorção de luz na região de comprimento de onda acima de 480 nm<sup>115</sup>.

#### 4.5.2 Eficiência de corrente

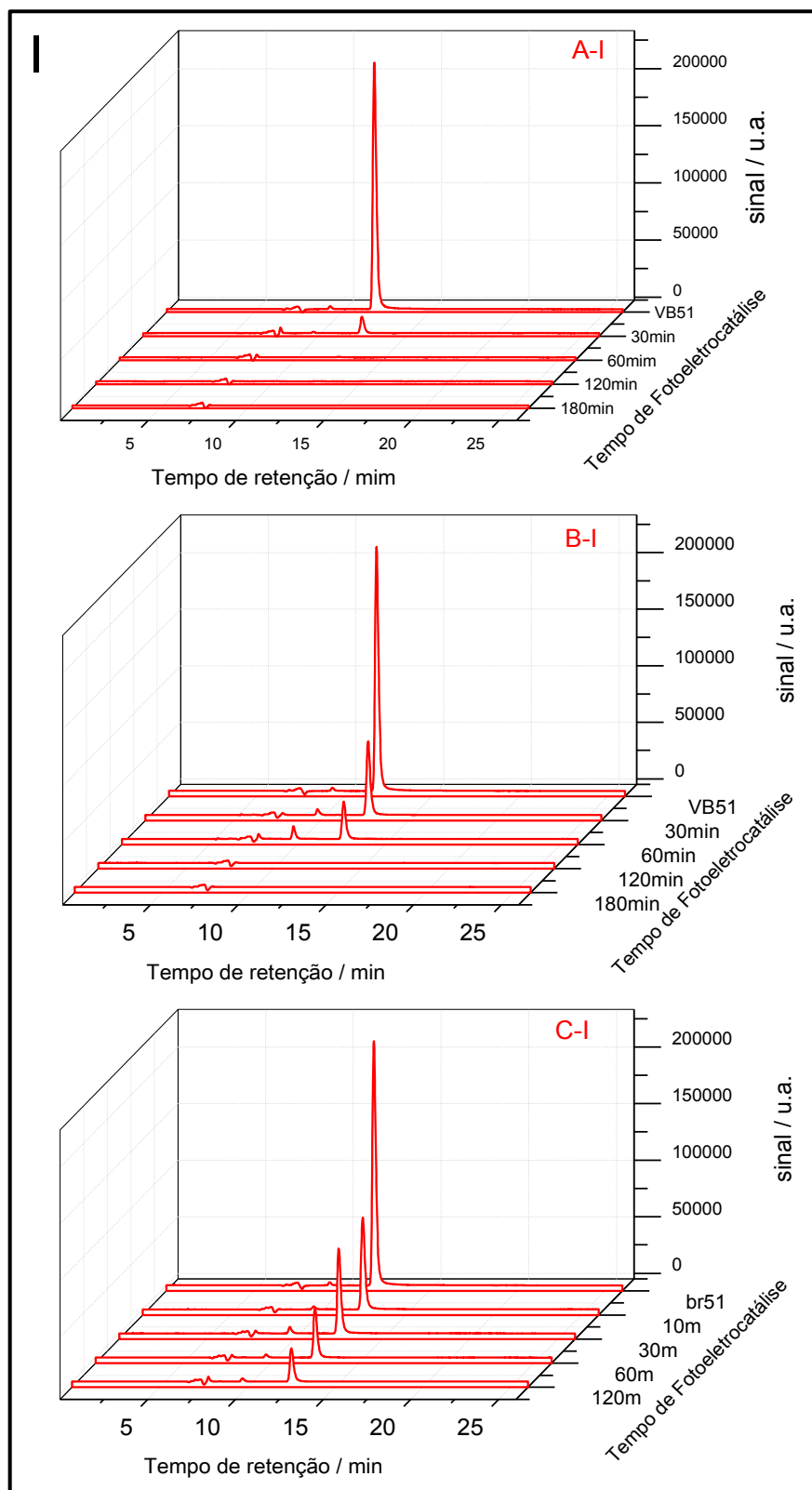
Os valores de eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  foram calculados a partir da equação 15 e, obtem-se valores de 32%, 22% e 12% para os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , respectivamente, sob irradiação ultravioleta. De acordo com os valores, observa-se um maior aproveitamento da densidade de corrente aplicada no sistema para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação ultravioleta.

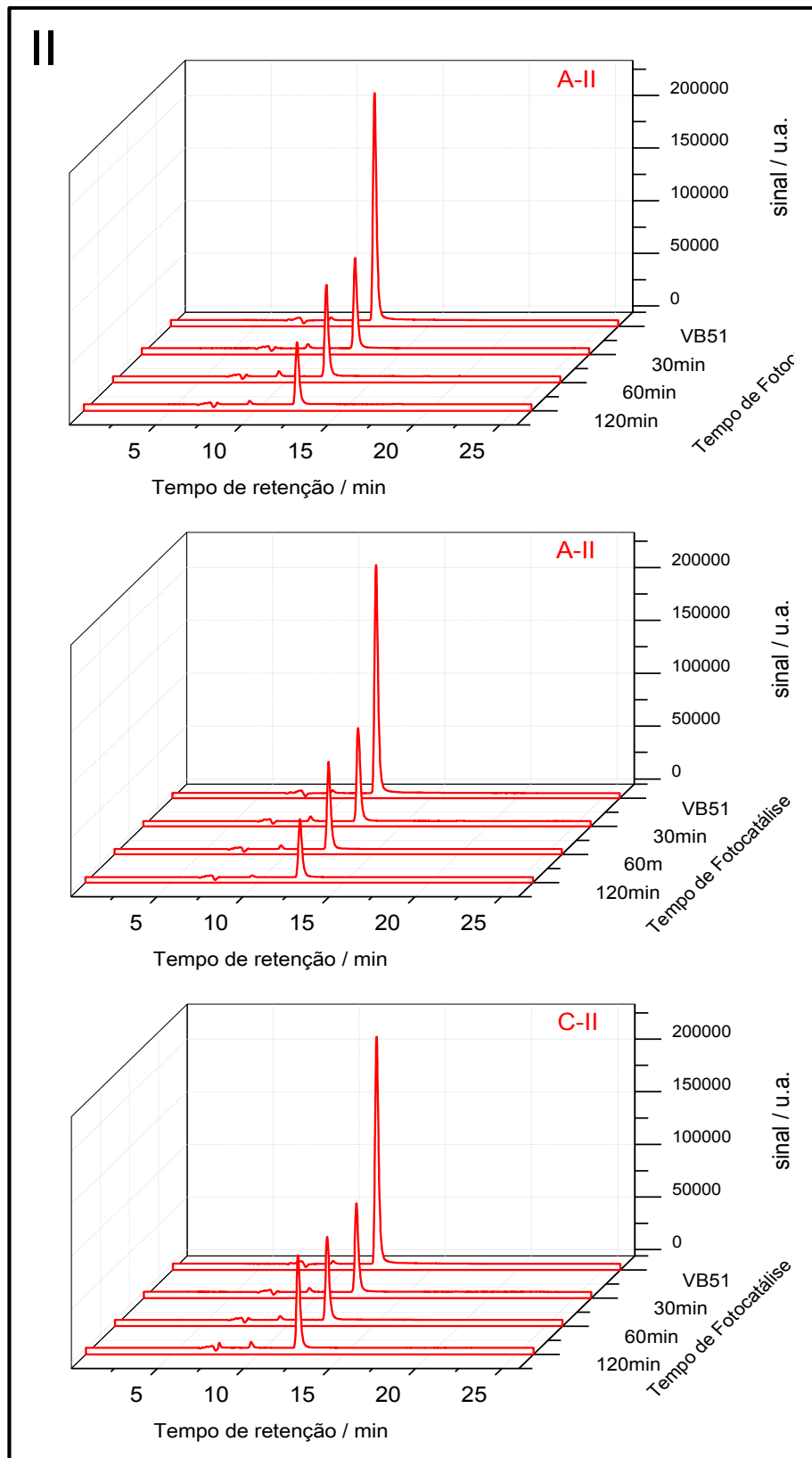
#### 4.5.3 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à detecção de arranjos diodos (CLAE-DAD)

A seguir analisou-se o produto da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante VB51, tratada sob irradiação ultravioleta (280-400 nm), através da CLAE-DAD usando as condições cromatográficas previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) para cada 1L de água deionizada. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas referentes ao tratamento da solução do corante VB51 nos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (A), W/WO<sub>3</sub> (B) e Ti/TiO<sub>2</sub> (C), sob irradiação ultravioleta estão ilustrado na Figura 43(I e II).

Observa-se a supressão dos picos, em  $\lambda = 524$  nm, a medida que o tempo de tratamento do processo fotoeletrocatalítico é aumentada para os eletrodos estudados sem surgimento de outros picos em condições usadas na cromatografia líquida de alta eficiência com detecção na região do UV-Vis. Em conformidade com as análises espectrofotométricas apresentadas anteriormente, obtem 100% de degradação do corante VB51 em 60 min e 120 min através dos eletrodos bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>, respectivamente, com a total supressão dos picos, ao contrário do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> que não promove a total supressão do pico após 120 min de tratamento, Figura 43 (I-A,B e C). No processo fotocatalítico não ocorre a total supressão dos picos nos três semicondutores estudados após 120 minutos de tratamento, como ilustra a Figura 43 (II-A,B e C).

**Figura 43.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalítica (II) de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de VB51 em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  em pH 2 utilizando-se os eletrodos de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (A),  $\text{W}/\text{WO}_3$ (B) e  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ (C), sob irradiação ultravioleta (280-400 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 524 \text{ nm}$ .



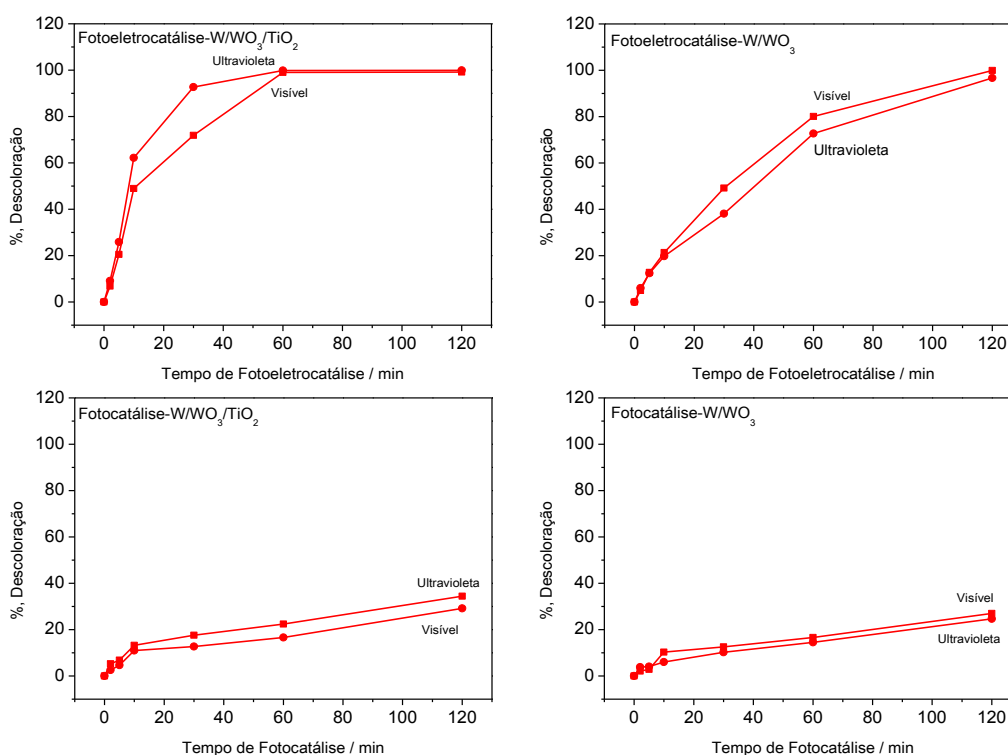


Fonte: Produzido pelo próprio autor.

#### 4.5.4 Comparação da performance dos eletrodos sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível

A fotoativação dos eletrodos/semicondutores está relacionada com a banda proibida (*band gap*) de cada material. O  $\text{TiO}_2$  limita sua fotoexcitação com irradiação na região do ultravioleta em comprimento de onda menor que 380 nm, uma vez que possui energia de banda proibida (*band gap*- $E_g$ ) entre 3,0-3,2 eV. O  $\text{WO}_3$  possui uma faixa de excitação um pouco maior, devido à menor energia da sua banda proibida na região de 2,5-2,8 eV, possibilitando ser ativado na região do visível. Por outro lado, o eletrodo bicomponente possui uma energia de banda proibida na região de 2,5 a 3,2 eV<sup>69,70</sup>, devido à contribuição dos filmes de  $\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , podendo ter melhor aproveitamento da luz solar. Assim, comparou-se a performance dos eletrodos/semicondutores de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  (A) e  $\text{W/WO}_3$  (B) nos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) sob irradiação nas regiões visível (a) e ultravioleta (b), Figura 44.

**Figura 44.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante VB51, em  $\lambda_{\text{max}} = 524$  nm, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise, utilizando eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W/WO}_3$ , sob irradiação nas regiões do visível e ultravioleta em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; [I]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup>.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Na performance fotoeletrocatalítica do eletrodo bicomponente  $W/WO_3/TiO_2$ , Figura 44, obtem-se 100 % de descoloração em ambas as regiões irradiadas, porém na região do ultravioleta, a descoloração é mais eficiente até os primeiros 30 minutos de tratamento em relação à irradiação na região do visível, que promove 90 % de descoloração. Esse comportamento corrobora com o esperado, visto já que a irradiação na região do ultravioleta fotoativa os dois filmes do bicomponente ( $TiO_2$  e  $WO_3$ ). Neste caso as buracos foto geradas na banda de valência do  $WO_3$ , deslocam-se para a banda de valência do  $TiO_2$ , aumentando a quantidade de buracos geradas na superfície do eletrodo, e conseqüente aumento da efetividade fotoeletrocatalítica. O processo fotocatalítico, Figura, é semelhante em ambas as regiões, com descoloração de aproximadamente 30 %.

O eletrodo de  $W/WO_3$  apresenta comportamento semelhante, tanto sob irradiação na região do visível, quanto no ultravioleta. O mesmo comportamento é observado tanto no processo fotoeletrocatalítico, quanto no fotocatalítico, Figura 44. Isto pode ser atribuído ao valor da energia da banda proibida desse material (2,5-2,8 eV) que permite a fotoativação em ambas as regiões. Portanto os resultados mostram que os materiais de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$  seriam promissores na oxidação de compostos orgânicos sob irradiação de luz solar por processo fotoeletrocatalítico.

Os valores de eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  são de 31,82% e 21,81% para os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , respectivamente.

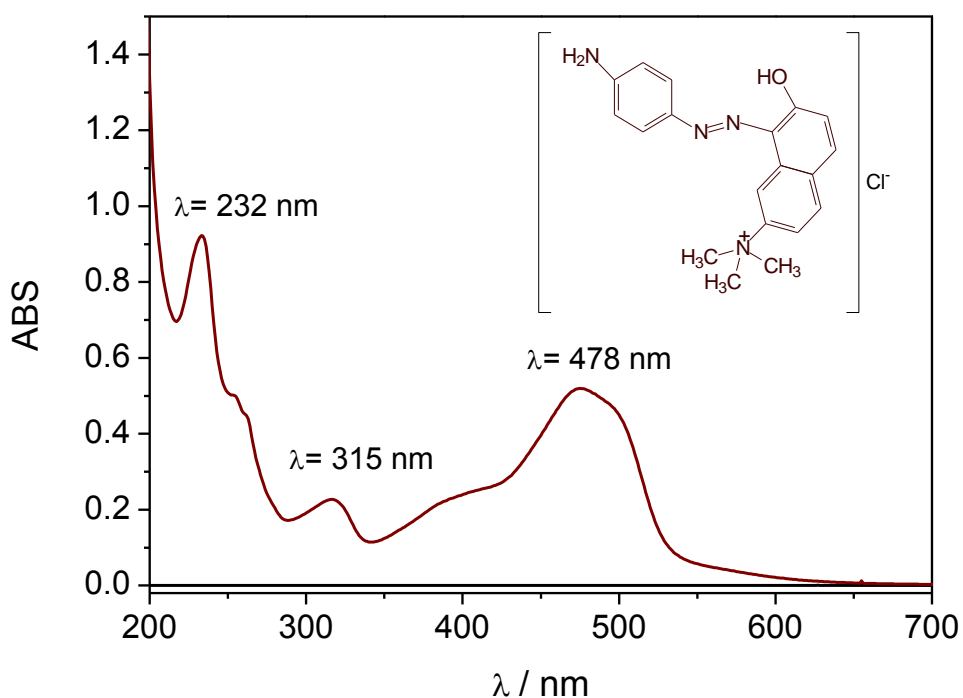
Dentro deste contexto, investigou-se a seguir a eficiência dos processos para a oxidação de outros corantes de cabelo com estruturas químicas mostradas na Figura 3.

#### 4.6 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo marrom básico 16

Utilizou-se as mesmas condições experimentais previamente otimizadas na oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica marrom básico 16 (MB16), utilizando os eletrodos bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação nas regiões do visível e ultravioleta.

A Figura 45 ilustra os espectros de UV-Vis obtidos no intervalo de comprimento de onda de 200 a 700 nm, para solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante MB16 em  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$ . Observam-se três bandas principais: duas atribuídas aos centros aromáticos insaturações da molécula na região do UV (232 e 315 nm) e a outra na região do visível (478 nm) correspondente ao grupo cromóforo azo (-N=N-).

**Figura 45.** Espectro de UV-Vis obtido para  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante marrom básico 16 em meio a 0,10 mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em pH 2,0.

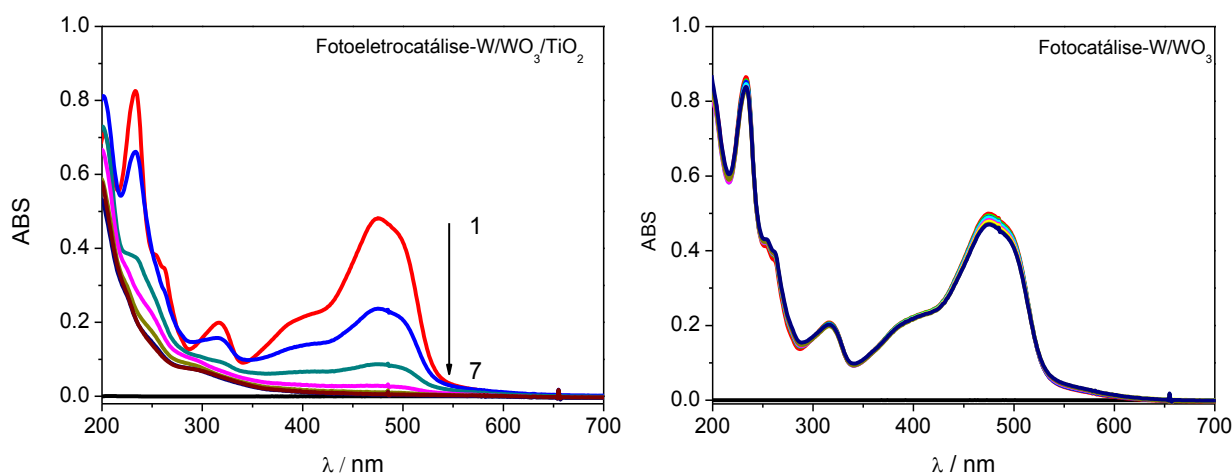


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

#### 4.6.1 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo marrom básico 16 através do eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$ sob irradiação visível

A Figura 46 ilustra os respectivos espectros obtidos no tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, sob radiação na região do visível, a partir das condições experimentais previamente otimizadas: solução eletrolítica  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , lâmpada de xenônio  $150 \text{ W}$ , borbulhamento de ar comprimido para homogeneizar a solução, volume da amostra a ser tratada de  $30 \text{ mL}$ , eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  como eletrodo de trabalho, rede de platina como contra eletrodo, solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante MB16,  $\text{pH}$   $2,0$  e densidade de corrente de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Figura 46.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo marrom básico  $16$   $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação visível ( $420\text{-}630 \text{ nm}$ ).  $t_2 = 30 \text{ min}$ ,  $t_3 = 60 \text{ min}$ ,  $t_4 = 90 \text{ min}$ ,  $t_5 = 120 \text{ min}$ ,  $t_6 = 150 \text{ min}$  e  $t_7 = 180 \text{ min}$ .

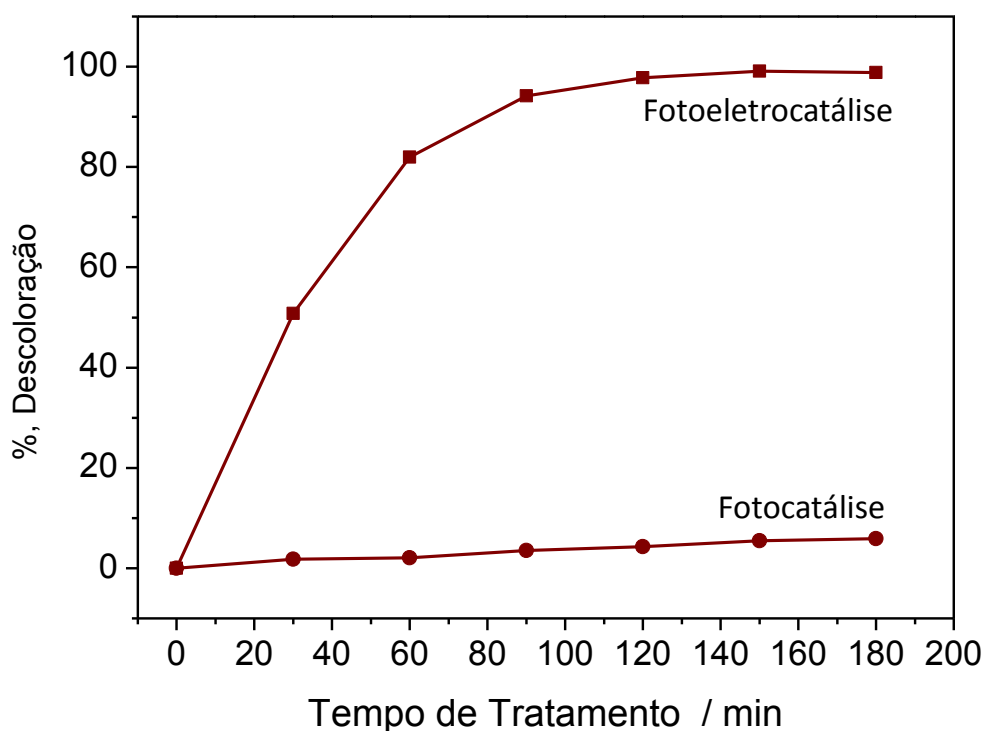


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Observa-se, um decaimento da banda na região do visível ( $478 \text{ nm}$ ) durante  $180 \text{ min}$  de tratamento fotoeletrocatalítico, Figura 46, indicando a descoloração da solução do corante MB16, a partir da oxidação do grupo cromóforo azo presente na molécula do corante. Entretanto a descoloração no processo fotocatalítico é insignificante após  $180 \text{ min}$  de tratamento, como ilustra na mesma Figura. Esses resultados são melhor visualizados na Figura 47.

A partir do cálculo de porcentagem de descoloração, obtem-se 100% de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante MB16 pelo processo fotoeletrocatalítico, sob radiação na região do visível, após 150 minutos de tratamento, Figura 50 (curva I). Entretanto, o processo fotocatalítico não apresenta descoloração maior que 6% após 180 minutos de tratamento, indicando uma estrutura mais recalcitrante que o vermelho básico 51, Figura 47 (curva II).

**Figura 47.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante MB51, em  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ , através da fotoeletrocatalise e fotocatalise, utilizando eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob radiação visível em  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .



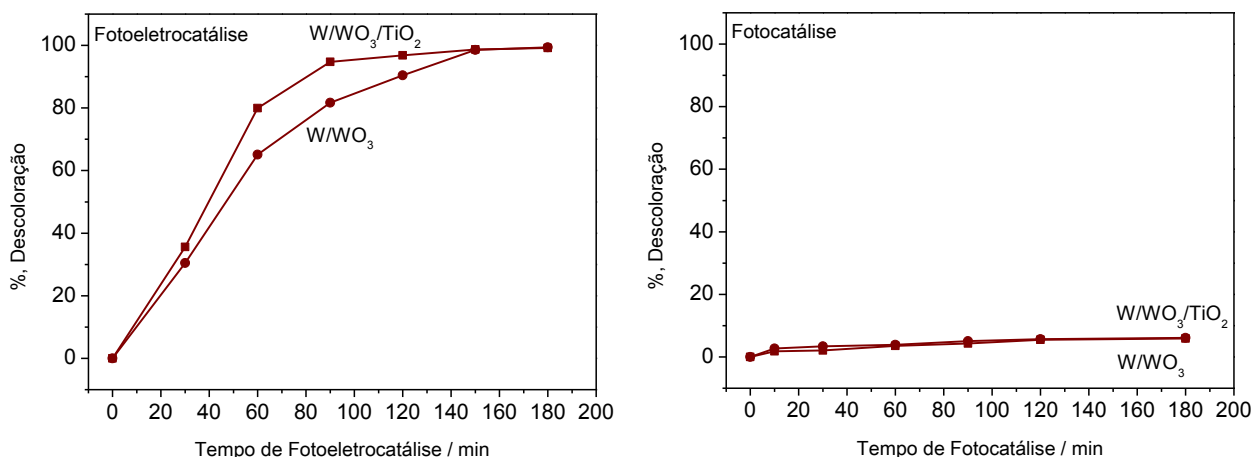
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

#### 4.6.2 Comparação da performance dos eletrodos bicomponente de $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{W/WO}_3$ na oxidação do corante marrom básico 16 por processos fotoeletrocatalise e fotocatalise

Nas mesmas condições experimentais, avaliou-se a performance do eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  em comparação ao  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, sob radiação visível. A Figura 48 apresenta os valores de

descoloração nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise e fotocatalise para ambos os eletrodos estudados.

**Figura 48.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante MB16, em  $\lambda_{\text{max}}= 478$  nm, da performance dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$  através da fotoeletrocatalise e fotocatalise, sob radiação visível em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A Figura 48 ilustra uma eficiência na descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante MB16 bem mais efetivo no processo fotoeletrocatalítico em ambos os eletrodos testados com 100% de descoloração. Sob tratamento fotocatalítico observa-se uma descoloração insignificante de apenas 6% de descoloração da solução do corante MB16 nos semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ .

Uma maior eficiência do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  em comparação ao eletrodo de  $W/WO_3$  é também observada na descoloração do corante VB51, Figura 48. Neste 100% de descoloração somente é alcançado após 150 minutos de tratamento, ao contrário do bicomponente que promove 100% de descoloração em aproximadamente 60 minutos de tratamento.

De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimaram-se valores das constantes de velocidades ( $k$ ) na descoloração da solução do corante de cabelo marrom básico 16 de:  $-0,0361 \text{ min}^{-1}$  e  $-0,0329 \text{ min}^{-1}$  utilizando os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , respectivamente.

### 4.6.3 Análise da fotodegração por carbono orgânico total

A avaliação do estudo na remoção de carbono orgânico total (COT) foi realizada nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , sob irradiação na região visível, com concentração inicial de  $6,37 \text{ mg L}^{-1}$  do corante marrom básico 16, de acordo com as seguintes condições experimentais:  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  corante de cabelo MB16, solução eletrolítica  $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=2,0$ ;  $[I]=1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os resultados obtidos após 180 minutos de tratamentos são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo MB16, sob irradiação na região do visível, no processo fotoeletrocatalítico dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ .

Fotoanodo/semicondutor		Irradiação ( $\lambda$ / nm)
		Vis (420-630 nm)
$W/WO_3/TiO_2$	Fotoeletrocatalise	55,37 %
	Fotocatalise	.....
$W/WO_3$	Fotoeletrocatalise	51,14 %
	Fotocatalise	.....

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

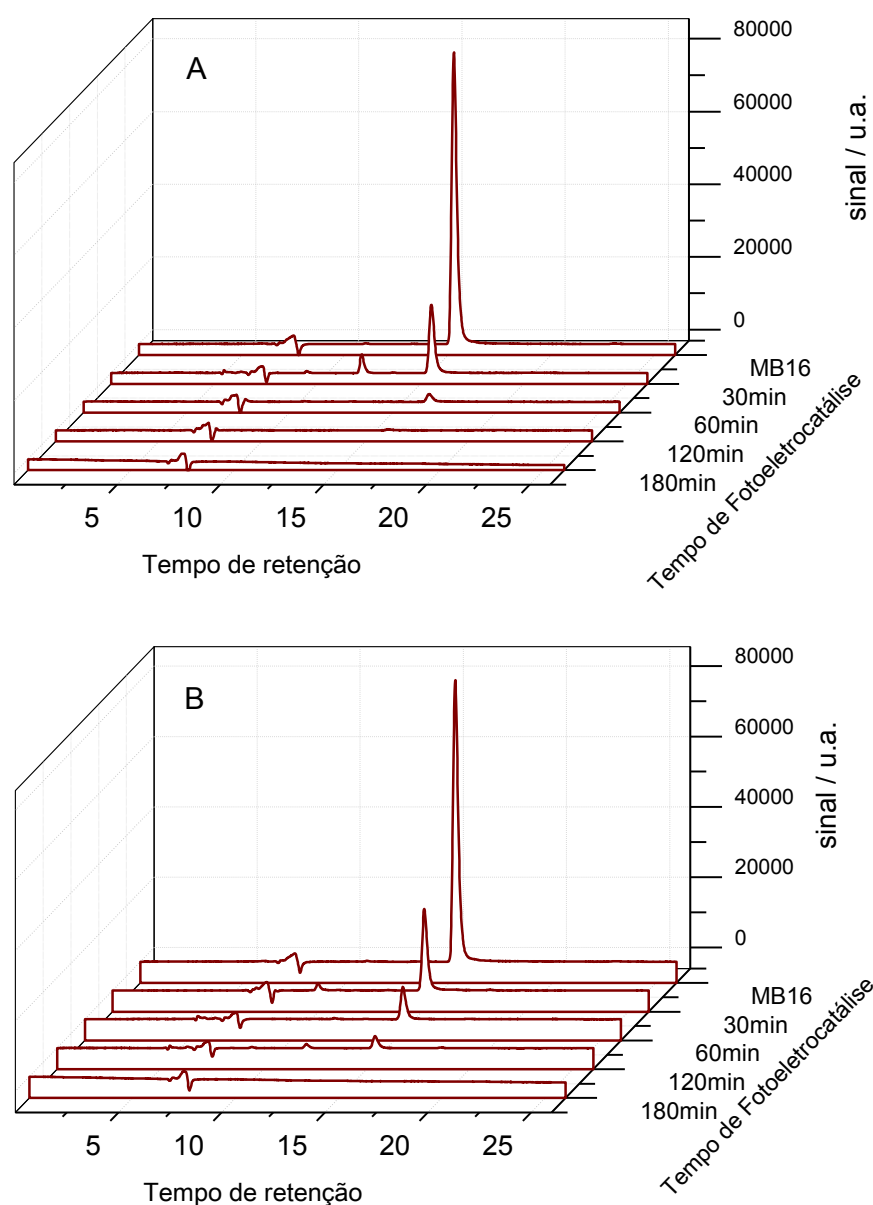
O eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  apresentou ligeiro aumento na mineralização do corante MB16, em relação ao eletrodo de  $W/WO_3$ , sob a irradiação na região do visível através do processo fotoeletrocatalítico após 180 minutos de tratamento. Entretanto, em ambos os eletrodos há apenas 50% da mineralização do corante, indicando uma estrutura mais complexa para sofrer oxidação e mineralização.

### 4.6.4 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos (CLAE-DAD)

Os cromatogramas referentes ao tratamento da solução do corante MB16 no processo fotoeletrocatalítico utilizando os eletrodos bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  e

W/WO<sub>3</sub>, sob irradiação visível estão ilustrados na Figura 49. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com as seguintes condições cromatográficas previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) para cada 1L de água deionizada. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>.

**Figura 49.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica de 3,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de MB16 em 0,10 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2, utilizando-se os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>, sob irradiação visível. Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão 0,4 mL min<sup>-1</sup>, λ<sub>max</sub>= 478 nm.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

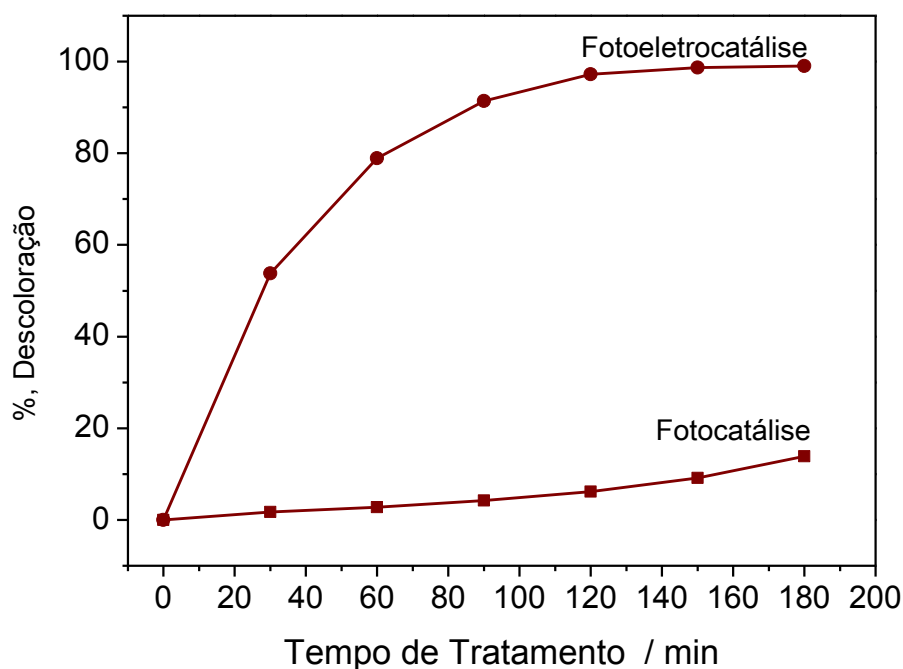
Observa-se a supressão dos picos, em  $t_r = 14,86$  min, com o tratamento do processo fotoeletrocatalítico para ambos os eletrodos estudados. Em conformidade com as análises espectrofotométricas apresentadas anteriormente, obtem-se 100% de degradação do corante MB16 em 120 min e 180 min através dos eletrodos bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , respectivamente, com a total supressão dos picos. No entanto, os cromatogramas mostram a presença de possíveis intermediários em tempos de retenção 9,92 e 11,92 min, evidenciando a formação de compostos mais polares devido à oxidação do precursor MB16, que são também degradados após 180 minutos de tratamento, como ilustra a Figura 49 (A e B). Estes intermediários podem ser responsáveis pela diminuição na relação de mineralização observada para este corante.

#### **4.7 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo marrom básico 16 utilizando eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$ sob irradiação ultravioleta**

A eficiência dos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , na oxidação do corante de cabelo MB16 foi avaliada sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm). As mesmas condições experimentais otimizadas foram aplicadas: solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  do corante MB16, solução eletrolítica  $Na_2SO_4$  0,10 mol  $L^{-1}$  em pH 2,0; borbulhamento de ar comprimido para homogeneizar a solução, volume da amostra a ser tratada de 30 mL, densidade de corrente de  $1,25$  mA  $cm^{-2}$ . A Figura 50 ilustra os valores de descoloração.

Obtem-se 100% de descoloração do corante MB16, sob irradiação na região do ultravioleta, utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  através do processo fotoeletrocatalítico em aproximadamente 120 min de tratamento, porém, obtem-se apenas aproximadamente 9% de descoloração do MB16 através do processo fotocatalítico após 180 min de tratamento, observando uma maior eficiência de descoloração da solução do corante MB16 na fotoeletrocatalise, em relação à fotocatalise, utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$ .

**Figura 50.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ , do corante MB16, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II) utilizando o eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

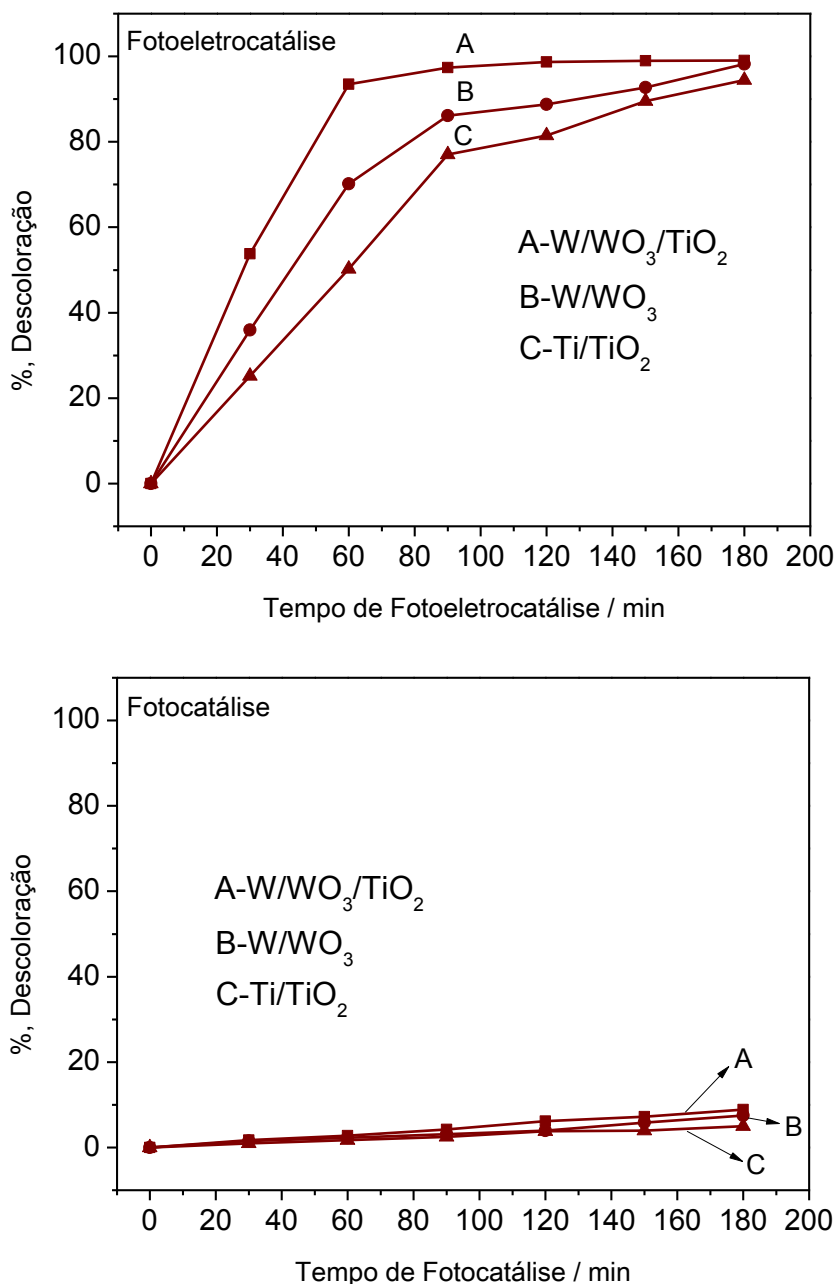


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Avaliou-se a performance dos eletrodos/semicondutores de  $\text{W/WO}_3$  e  $\text{Ti/TiO}_2$ , frente ao  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, nas mesmas condições experimentais, sob irradiação na região do ultravioleta. A Figura 51 apresenta os valores de descoloração, nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise e fotocatalise para os eletrodos estudados.

A Figura 51 ilustra o estudo da performance fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos eletrodos  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{W/WO}_3$  e  $\text{Ti/TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta. Observa-se uma maior eficiência, na descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante MB16, bem mais efetivo na fotoeletrocatalise para os 3 eletrodos estudados, em relação à fotocatalise, que apresenta valores de descoloração insignificantes após 180 minutos de tratamento. Também observa-se uma maior eficiência de descoloração do MB16 utilizando o eletrodo bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  (A) em comparação aos demais eletrodos utilizados, Figura 51-I.

**Figura 51.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\max}= 478$  nm, corante MB16, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise, utilizando eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação ultravioleta em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH= 2,0$ ;  $[I]= 1,25$   $mA\ cm^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Determinou-se a cinética de descoloração do corante MB16, através da relação  $\ln [A_t/A_0]$  vs tempo de tratamento, no processo fotoeletrocatalítico utilizando os eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , calculada a partir dos valores das absorvâncias em  $\lambda= 478$  nm, nos respectivos tempos de tratamento. De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma

cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimaram-se valores das constantes de velocidades ( $k$ ) na descoloração da solução do corante de cabelo MB16, apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Valores das constantes de velocidades ( $-k$ ) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante MB16 nas performances fotoeletrocatalítica e nos diferentes eletrodos, sob irradiação na região do ultravioleta.

	Constantes de velocidades $-k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Fotoanodo	UV
W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0446
W/WO <sub>3</sub>	0,0215
Ti/TiO <sub>2</sub>	0,0157

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com os valores das constantes de velocidades de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante MB16, observa-se uma melhor performance fotoeletrocatalítica, em relação à fotocatalítica. Observa-se também, a partir desses dados, que o eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm), mostra uma maior eficiência na descoloração da solução em relação aos eletrodos de W/WO<sub>3</sub> e T/TiO<sub>2</sub>.

#### 4.7.1 Análise da fotodegradação por carbono orgânico total

A partir dos resultados obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante MB16 utilizando os eletrodos/semicondutores bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> Ti/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação na região ultravioleta (280-400 nm), avaliou-se do estudo na remoção de carbono orgânico total (COT), apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo marrom básico 16, sob irradiação na região do ultravioleta, no processo fotoeletrocatalítico dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ .

Fotoanodo/semicondutor		Irradiação
		( $\lambda$ / nm)
		UV (280-400 nm)
$W/WO_3/TiO_2$	Fotoeletrocatalise	67,31 %
	Fotocatalise	.....
$W/WO_3$	Fotoeletrocatalise	49,17 %
	Fotocatalise	.....
$Ti/TiO_2$	Fotoeletrocatalise	27,78%
	Fotocatalise	.....

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

O eletrodo bicomponente  $W/WO_3/TiO_2$  apresentou-se mais efetivo na mineralização do corante, em relação aos demais eletrodos, sob a irradiação na região do ultravioleta, de acordo com os dados de porcentagem de remoção de carbono orgânico total.

#### 4.7.2 Eficiência de corrente

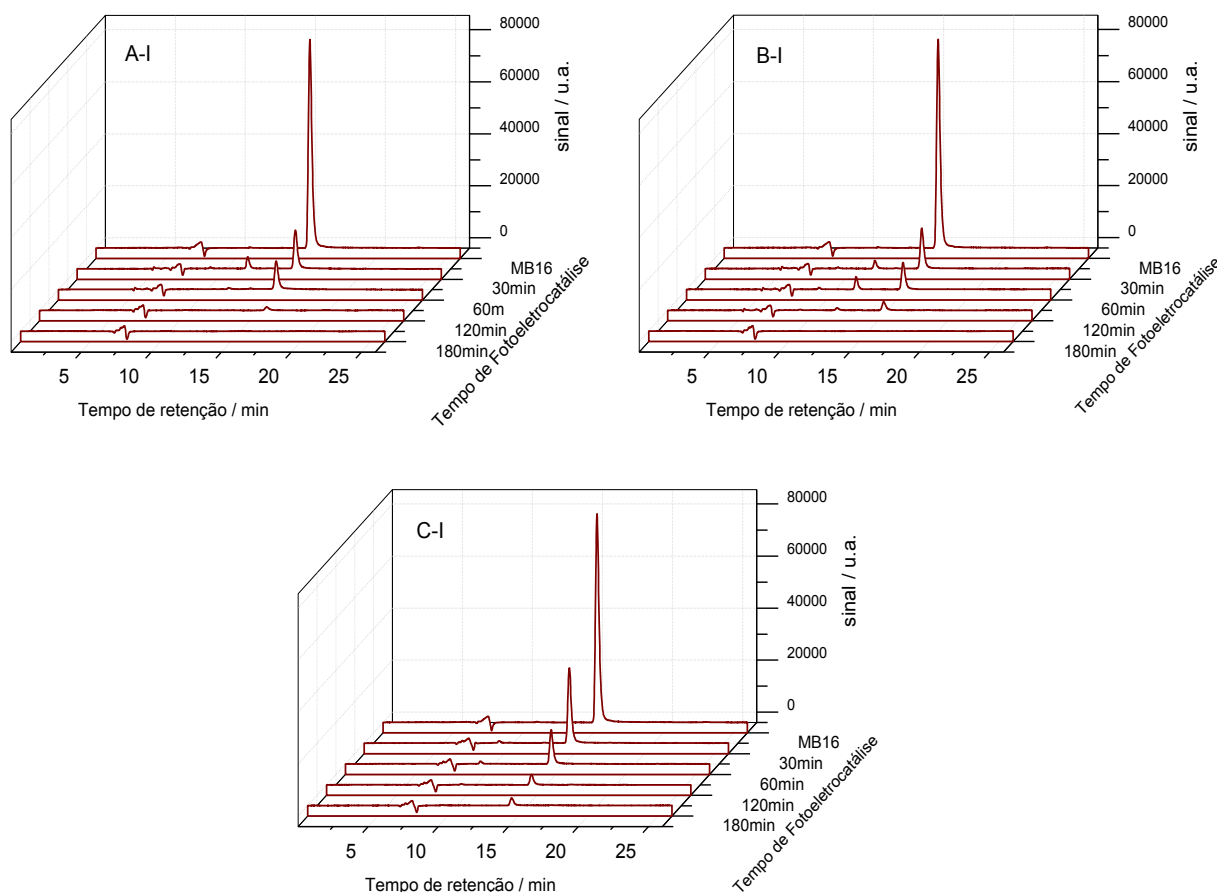
Os valores de eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  foram calculados a partir da equação 15 e, obtém-se valores de 22,68% e 20,95% para os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , sob irradiação visível e valores de 27,58%, 20,15% e 11,38% para os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação ultravioleta. De acordo com os valores, observa-se um maior aproveitamento da densidade de corrente aplicada no sistema para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação ultravioleta.

#### 4.7.3 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos (CLAE-DAD)

Os cromatogramas referentes ao tratamento da solução do corante VB51 nos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando os eletrodos/semicondutores bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  (A),  $W/WO_3$  (B) e  $Ti/TiO_2$  (C), sob irradiação ultravioleta estão ilustrados na Figura 52 (I e II). As condições utilizadas nas análises foram previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $C_8H_{15}BF_4N_2$ ) para cada 1L de água deionizada.  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$ .

Observa-se a supressão dos picos, em  $t_r = 14,86 \text{ min}$ , à medida que se aumenta o tempo de tratamento do processo fotoeletrocatalítico para ambos os eletrodos estudados, sob irradiação ultravioleta. Em conformidade com as análises espectrofotométricas apresentadas anteriormente, obtem 100% de degradação do corante MB16 em 120 min e 180 min através dos eletrodos bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , respectivamente, com a total supressão dos picos. Porém, observa-se que mesmo após 180 minutos de tratamento não se obtem a total supressão do pico correspondente ao corante MB16. Observa-se também que durante o processo tem-se a presença de possíveis intermediários em tempos de retenção 9,92 e 11,92 min, evidenciando a formação de compostos mais polares devido à oxidação do precursor MB16, que são também degradados após 180 minutos de tratamento, como ilustra a Figura 52 (A, B e C).

**Figura 52.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante MB16 em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2, utilizando-se os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(A), W/WO<sub>3</sub>(B) e Ti/TiO<sub>2</sub>(C), sob irradiação ultravioleta (280-400 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão 0,4 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda_{\max}$  = 478 nm.



Fonte: Produzido pelo próprio autor.

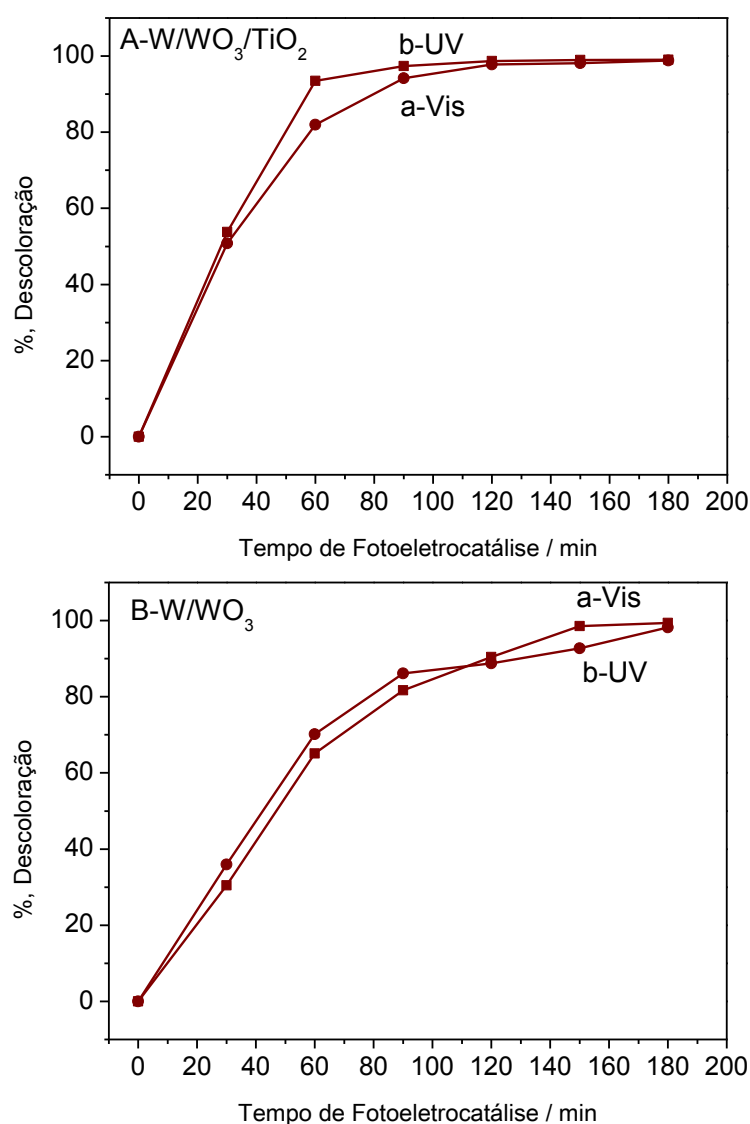
#### 4.7.4 Comparação da performance dos eletrodos W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub> na oxidação fotoeletrocatalítica do corante marrom básico 16 sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível

A oxidação fotoeletrocatalítica do corante MB16 sobre os fotoanodos bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (A) e W/WO<sub>3</sub> (B), sob irradiação nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b), foi comparada na Figura 53, nas mesmas condições experimentais usando a porcentagem de descoloração.

A performance do fotoanodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Figura 53-A, é superior, levando a 100 % de descoloração em ambas as regiões irradiadas (UV e Vis). No entanto na

região do ultravioleta observa-se um pouco mais eficiente com total descoloração em aproximadamente 120 minutos de tratamento, ao contrário da radiação na região do visível, que alcança 100 % de descoloração apenas após 150 minutos de tratamento. A irradiação na região do ultravioleta é suficiente para promover fotoativação nos dois filmes ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$ ) presentes no bicomponente, como explicado anteriormente, isto aumenta a quantidade de buracos na superfície do fotoanodo, e promove consequente aumento da eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

**Figura 53.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante MB16, em  $\lambda_{\text{max}}= 478$  nm, através da fotoeletrocatalise, utilizando eletrodos de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (A) e  $\text{W}/\text{WO}_3$ (B), sob irradiação nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 2,0$ ;  $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

---

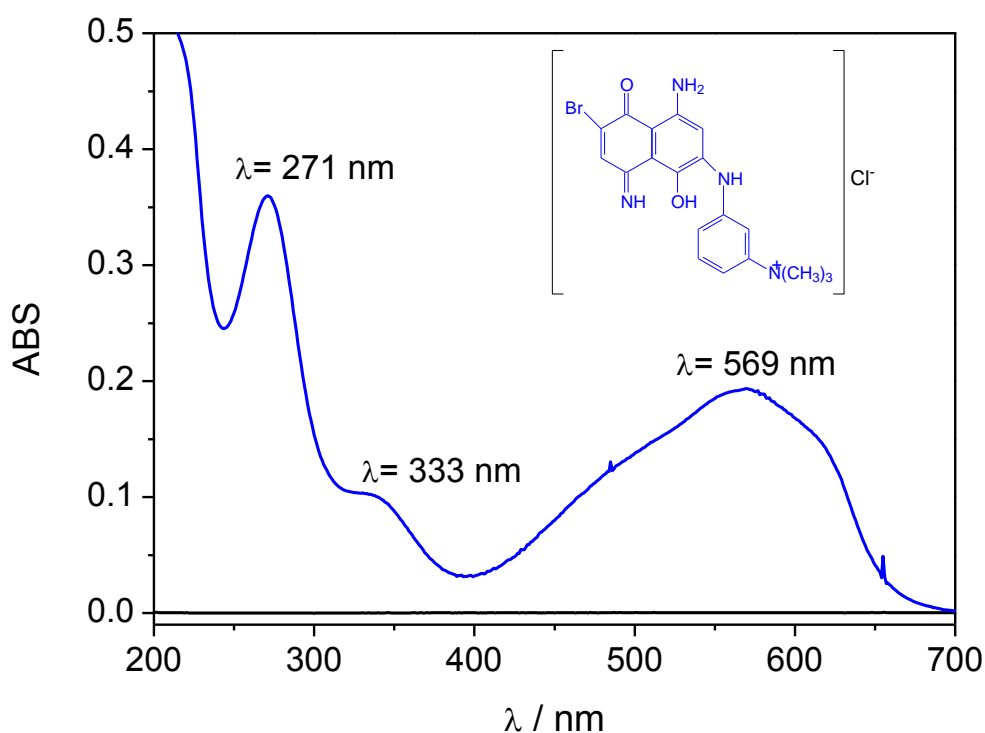
O eletrodo de  $W/WO_3$  apresenta comportamento semelhante sob as irradiações nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b) no processo fotoeletrocatalítico, Figura 53 (B). Isto é atribuído maior valor da energia da banda proibida desse material (2,5-2,8 eV) que permite fotoativação em ambas as regiões do espectro. Portanto os resultados são promissores na aplicação dos materiais de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$  na oxidação de compostos orgânicos sob irradiação de luz solar.

#### 4.8 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo azul básico 99

A seguir, utilizou-se as condições experimentais otimizadas previamente na oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica para investigar a oxidação do corante AB99, utilizando os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação nas regiões do visível e ultravioleta.

A Figura 54 ilustra os espectros de UV-Vis obtidos no intervalo de comprimento de onda de 200 a 700 nm, para solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99 em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Observam-se três bandas principais: duas atribuídas aos centros aromáticos insaturações da molécula na região do UV ( $271$  e  $333 \text{ nm}$ ) e a outra na região do visível ( $569 \text{ nm}$ ) correspondente ao grupo cromóforo nanoaminoquinona. O tempo máximo de tratamento realizado para esse corante foi de 120 minutos nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico.

**Figura 54.** Espectro de UV-Vis obtido para  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante azul básico 99 em meio a  $0,10 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$  em pH 2,0.

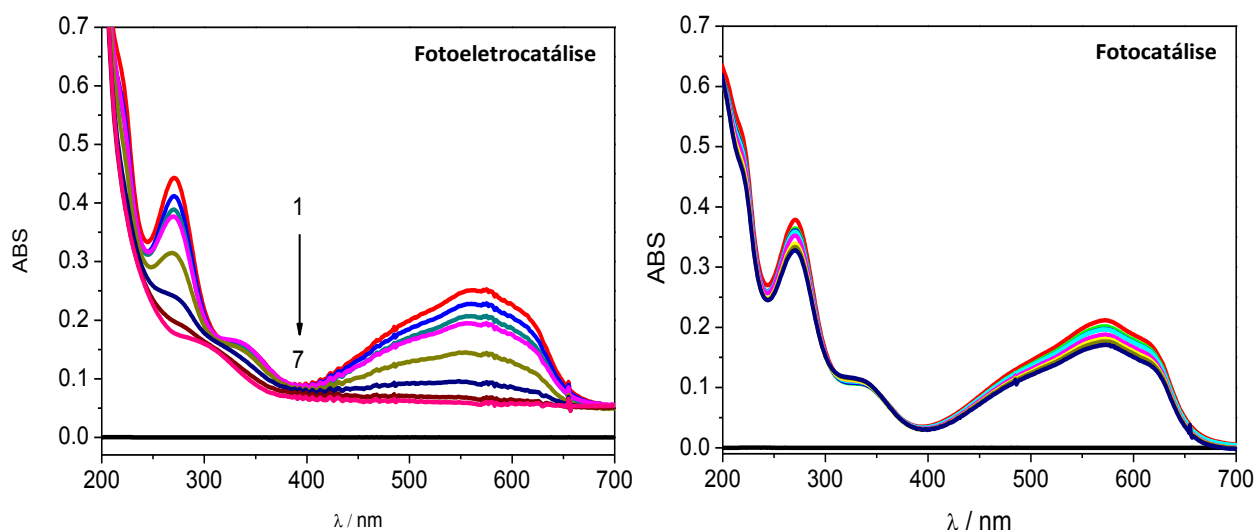


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

#### 4.8.1 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo azul básico 99 utilizando eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$ sob irradiação visível

A Figura 55 (I e II) ilustra os respectivos espectros obtidos no tratamento fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II), sob irradiação na região do visível, a partir das condições experimentais previamente otimizadas: solução eletrolítica  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , lâmpada de xenônio  $150 \text{ W}$ , borbulhamento de ar comprimido para homogeneizar a solução, volume da amostra a ser tratada de  $30 \text{ mL}$ , eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  como eletrodo de trabalho, rede de platina como contra eletrodo, solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99,  $\text{pH } 2,0$  e sob densidade de corrente de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

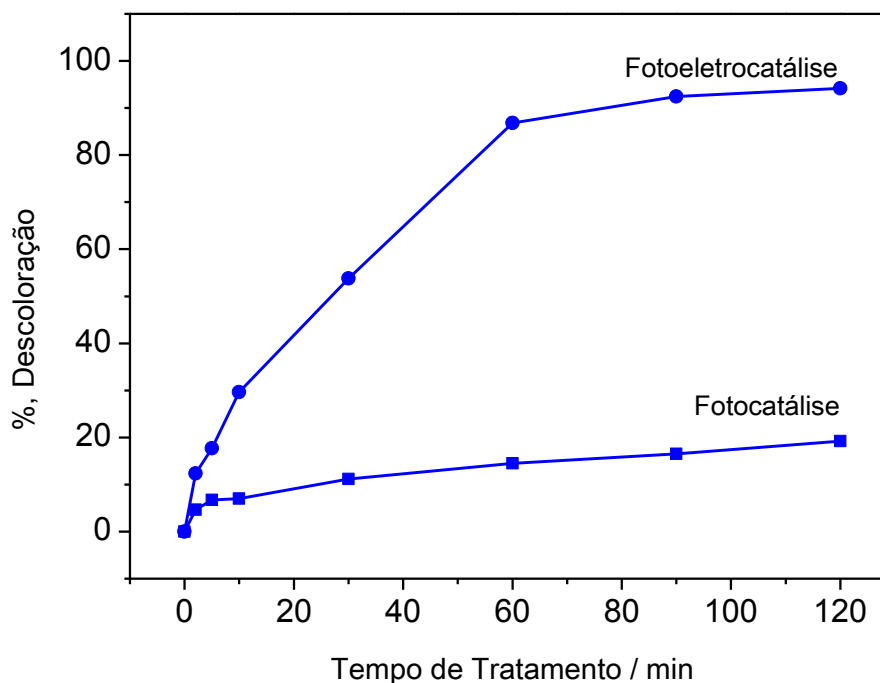
**Figura 55.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo AB99  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ , através dos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob radiação visível (420-630 nm).  $t_2 = 30 \text{ min}$ ,  $t_3 = 60 \text{ min}$ ,  $t_4 = 90 \text{ min}$ ,  $t_5 = 120 \text{ min}$ ,  $t_6 = 150 \text{ min}$  e  $t_7 = 180 \text{ min}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A Figura 56 apresenta os valores de descoloração nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise e fotocatalise para o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ .

**Figura 56.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante AB99, em  $\lambda_{\text{max}} = 569$  nm, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise, utilizando eletrodo de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob radiação na região do visível em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .



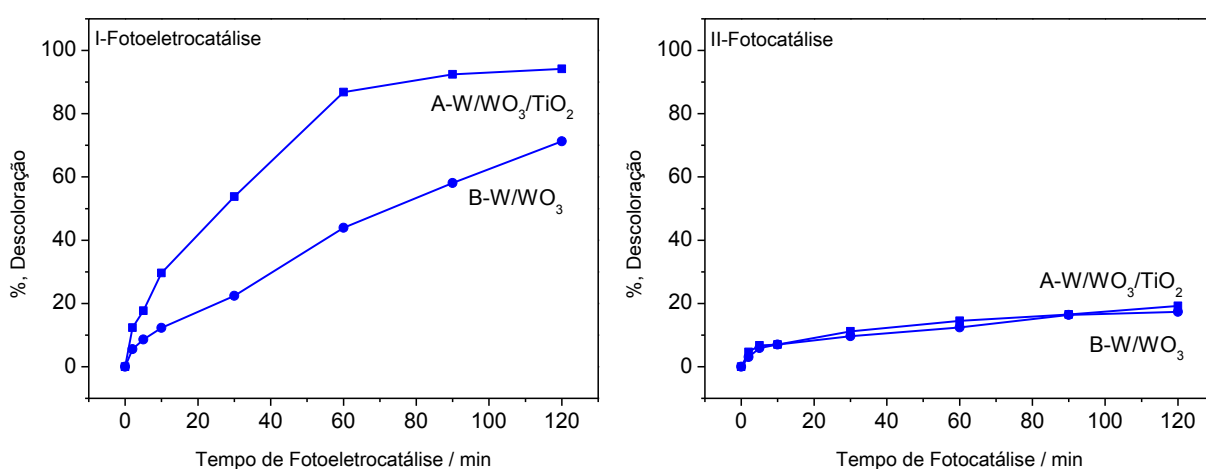
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

No estudo realizado com eletrodo bicomponente de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  na fotoeletrocatalise, obtem-se aproximadamente 100% de descoloração em 90 min de tratamento. Entretanto, obtem-se apenas aproximadamente 20% de descoloração na fotocatalise após 120 min de tratamento, observando uma maior eficiência de descoloração da solução do corante AB99 na fotoeletrocatalise, em relação à fotocatalise, utilizando o eletrodo de  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Esse resultado comprova a potencialidade do processo fotoeletrocatalítico, frente ao processo fotocatalítico, onde a densidade de corrente aplicada é responsável pela minimização do efeito de recombinação dos pares  $e^-/h^+$  no processo.

#### 4.8.2 Comparação da performance dos eletrodos de $W/WO_3/TiO_2$ e $W/WO_3$ na oxidação do corante azul básico 99 por fotoeletrocatalise e fotocatalise

A performance de descoloração, em  $\lambda = 569$  nm, do eletrodo de  $W/WO_3$  em comparação ao  $W/WO_3/TiO_2$ , para ambos os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, sob radiação na região do visível é ilustrada na Figura 57.

**Figura 57.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante AB99, em  $\lambda_{max} = 569$  nm, da performance dos eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  (A) e  $W/WO_3$  (B) através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), sob radiação na região do visível em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99 é bem mais efetiva no processo fotoeletrocatalítico, em relação ao processo fotocatalítico, Figura 57 (I e II). Após tratamento observa-se 100% de descoloração no eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  após 90 minutos e 70% de descoloração após 120 minutos no eletrodo de  $W/WO_3$ .

A cinética de descoloração, em  $\lambda_{max} = 569$  nm, do corante AB99 foi analisada para ambos os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, utilizando os dois eletrodos. De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimaram-se valores das constantes de velocidades ( $k$ ) na descoloração da solução do corante de cabelo AB99, apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores das constantes de velocidades (k) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos, sob radiação na região do visível.

Eletrodo/semicondutor	Constantes de velocidades -k ( $\text{min}^{-1}$ )	
	FEC	FC
W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0330	0,0019
W/WO <sub>3</sub>	0,0109	0,0010

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com os valores das constantes de velocidade de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99, comprova-se a melhor performance fotoeletrocatalítica, em relação a fotocatalítica. Comprova-se também, a partir desses dados, que o eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresenta uma maior eficiência na descoloração da solução, frente ao eletrodo de W/WO<sub>3</sub>, como verificado para os outros corantes.

#### 4.8.3 Análise da fotodegradação por carbono orgânico total

A remoção de carbono orgânico total (COT) do corante azul básico 99 a partir da concentração inicial de  $6,50 \text{ mg L}^{-1}$  nos tratamentos por fotoeletrocatalise e fotocatalise foi investigado para os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>, sob irradiação na região visível, e apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 11.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo azul básico 99..

Fotoanodo/semicondutor		Irradiação ( $\lambda$ / nm)
		Vis (420-630 nm)
W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Fotoeletrocatalise	43,11 %
	Fotocatalise	6,35 %
W/WO <sub>3</sub>	Fotoeletrocatalise	37,50 %
	Fotocatalise	5,49 %

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

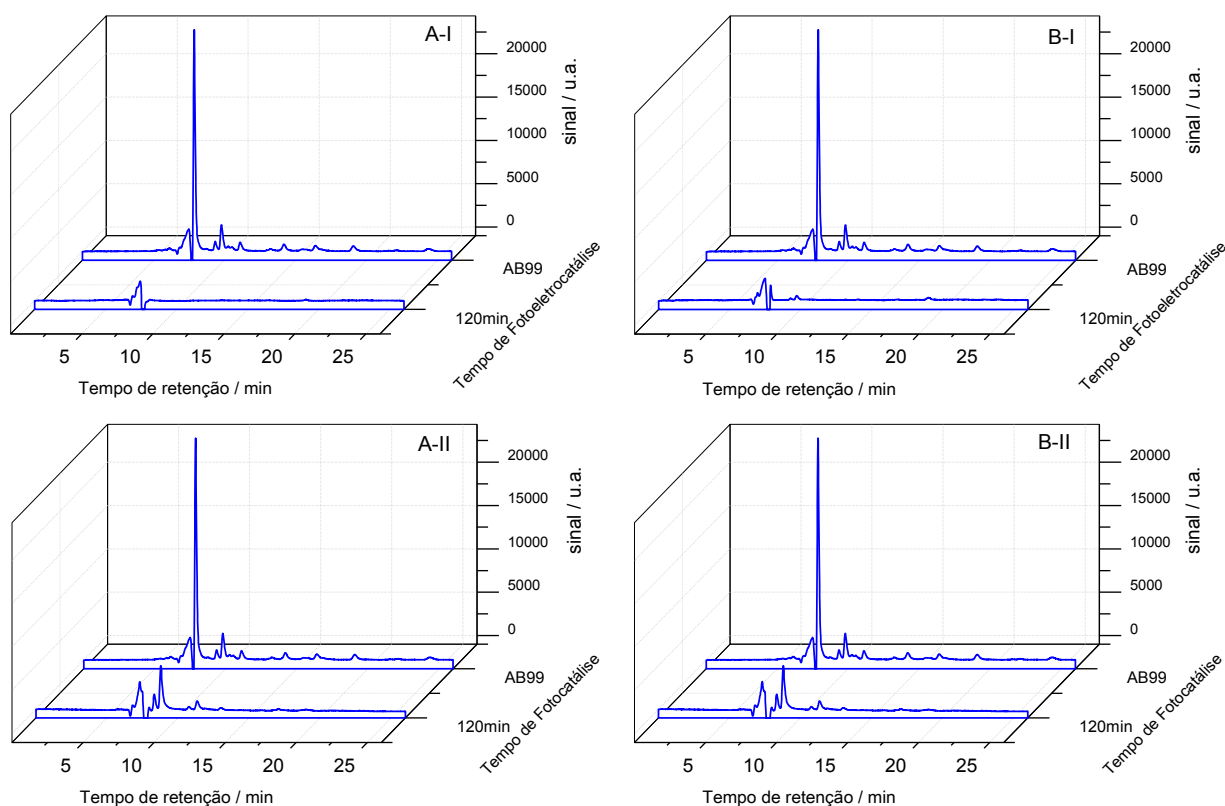
Os resultados ilustrados na Tabela 11 estão em conformidade com os dados de porcentagem de descoloração e constantes de velocidades de descoloração, comprovando a maior eficiência do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , em relação ao eletrodo de  $W/WO_3$ , na oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo AB99 sob irradiação visível e sugerem mineralização máxima de 43% para o eletrodo bicomponente.

#### **4.8.4 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos (CLAE-DAD)**

As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com as seguintes condições cromatográficas previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ( $C_8H_{15}BF_4N_2$ ) para cada 1L de água deionizada. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas referentes ao tratamento da solução do corante AB99 nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos/semicondutores bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , sob irradiação visível estão ilustrados na Figura 58.

Monitorou-se os picos do corante AB99 nos tempos inicial e final (120 min), em  $t_r = 7,92$  min, nos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos para ambos os eletrodos/semicondutores estudados, sem surgimento de outros picos em condições usadas na cromatografia líquida de alta eficiência com detecção na região do UV-Vis. Em conformidade com as análises espectrofotométricas apresentadas anteriormente, obtem 100% de degradação do corante AB99 em 120 min através do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , Figura 58(A-I). Observa-se ainda um pequeno pico no processo fotoeletrocatalítico com o eletrodo de  $W/WO_3$  após 120 min de tratamento, Figura 58(B-I). No processo fotocatalítico não ocorre a total supressão dos picos em ambos os eletrodos após 120 minutos de tratamento, como ilustra a Figura 58(A-II e B-II).

**Figura 58.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalítica (II) de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de AB99 em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  em pH 2, utilizando-se os eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  (A) e  $\text{W/WO}_3$  (B), sob radiação visível (420-630 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ .

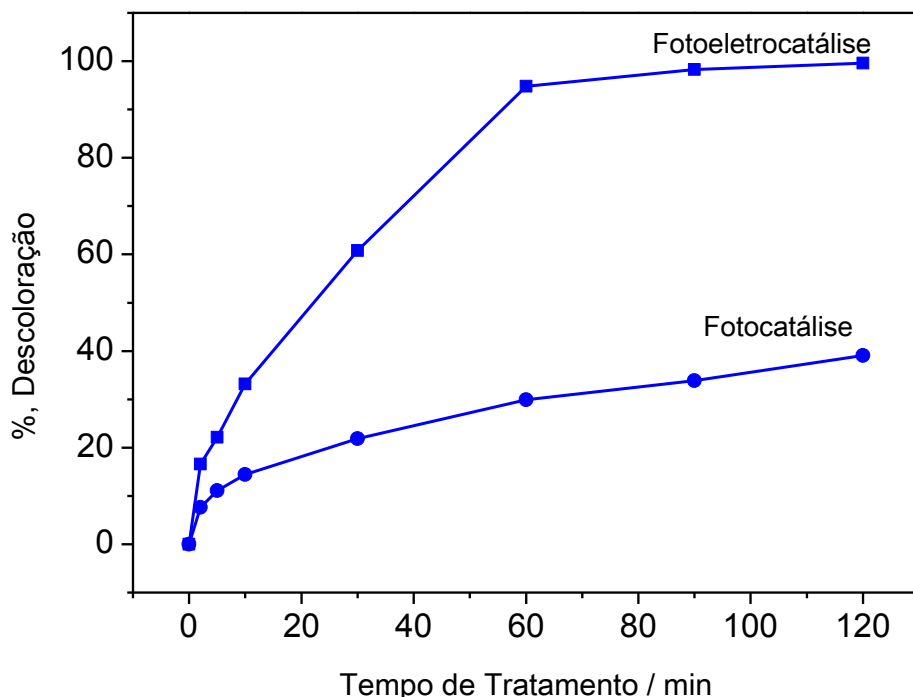


Fonte: Produzido pelo próprio autor.

#### 4.9 Oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica do corante de cabelo azul básico 99 utilizando eletrodo bicomponente de $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ sob irradiação ultravioleta

A eficiência do processo fotoeletrocatalítico utilizando eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , na oxidação do corante de cabelo AB99 foi avaliada sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm). As condições experimentais otimizadas foram aplicadas para  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do AB99. A Figura 59 ilustra os valores de descoloração nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II) para o eletrodo bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm).

**Figura 59.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}} = 569 \text{ nm}$ , do corante AB99, através da fotoeletrocatalise e fotocatalise utilizando o eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

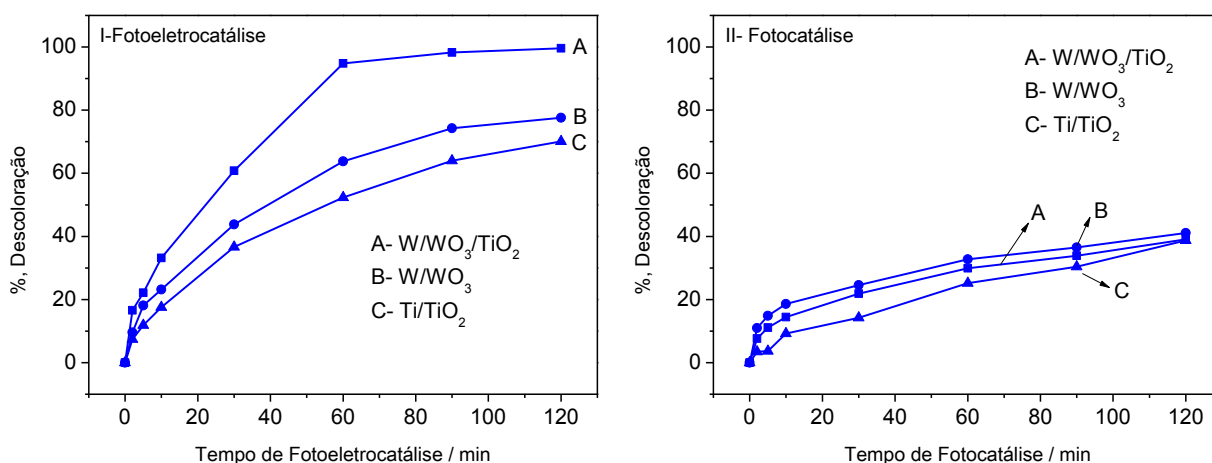
Obtem-se 100% de descoloração para o eletrodo bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  na fotoeletrocatalise em 60 min de tratamento, porém, obtem-se aproximadamente 40% de descoloração na fotocatalise após 120 min de tratamento, observando uma maior eficiência de descoloração da solução do corante AB99 na fotoeletrocatalise, em relação a fotocatalise, utilizando o eletrodo de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ .

Nas mesmas condições experimentais, avaliou-se a performance dos eletrodos de  $\text{W/WO}_3$  e  $\text{Ti/TiO}_2$ , frente ao  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ , para os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, sob irradiação na região do ultravioleta. A Figura 60 ilustra os valores de descoloração com valores de absorbâncias máximas em  $\lambda = 569 \text{ nm}$ , nos respectivos tempos de fotoeletrocatalise.

No estudo da performance fotoeletrocatalítica e fotocatalítica dos eletrodos/semicondutores  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{W/WO}_3$  e  $\text{Ti/TiO}_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta, observa-se uma maior eficiência, na descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante AB99, mais efetivo na fotoeletrocatalise para os 3 eletrodos estudados, em relação a fotocatalise, observando nesta aproximadamente 40% de descoloração para os três semicondutores utilizados após 120 minutos de

tratamento. Também observa-se uma maior eficiência de descoloração do corante AB99 através do eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  em comparação aos demais eletrodos utilizados.

**Figura 60.** Porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{max}= 569$  nm, corante AB99, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ (A),  $W/WO_3$ (B) e  $Ti/TiO_2$ (C), sob irradiação na região do ultravioleta em  $Na_2SO_4$  0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; [I]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup>.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Determinou-se a cinética de descoloração do corante AB99, nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico, utilizando os eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , calculada a partir dos valores das absorvâncias em  $\lambda= 569$  nm, nos respectivos tempos de tratamento. De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimaram-se valores das constantes de velocidades (k) apresentados na Tabela 12.

De acordo com os valores das constantes de velocidades de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante AB99, observa-se uma melhor performance fotoeletrocatalítica em relação a fotocatalítica. Observa-se também, a partir desses dados, que o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta (280-400 nm), mostra uma maior eficiência na descoloração da solução em relação aos eletrodos de  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , comportamento este observado também para os outros dois corantes estudados.

**Tabela 12.** Valores das constantes de velocidades (k) aparentes de descoloração da solução  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante AB99 nas performances fotoeletrocatalítica (FEC) e fotocatalítica (FC) e nos diferentes eletrodos/semicondutores, sob irradiação na região do ultravioleta.

Eletrodo/semicondutor	Constantes de velocidades -k (min <sup>-1</sup> )	
	FEC	FC
W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0341	0,0027
W/WO <sub>3</sub>	0,0128	0,0027
Ti/TiO <sub>2</sub>	0,0105	0,0026

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

#### 4.9.1 Análise da fotodegradação por carbono orgânico total

A partir dos resultados obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica, após 180 minutos, do corante AB99 utilizando os eletrodos bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> Ti/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação na região ultravioleta (280-400 nm), avaliou-se do estudo na remoção de carbono orgânico total (COT), apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Remoção de carbono orgânico total do corante de cabelo AB99, sob irradiação na região do ultravioleta, no processo fotoeletrocatalítico dos eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>.

Fotoanodo/semicondutor		Irradiação
		(λ / nm)
		UV (280-400 nm)
W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Fotoeletrocatalise	49,31 %
	Fotocatalise	6,52 %
W/WO <sub>3</sub>	Fotoeletrocatalise	34,25 %
	Fotocatalise	5,13 %
Ti/TiO <sub>2</sub>	Fotoeletrocatalise	23,60 %
	Fotocatalise	4,83 %

**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com os valores de remoção de carbono orgânico total, observa-se uma maior eficiência no processo fotoeletrocatalítico, em relação ao processo fotocatalítico, na mineralização do corante AB99. O eletrodo bicomponente

W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentou-se mais efetivo na mineralização do corante, em relação aos demais eletrodos, sob a irradiação na região do ultravioleta.

#### 4.9.2 Eficiência de corrente

Os valores de eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de 1,25 mA cm<sup>-2</sup> foram calculados a partir da equação 15 e, obtem-se valores de 18,04% e 15,69% para os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub>, sob irradiação visível e valores de 20,63%, 14,33% e 9,87% para os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação ultravioleta. De acordo com os valores, observa-se um maior aproveitamento da densidade de corrente aplicada no sistema para o eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação ultravioleta.

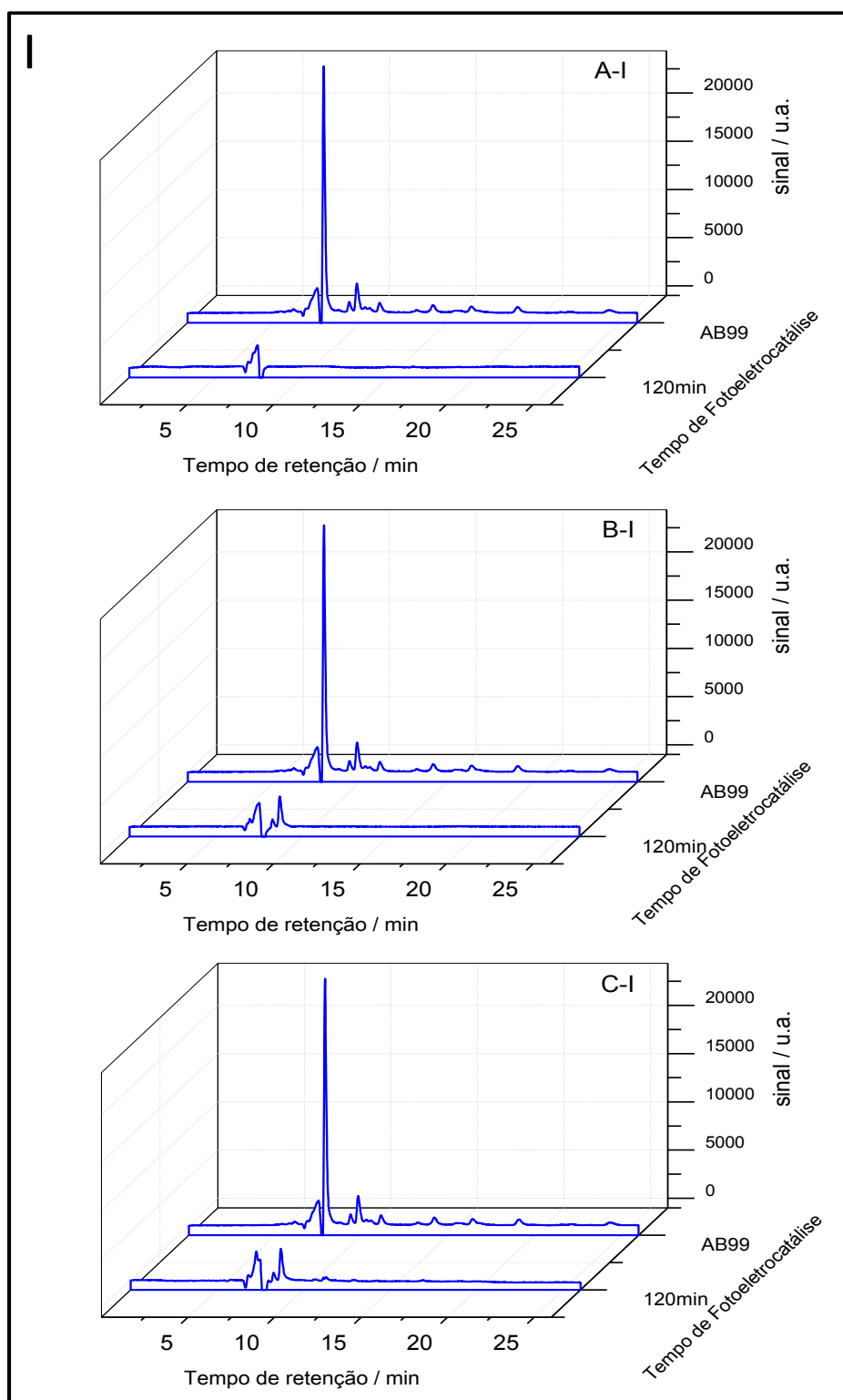
#### 4.9.3 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detecção de arranjos diodos (CLAE-DAD)

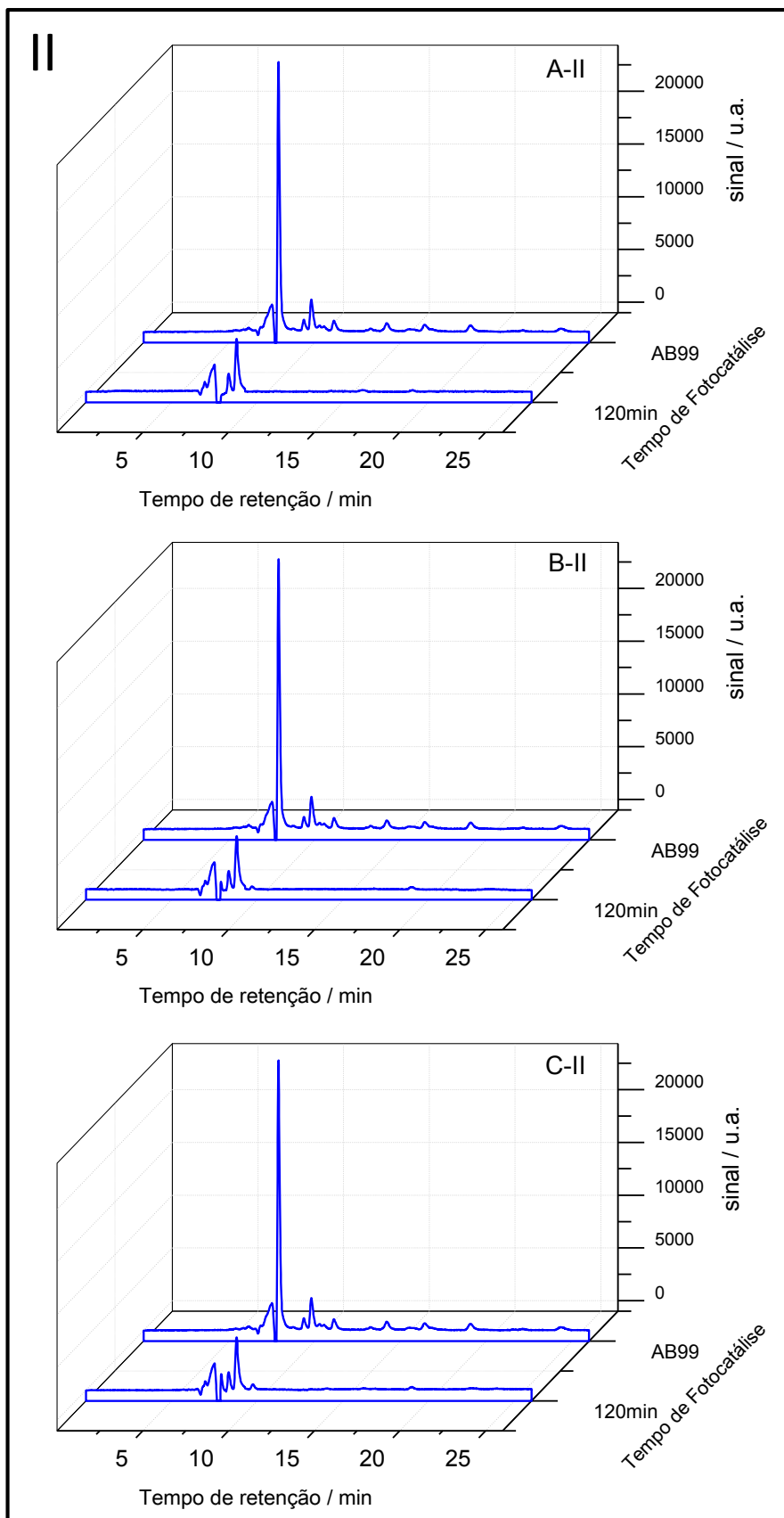
Avaliou-se o estudo da oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalítica (II) do corante AB99, sob irradiação ultravioleta (280-400 nm), através da CLAE-DAD a partir das condições cromatográficas previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) para cada 1L de água deionizada. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas utilizando os eletrodos/semicondutores bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (A), W/WO<sub>3</sub> (B) e Ti/TiO<sub>2</sub> (C), sob irradiação ultravioleta estão ilustrado na Figura 61(I e II).

Observa-se a total supressão do pico em 120 minutos de tratamento, em tr= 7,92 min, no processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Figura 61(A-I), ao contrário dos eletrodos de W/WO<sub>3</sub> (B-I) e Ti/TiO<sub>2</sub> (C-I), que mesmo após 120 minutos há a presença do pico correspondente ao corante AB99, não ocorrendo a completa degradação. O mesmo comportamento é observado no processo fotocatalítico com os três semicondutores utilizados, não

ocorrendo total supressão do pico após 120 minutos de tratamento, em conformidade com as análises espectrofotométricas apresentadas anteriormente.

**Figura 61.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica (I) e fotocatalítica (II) de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do corante AB99 em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2, utilizando-se os eletrodos de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(A), W/WO<sub>3</sub>(B) e Ti/TiO<sub>2</sub>(C), sob irradiação ultravioleta (280-400 nm). Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão 0,4 mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda_{\text{max}} = 569$  nm.



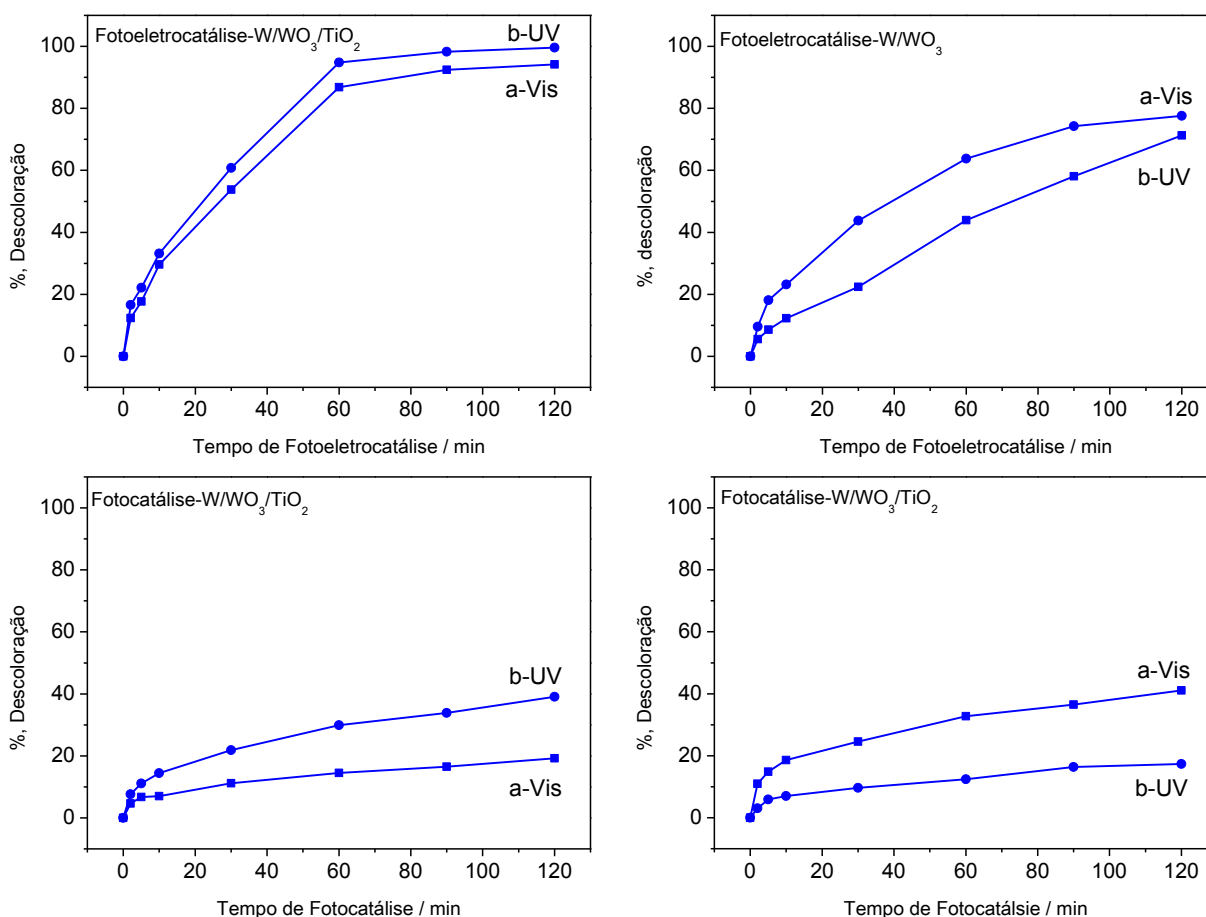


Fonte: Produzido pelo próprio autor.

#### 4.9.4 Comparação na performance dos eletrodos sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível

Comparou-se a performance dos eletrodos/semicondutores de  $W/WO_3/TiO_2$  (A) e  $W/WO_3$  (B) nos processos fotoeletrocatalítico (I) e fotocatalítico (II) sob irradiação nas regiões visível-a (420-630 nm) e ultravioleta-b (280-400 nm), nas mesmas condições experimentais, Figura 62.

**Figura 62.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante AB99, em  $\lambda_{max}= 569$  nm, através da fotoeletrocatalise (I) e fotocatalise (II), utilizando eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$ (A) e  $W/WO_3$ (B), sob irradiação nas regiões do visível (a) e ultravioleta (b) em  $Na_2SO_4$  0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; [ I ]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup>.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Na performance fotoeletrocatalítica do eletrodo bicomponente  $W/WO_3/TiO_2$ , Figura 62 (A-I), obtem-se 100 % de descoloração na região do ultravioleta (b) após 60 minutos de tratamento e, aproximadamente 100% de descoloração após 120 minutos de tratamento sob irradiação visível. Esse comportamento estar dentro do

esperado, já que a irradiação na região do ultravioleta fotoativa os dois filmes do bicomponente ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$ ), aumentando a quantidade de buracos na superfície do eletrodo, e conseqüente aumento da efetividade fotoeletrocatalítica. O processo fotocatalítico, Figura 62 (A-II), é semelhante em ambas às regiões, com descoloração de aproximadamente 30 %.

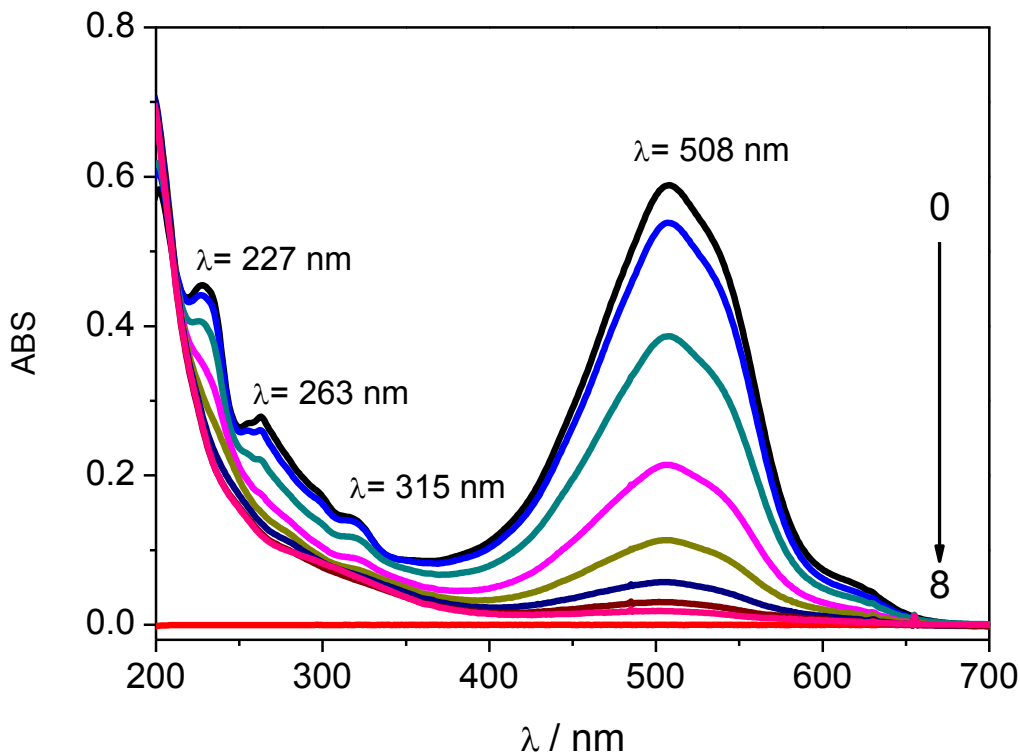
No estudo realizado com o corante AB99 o eletrodo de  $\text{W/WO}_3$  apresentou maior eficiência de tratamento sob irradiação ultravioleta em relação à visível, tanto no processo fotoeletrocatalítico, quanto no fotocatalítico, como ilustrado na Figura 62 (B-I e B-II).

O tempo de vida dos eletrodos bicomponente de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W/WO}_3$  foi estimado de acordo com os valores de fotocorrente analisados após a utilização dos mesmos e, observou-se que após 160 horas e 250 horas de uso dos eletrodos de  $\text{W/WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{W/WO}_3$ , respectivamente, evidenciou-se a ausência de fotocorrente sob irradiação ultravioleta e visível, ou seja, após esse tempo ocorreu a lixiviação dos filmes de  $\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  presentes na superfície do substrato metálico (tungstênio).

#### 4.10 Oxidação fotoeletrocatalítica de efluentes simulados de salão de beleza com corante de cabelo utilizando o eletrodo bicomponente de $W/WO_3/TiO_2$ sob irradiação ultravioleta

A partir dos resultados apresentados nos tratamentos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ ,  $W/WO_3$  e  $Ti/TiO_2$ , sob irradiação nas regiões do visível e ultravioleta, comprovou-se uma maior eficiência do processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de  $W/WO_3/TiO_2$  sob irradiação ultravioleta. Assim, nesta etapa do trabalho investigou-se a simulação de um efluente contendo uma mistura dos corantes VB51, MB16 e AB99 em meio aquoso submetido a tratamento fotoeletrocatalítico. A Figura 63 ilustra os respectivos espectros UV-Vis obtidos antes e após tratamento da solução aquosa de mistura  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  dos corantes em meio  $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{pH} = 2,0$ .

**Figura 63.** Espectros de UV-Vis obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica da solução  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  da composta pelos corantes VB51, MB16 e AB99 ( $t_1 = 0 \text{ min}$ ), utilizando eletrodo  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $[I] = 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Em  $t_2 = 10$ ,  $t_3 = 30$ ,  $t_4 = 60$ ,  $t_5 = 90$ ,  $t_6 = 120$ ,  $t_7 = 150$  e  $t_8 = 180 \text{ min}$ .

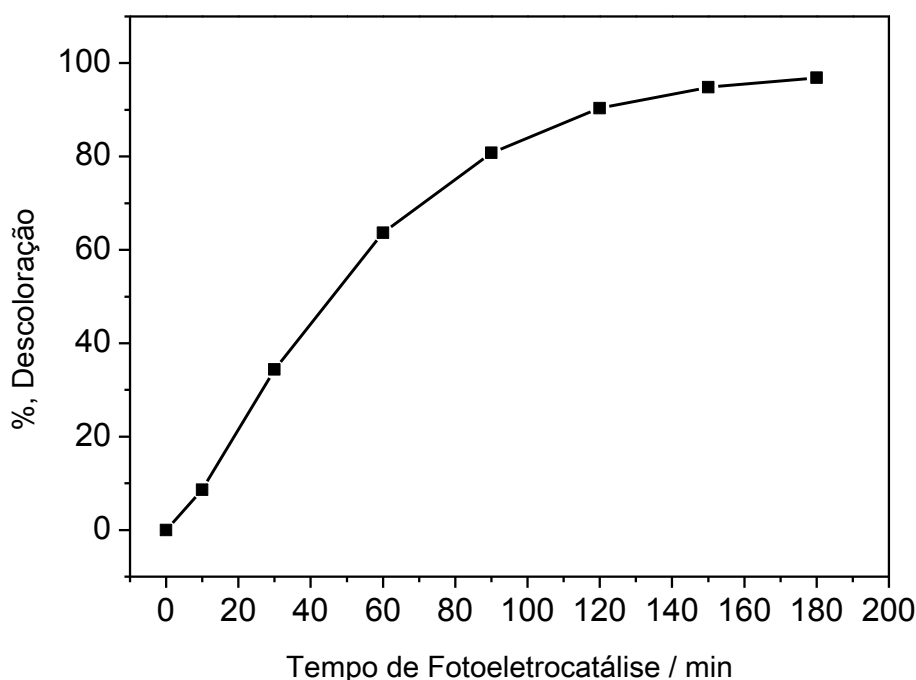


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Os espectros UV-Vis obtidos para a mistura contendo a mistura dos corantes de cabelo caracteriza-se por bandas de máxima absorção em  $\lambda_{\text{max}}= 227$  nm,  $\lambda_{\text{max}}= 263$  nm,  $\lambda_{\text{max}}= 315$  nm e  $\lambda_{\text{max}}= 508$  nm, como ilustra a Figura 63. Após tratamento observa-se a diminuição consecutiva das bandas correspondente ao cromóforo até total supressão da cor.

Estes resultados são melhor visualizados na forma de porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}}= 508$ nm, Figura 64. Observa-se que há 100% de descoloração da solução após 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico utilizando eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação ultravioleta.

**Figura 64.** Porcentagem de descoloração de solução aquosa contendo  $3,33 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> da mistura dos corantes VB51, MB16 e AB99 em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; tratados por fotoeletrocatalise sobre eletrodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação ultravioleta. [ I ]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup>,  $\lambda_{\text{max}}= 508$  nm.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

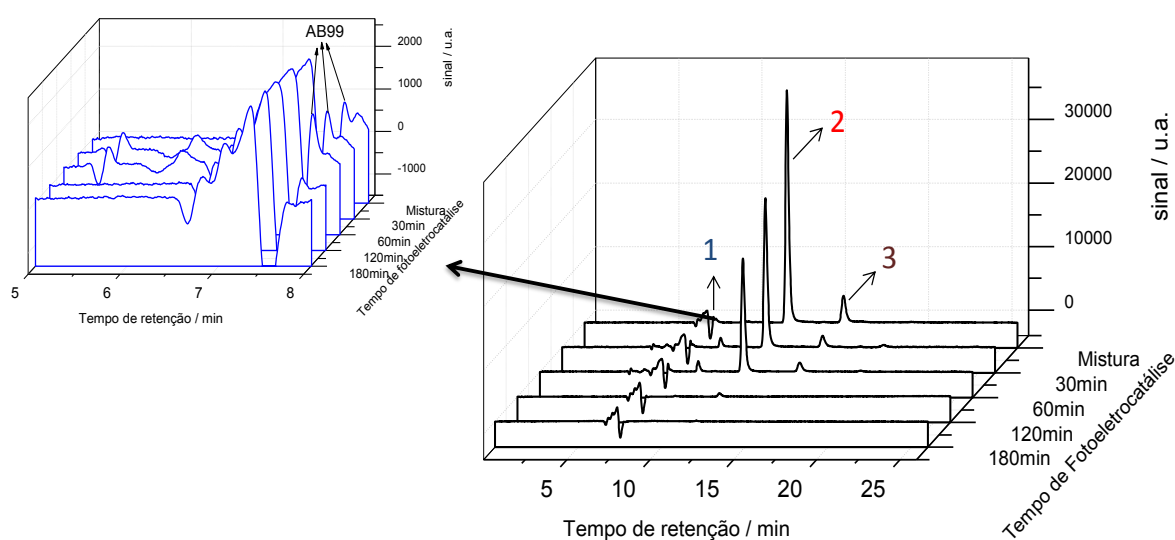
A cinética de descoloração da mistura foi calculada através da relação **ln [A<sub>t</sub>/A<sub>0</sub>] vs tempo de tratamento** e, estimou-se o valor da constante de velocidade (k) na descoloração da solução da mistura dos corantes, que mostrou valor de -0,0285 min<sup>-1</sup>.

A seguir a remoção de carbono orgânico total da amostra tratada foi analisada, alcançando-se 63,87% de mineralização após 180 minutos de tratamento. Estes

resultados indicam uma boa performance do eletrodo bicomponente no sistema sob irradiação ultravioleta.

A Figura 65 ilustra o perfil cromatográfico obtido a partir das condições previamente otimizadas de fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, com adição de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas apresentam os picos de cada corante na mistura em tr= 7,92 min, tr= 11,68 min e tr= 14,86 min para os corantes AB99, VB51 e MB16, respectivamente. Na mesma Figura, destaca-se a região do tempo de retenção entre 5 a 8min, correspondente ao corante AB99, devido à sua baixa intensidade em relação aos outros dois corantes na mistura.

**Figura 65.** Cromatogramas obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica utilizando o eletrodo bicomponente de WWO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação ultravioleta, da solução 3,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> da mistura dos corantes AB99 (1), VB51 (2) e MB16 (3) em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2. Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão 0,4 mL min<sup>-1</sup>, λ= 508 nm.



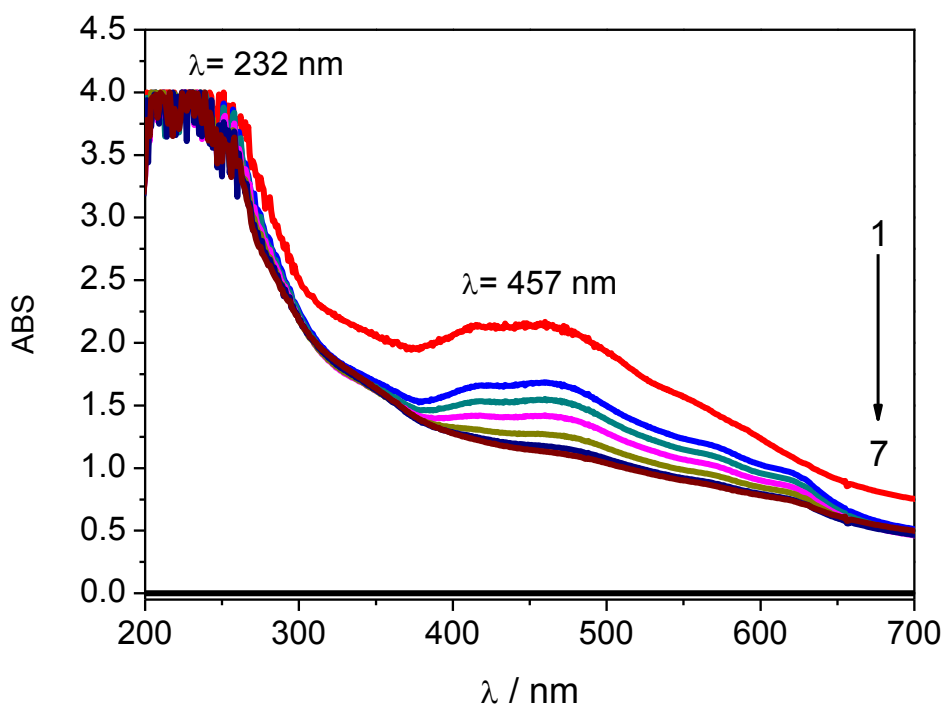
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Durante o tratamento observa-se a consecutiva diminuição dos picos correspondentes a cada corante na mistura culminando em total supressão após 180 minutos de tratamento, sugerindo completa degradação das moléculas dos corantes presentes na mistura.

A seguir investigou-se a aplicação do processo fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de WWO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> no tratamento de efluente coletado contendo a água de lavagem de cabelo tingido com tinta comercial. A tinta comercial HF65<sup>®</sup>

contendo dois corantes estudados no projeto (MB16 e AB99) foi preparada seguindo recomendações do fabricante. O conteúdo do frasco contendo 120 g do material foi aplicado diretamente nos cabelos. Segundo rótulo do fabricante o mesmo contém: água, extrato de algas, sorbitol, álcool benzílico, EDTA, ácido cítrico, trietanolamina, 1,2-propanodiol, glicose, hidroxietil celulose, cloreto de hidroxipropiltrimônio de guar, diazolidinil ureia, bataína cocamidopropil, Marrom básico 17, Azul HC 2, Azul básico 99, Marrom básico 16, Violeta ácido 43, Vermelho básico 76 e Amarelo básico 57. Após aplicação, os cabelos foram massageados para que a tintura fosse distribuída uniformemente sobre eles adicionada ao cabelo e após 30 min os cabelos foram enxaguados com água morna para a retirada da tintura em excesso e coletada em frasco de 1 L. A água de lavagem dos cabelos após tingido com o produto, foi submetida ao tratamento fotoeletrocatalítico sobre fotoanodo de  $W/WO_3/TiO_2$ , em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,0. Para isto, tomou-se 30 mL do efluente, tratado sob densidade de corrente de  $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  e irradiação ultravioleta. A Figura 66 ilustra os respectivos espectros de UV-Vis obtidos antes e após oxidação fotoeletrocatalítica do efluente.

**Figura 66.** Espectros de UV-Vis obtidos da oxidação fotoeletrocatalítica da solução de lavagem proveniente da tintura capilar ( $t_1= 0 \text{ min}$ ), utilizando eletrodo  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta em  $Na_2SO_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 2,0;  $[I]= 1,25 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $t_2= 10 \text{ min}$ ,  $t_3= 30 \text{ min}$ ,  $t_4= 60 \text{ min}$ ,  $t_5= 120 \text{ min}$ ,  $t_6= 180 \text{ min}$  e  $t_7= 240 \text{ min}$ .

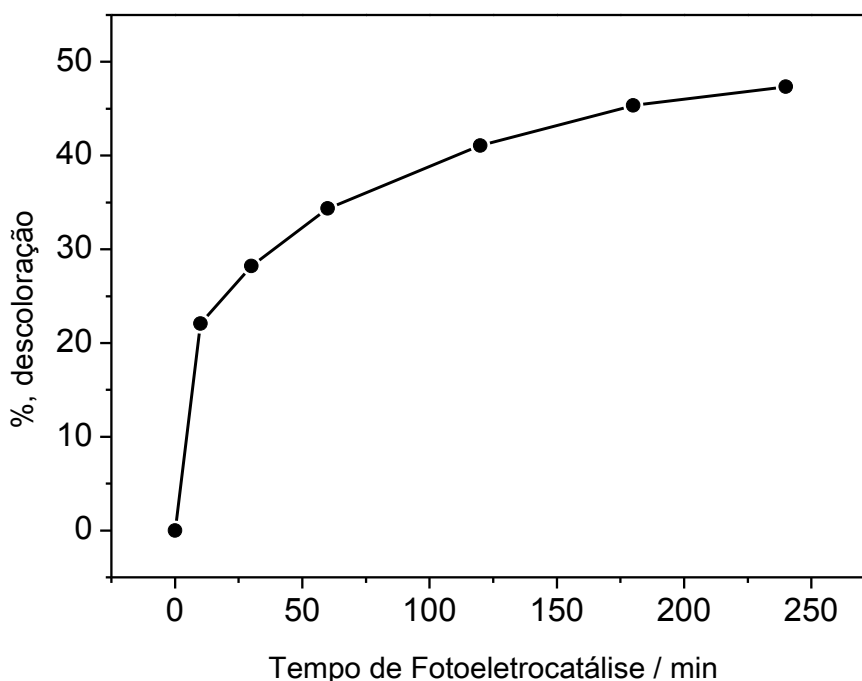


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A cor da solução original proveniente da lavagem do cabelo é bastante escura e os espectros de UV-Vis apresentam duas bandas principais em  $\lambda = 232$  nm e  $\lambda = 457$  nm.

O alargamento da banda na região do visível é proveniente não somente dos corantes, mas também de vários outros ingredientes presentes na formulação dessa tintura, como listados na parte experimental. A descoloração da solução de lavagem é melhor visualizada pela Figura 67 através da porcentagem de remoção da cor tomada em  $\lambda_{\text{max}} = 457$  nm.

**Figura 67.** Porcentagem de descoloração da solução de lavagem proveniente da tintura de cabelo, utilizando eletrodo  $W/WO_3/TiO_2$ , sob irradiação na região do ultravioleta em  $Na_2SO_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ ,  $pH = 2,0$ ;  $[I] = 1,25$  mA  $cm^{-2}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 457$  nm.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Os resultados exibem máximo de 50% de descoloração após 240 minutos de tratamento. Embora a constante de velocidade de descoloração alcance  $-0,0060$   $min^{-1}$  a intensa coloração preta da solução oriunda do efluente correspondente à primeira lavagem impede boa ativação do eletrodo pelo bloqueio da irradiação que chega até a superfície do eletrodo. Dessa forma, a diluição da mesma seria indispensável para um maior aproveitamento da irradiação pelo eletrodo buscando

---

aumentar a eficiência de descoloração da solução através do processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ .

A seguir, avaliou-se a degradação da matéria orgânica presente neste efluente. A medida de carbono orgânico total inicial foi de  $1652 \text{ mg L}^{-1}$  mostrando que a composição química dos contidos na formulação da tintura apresenta alta carga orgânica. Após 240 minutos de tratamento obteve-se 17% de remoção de carbono orgânico total. Portanto estudos futuros baseados em estratégias como o aumento no tempo de tratamento e a diluição da amostra poderão levar a resultados mais promissores no tratamento de resíduos líquidos gerados a partir do tingimento capilar utilizando o eletrodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  através do processo fotoeletrocatalítico.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com as análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura FE-SEM, microscopia de força atômica, análise física através das medidas de Raio-X e análises de fotoatividade dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, conclui-se que placas de tungstênio expostas à anodização por duas horas em meio a fluoreto de sódio sob potencial de 60V, promove a formação de filmes de WO<sub>3</sub> na forma nanoporosa, uniforme na superfície do material com alta cristalinidade monoclinica. Este material pode ser o substrato para subsequente eletrodeposição de TiO<sub>2</sub> em solução precursora Ti em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, levando à formação do filme bicomponente W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Preparou-se também o filme de Ti/TiO<sub>2</sub> através da técnica sol-gel para comparação na performance desses materiais nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico.

Os fotoanodos bicomponentes de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e W/WO<sub>3</sub> apresentam fotoatividade sob irradiação visível (420-630 nm) com valores de 13,0 mA cm<sup>-2</sup> e 18,0 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. A alta cristalinidade monoclinica do WO<sub>3</sub> e *band gap* da ordem de 2,41-2,58 eV, favorece sua ativação na região do visível. Assim, possibilita-se que esses materiais sejam aplicados em processos destrutivos da matéria orgânica sob irradiação de luz solar.

Os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> e W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> foram utilizados como fotoanodos e semicondutores nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico testando a oxidação de corantes de cabelo vermelho básico 51, marrom básico 16 e azul básico 99, usados em formulações comerciais de tintura de cabelo temporária e semi permanente. Avaliou-se condições experimentais, tais como efeito da concentração as solução do corante, pH e densidade de corrente ([I]), nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando o eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação visível, obtendo-se como melhores condições: concentração da solução do corante 3,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; [ I ]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>. A Tabela abaixo apresenta os resultados de porcentagem de remoção de carbono orgânico total e constantes de velocidade de descoloração (-k / min<sup>-1</sup>) com cinética de pseudo-primeira ordem obtidos no processo fotoeletrocatalítico (FEC).

Eletrodo	<u>Vermelho básico 51</u>		<u>Marrom básico 16</u>		<u>Azul básico 99</u>	
	Remoção de COT (%)		Remoção de COT (%)		Remoção de COT (%)	
W/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis
		94	88	67	55	49
W/WO <sub>3</sub>	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis
	65	82	49	51	34	37
Ti/TiO <sub>2</sub>	UV		UV		UV	
	35		28		24	

De acordo com os valores de porcentagem de remoção de carbono orgânico total (COT) apresentados na Tabela, observa-se uma maior performance do bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação UV e Vis, em relação aos W/WO<sub>3</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>, para os três corantes de cabelo testados. Contudo, observa-se que os valores apresentados para o corante vermelho básico 51 são mais satisfatórios em relação aos demais corantes, devido principalmente a maior carga orgânica presente nos corantes marrom básico 16 e azul básico 99 em relação ao vermelho básico 51, de acordo com as estruturas dos respectivos corantes.

O processo de oxidação fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação ultravioleta, foi ainda aplicado em efluente simulado de salão de beleza usando cabelo previamente tingido com tintura comercial HF56<sup>®</sup> da Arianor. Observa-se 50% de descoloração após 240 minutos de tratamento com constante de velocidade de descoloração de  $-0,0060 \text{ min}^{-1}$ . Do mesmo modo observou-se apenas 17% de remoção de COT. Estes resultados indicam que a alta concentração do efluente impede uma boa eficiência do processo que requer etapa de diluição para melhorar a eficiência do processo. Melhores resultados poderiam ser obtidos sob condições de alta diluição do efluente.

De acordo com os resultados apresentados no desenvolvimento desse projeto, podemos concluir que o processo fotoeletrocatalítico sob irradiação nas regiões do ultravioleta e visível, utilizando eletrodo bicomponente de W/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, poderia ser utilizado como um processo alternativo na oxidação de corantes básicos de cabelo presentes em formulações comerciais de tintura temporária e semi permanente sob baixas concentrações.

## REFERÊNCIAS

- 1 BOUILLON, C.; WILKINSON, J. **The science of hair care**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 727 p.
- 2 ROBBINS, C. **Chemical and physical behavior of human hair**. 4th ed. Clermont: Springer-Verlag, 2002. 711 p.
- 3 NOHYNEK, G. J.; FAUTZ, R.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Toxicity and human health risk of hair dyes. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 517-543, 2004.
- 4 YAMAUCHI, C.; OKAZAKI, W. Application of an enzymatic method for identifying hair treatments. **Journal of Health Science**, v. 56, n. 6, p. 708-714, 2007.
- 5 GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. **Toxicology Letters**, v. 51, p. 203-210, 2004.
- 6 MEYER, A.; BLOMEKE, B.; FISCHER, K. Determination of p-henylenediamine and its metabolites MAPPD and DAPPD in biological samples using HPLC-DAD and amperometric detection. **Journal of Chromatography B**, v. 877, p. 1627-1633, 2009.
- 7 SCHETTGEN, T.; HEINRICH, K.; KRAUS, T.; GUBE, M. Determination of 2,5-toluylenediamine (2,5-TDA) and aromatic amines in urine after personal application of hair dyes: kinetics and doses. **Archives of Toxicology**, v. 85, p. 127-133, 2011.
- 8 LADEMANN, J.; RICHTER, H.; JACOBI, U.; PATZELT, A.; HUEBER-BECKER, F.; RIBAUD, C.; BENECH-KIEFFER, F.; DUFOUR, E. K.; STERRY, W.; SCHAEFER, H.; LECLAIRE, J.; TOUTAIN, H.; NOHYNEK, G. J. Human percutaneous absorption of a direct hair dye comparing *in vitro* and *in vivo* results: implications for safety assessment and animal testing. **Food and Chemical Toxicology**, v.46, p. 2214-2223, 2008.
- 9 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, p.127-136, 1999.
- 10 MASUKAWA, Y. Separation and determination of basic dyes formulated in hair care products by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v.1108, p.140-144, 2006.
- 11 BOLT, H. M.; GOLKA, K. The debate on carcinogenicity of permanent hair dyes: new insights. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 37, p. 521-536, 2007.

- 12 HUEBER-BECKER, F.; NOHYEK, G. J.; MEULING, W. J. A.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Human systemic exposure to a [14C]-para phenylenediaminecontaining oxidative hair dye and correlation with *in vitro* percutaneous absorption in human or pig skin. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 1227-1236, 2004.
- 13 KIRKLAND, D. J.; HENDERSON, L.; MARZIN, D.; MÜLLER, L.; PARRY, J. M.; SPEIT, G.; TWEATS, D. J.; WILLIAMS, G. M. Testing strategies in mutagenicity and genetic toxicology: an appraisal of the guidelines of the European Scientific Committee for Cosmetics and Non-Food Products for the evaluation of hair dyes. **Mutation Research**, v. 588, p. 88-105, 2005.
- 14 PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, p.121-139, 2004.
- 15 GAYLOR, D. W.; GOLD, L. S. Quick estimate of the regulatory virtually safe dose based on the maximum tolerated dose for rodent bioassays. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 22, p. 57-63, 1995.
- 16 KALOPISSIS, G. Opinion on p-phenylenediamine. In: ZYIAK, C. **The science of hair care**. 5th ed. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 287-308.
- 17 LYNCH, B. S.; DANIELS, J.; NESTMANN, E.; WILSON, R.; MUNRO, I.; SHARMA, R.; GRABARZ, R.; DREASSLER, W. What does the clinician want to know from the toxicologist. **The Toxicologist**, v. 42, n. 1S, p. 225-240, 1998.
- 18 LYNCH, B. S.; DELZELL, E. S.; BECHREL, D. H. Toxicology review and risk assessment of resorcinol: thyroid effects. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 36, p. 198-210, 2002.
- 19 SMYTH, R. B.; McKEOWN, G. G. The analysis of arylamines and phenols in oxidation-type hair dyes by paper chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 16, p. 454-459, 1964.
- 20 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.
- 21 TAKKOUICHE, B.; ETMINAN, M.; MONTES-MARTINEZ, A. Personal use of hair dyes and risk of cancer: a meta-analysis. **Journal of America Medical Association**, v. 293, p. 2516-2525, 2005.
- 22 GAGO-DOMINGUEZ, M.; BELL, D. A.; WATSON, M. A.; YUAN, J. M.; CASTELAO, J. E.; HEIN, D. W.; CHAN, K. K.; COEZEE, G. A.; ROSS, R. K.; YU, M. C. Permanent hair dyes and bladder cancer: risk modification by cytochrome P4501A2 and N-acetyltransferases 1 and 2. **Carcinogenesis**, v. 24, p. 483-489, 2003.

23 AMES, B. N.; KAMMEN, H. O.; YAMAZAKI, A. E. Hair dyes are mutagenic: identification of a variety of mutagenic ingredients. **Proceedings of the National Academy of Science**, v. 72, p. 2423-2427, 1975.

24 HOFER, H.; BONNATOWICZ, N.; REINDE, E. Analysis of human chromosomes after repeated hair dyeing. **Food and Chemical Toxicology**, v. 21, p. 785-789, 1983.

25 TACHON, P.; COTOVIO, J.; DOSSOU, K. G.; PRUNIERAS, M. Alternative method for checking toxicity of hair dyes. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 8, p. 265-273, 1986.

26 TAKAYAMA, N.; TANAKA, S.; KIZU, R.; HAYAKAWA, K. High-performance liquid chromatography study on effects of permanent wave, dye and decolorant treatments on methamphetamine and amphetamine in hair. **Biomedical Chromatography**, v. 13, p. 257-261, 1999.

27 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

28 GÁLVES, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R. GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalise heterogénea: estado del arte. In: BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. Buenos Aires: Digital Grafic, 2001. 164 p.

29 HAAG, W. R.; YAO, C. D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 1005-1013, 1992.

30 BUXTON, G. U.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot}$ ) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

31 LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

32 BAUTITZ, I. R. **Degradação de fármacos por processo foto-fenton e ferro metálico**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

33 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 Environmental Research**, v. 65, p. 665-673, 1993.

- 34 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, p. 55-63, 2003.
- 35 CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22/23, p. 3807-3820, 2004.
- 36 OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25/26, p. 5261-5269, 2005.
- 37 OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; CASTRO, F. J. V. de; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 871-877, 2006.
- 38 ZIOLLI, R.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- 39 KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, p. 8-26, 2010.
- 40 JAEGER, V.; WILSON, W.; SUBRAMANIAN, V. Photodegradation of methyl orange and 2,3-butanedione on titanium-dioxide nanotube arrays efficiently synthesized on titanium coils. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 6-13, 2011.
- 41 TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1648-1660, 2011.
- 42 YANGA, L.; YUA, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. **Water Research**, v. 42, p. 3480-3488, 2008 .
- 43 RADJENOVIĆ, J.; SIRTORI, C.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D.; MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: kinetics and characterization of major intermediate products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 255-264, 2009.

- 44 LIN, Y.; FERRONATO, C.; DENG, N.; CHOVELON, J-M. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 353-360, 2011.
- 45 DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 86, p. 309-348, 2005.
- 46 AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.
- 47 KÜHN, K. P.; CHABERNY, I. F.; MASSHOLDER, K.; STICKLER, M.; BENZ, V. W.; SONNTAG, H-G.; ERDINGER, L. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. **Chemosphere**, v. 53, p. 71-77, 2003.
- 48 AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. **Desalination**, v. 261 p. 3-18, 2010.
- 49 TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEEER, M. Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected azo dye derivatives, amaranth and Bismarck brown in aqueous suspension. **Journal of Hazardous Materials**, v. B127, p. 172-179, 2005.
- 50 LIANG, C.; LIU, C.; LI, F.; WU, F. The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, p. 219-225, 2009.
- 51 ŠEGOTA, S.; ČURKOVIĆ, L.; LJUBAS, D.; SVETLIČIĆ, V.; HOURA, I. F.; TOMAŠIĆ, N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> films. **Ceramics International**, v. 37, p. 1153-1160, 2011.
- 52 BERGAMINI, R. B. M.; AZEVEDO, E. B.; ARAÚJO, L. R. R. de. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: decolorization kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 215-220, 2009.
- 53 CHEN, Y-H.; LIU, Y-Y.; LIN, R-H.; YEN, F-S. Photocatalytic degradation of p phenylenediamine with TiO<sub>2</sub>-coated magnetic PMMA microspheres in an aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 973-981, 2009.
- 54 HAYAT, K.; GONDAL, M. A.; KHALED, M. M.; YAMANI, Z. H.; AHMED, S. Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO<sub>3</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1226-1233. 2011.

- 55 PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 803-810, 2008.
- 56 OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25/26, p. 5261-5269, 2005.
- 57 XU, Y.; JIA, J.; ZHONGB, D.; WANG, Y. Degradation of dye wastewater in a thinfilm photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO<sub>2</sub>/Ti anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 302-307, 2009.
- 58 ZHANG, W.; AN, T.; XIAO, X.; FU, J.; SHENG, G.; CUI, M.; LI, G. Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 221-29, 2003.
- 59 CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso dispersol Black CVS**. 2007. 171 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 60 HEPEL, M.; LUO, J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO<sub>3</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 729-740, 2001.
- 61 FRAGA, L. E.; ANDERSON, M. A.; BEATRIZ, M. L. P. M. A.; PASCHOAL, F. M. M.; ROMÃO, L. P.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface water. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2069-2076, 2009.
- 62 OSUGI, M. E.; KRISHNAN RAJESHWAR, K.; FERRAZ, E. R. A.; OLIVEIRA, D. P.; ARAÚJO, Â. R.; ZANONI, M. V. B. Comparison of oxidation efficiency of disperse dyes by chemical and photoelectrocatalytic chlorination and removal of mutagenic activity. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2086-2093, 2009.
- 63 SOMASUNDARAM, S.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; TACCONI, N. R. de; BASIT, N. A.; RAJESHWAR, K. Composite WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> films: pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 539-543, 2006.
- 64 MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; BAUER, R. H. S.; SCHUMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, p. 3-18, 2007.

- 65 YANG, S.; LIU, Y.; SUN, C. Preparation of anatase TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, p. 284-291, 2006.
- 66 HAHN, R.; MACAK, J. M.; SCHUMUKI, P. Rapid anodic growth of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes in fluoride free electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 947-952, 2007.
- 67 OSUGI, M. E.; ZANONI, M. V. B.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; TACCONI, N. R.; WOLDEMARIAM, G. A.; MANDAL, S. S.; RAJESHWAR, K. Toxicity assessment and degradation of disperse azo dyes by photoelectrocatalytic oxidation on Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubular array electrodes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 11, n. 3, 425-434, 2008.
- 68 WATCHARENWONG, A.; CHANMANEE, W.; TACCONI, N. R. de; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; KAJITWICHYANUKUL, P.; RAJESHWAR, K. Anodic growth of nanoporous WO<sub>3</sub> films: morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, p. 112-120, 2008.
- 69 GEORGIEVA, J.; ARMYANOV, S.; VOLOVA, E.; TSACHEVA, T.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Photoelectrochemical behaviour of electrodeposited tungsten trioxide and electrosynthesised titanium dioxide single component and bilayer coatings on stainless steel substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, p. 35-43, 2005.
- 70 CHENG, P.; DENG, C.; DAI, X.; LI, B.; LIU, D.; XU, J. Enhanced energy conversion efficiency of TiO<sub>2</sub> electrode modified with WO<sub>3</sub> in dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 195, p. 144-150, 2008.
- 71 KWON, Y. T.; SONG, K. Y.; LEE, W. I.; CHOI, G. J.; DO, Y. R. Photocatalytic behavior of WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> in an oxidation reaction. **Journal of Catalysis**, v. 191, 192-199, 2000.
- 72 HIGASHIMOTO, S.; SAKIYAMA, M.; AZUMA, M. Photoelectrochemical properties of hybrid WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> electrode. Effect of structures of WO<sub>3</sub> on charge separation behavior. **Thin Solid Films**, v. 503, p. 201-206, 2006.
- 73 DEEPA, M.; SRICASTAVA, A. K.; SHARMA, S. N.; GOVIND; SHIVAPRASAD, S. M. Microstructural and electrochromic properties of tungsten oxide thin films produced by surfactant mediated electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2342-2352, 2008.

- 74 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. 211-212, p. 30-46, 2012.
- 75 RAMPAUL, A.; PARKIN, I. P.; O'NEILL, S. A.; SOUZA, J. de; MILLS, A.; ELLIOTT, N. Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts. **Polyhedron**, v. 22, p. 35-44, 2003.
- 76 IRIERA, H.; MORIB, H.; HASHIMOTO, K. Interfacial structure dependence of layered  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  thin films on the photoinduced hydrophilic property. **Vacuum**, v. 74, p. 625-629, 2004.
- 77 WANG, S.; ZHANG, X.; CHENG, G.; JIANG, X.; LI, Y.; HUANG, Y.; DU, Z. Study on electronic transport properties of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanocrystalline thin films by photoassisted conductive atomic force microscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 405, p. 63-67, 2005.
- 78 YANG, H.; SHI, R.; ZHANG, K.; HUA, Y.; TANG, A.; LI, X. Synthesis of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposites via sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 398, p. 200-202, 2005.
- 79 SUN, J-H.; WANG, Y-K.; SUN, R-X.; DONG, S-Y. Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ /activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 303-308, 2009.
- 80 ZHOU, M-J.; ZENG, Z-O.; ZHONG, L. Photogenerated cathode protection properties of nano-sized  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  coating. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1386-1391, 2009.
- 81 BAYATI, M. R.; GOLESTANI-FARD, F.; MOSHFEGH, A. Z. Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized  $\text{WO}_3$ -loaded  $\text{TiO}_2$  nano-porous layers. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 322-331, 2010.
- 82 TACCONI, N. R. de; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; RAJESHWAR, K. PAUORTE, T.; LINCOT, D. Pulsed electrodeposition of  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  composite films. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 220-224, 2003.
- 83 TACCONI, N. R. de; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; WOUTERS, K. L.; MacDONNELL, F. M.; RAJESHWAR, K. Composite  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  films prepared by pulsed electrodeposition: morphological aspects and electrochromic behavior. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, p. 249-256, 2004.
- 84 SAEPURAHMAN; ABDULLAH, M. A.; CHONG, F. K. Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 451-458, 2010.

- 85 MURAKAMI, Y.; OHTA, I.; HIRAKAWA, T.; NOSAKA, Y. Direct detection of OH radicals in the gas-phase diffused from the Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under the UV-light irradiation. **Chemical Physics Letters**, v. 493, p. 292-295, 2010.
- 86 WANG, Z.; HU, X. Electrochromic properties of TiO<sub>2</sub>-doped WO<sub>3</sub> films spin-coated from Ti-stabilized peroxotungstic acid. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1951-1956, 2001.
- 87 TATSUMA, T.; TAKEDA, S.; SAITOH, S.; OHKO, Y.; FUJISHIMA, A. Bactericidal effect of an energy storage TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photocatalyst in dark. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 793-796, 2003.
- 88 HSU, C-S.; LIN, C-K.; CHAN, C-C.; CHANG, C-C.; TSAY, C-Y. Preparation and characterization of nanocrystalline porous TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite thin films. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 228-233, 2006.
- 89 BISWAS, S.; HOSSAIN, M. F.; SHAHJAHAN, M.; TAKAHASHI, K.; TAKAHASHI, T. Investigation of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> bilayered thin films with various amounts of WO<sub>3</sub> exposed surface. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 27, n. 4, p. 880-884, 2009.
- 90 KOBAYASHI, M.; MIYOSHI, K. WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH<sub>3</sub>: influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 253-26, 2007.
- 91 LV, K.; LI, J.; QING, X.; LI, W.; CHEN, Q. Synthesis and photo-degradation application of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow spheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 329-335, 2011.
- 92 OHNO, T.; TANIGAWA, F.; FUJIHARA, K.; IZUMI, S.; MATSUMURA, M. Photocatalytic oxidation of water on TiO<sub>2</sub>-coated WO<sub>3</sub> particles by visible light using Iron(III) ions as electron acceptor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 118, p. 41-44, 1998.
- 93 SAJJAD, A. K. L.; SHAMAILA, S.; TIAN, B.; CHEN, F.; ZHANG, J. Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 781-791, 2010.
- 94 SUN, J-H.; WANG, Y-K.; SUN, R-X.; DONG, S-Y. Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 303-308, 2009.

- 95 ONFROY, T.; LEBARBIER, V.; CLET, G.; HOUALLA, M. Quantitative relationship between the nature of surface species and the catalytic activity of tungsten oxides supported on crystallized titania. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, p. 1-7, 2010.
- 96 CAO, L.; YUAN, J.; CHEN, M.; SHANGGUAN, W. Photocatalytic energy storage ability of  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  composite prepared by wet-chemical technique. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 3, p. 454-459, 2010.
- 97 LIN, C-F.; WU, C-H.; ONN, Z-N. Degradation of 4-chlorophenol in  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1033-1039, 2008.
- 98 YU, J.; QI, L.; CHENG, B.; ZHAO, X. Effect of calcination temperatures on microstructures and photocatalytic activity of tungsten trioxide hollow microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 621-628, 2008.
- 99 KE, D.; LIU, D.; PENG, T.; LIU, X.; DAI, K. Preparation and photocatalytic activity of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite particles. **Materials Letters**, v. 62, p. 447-450, 2008.
- 100 SONG, H.; JIANG, H.; LIU, X.; MENG, G. Efficient degradation of organic pollutant with  $\text{WO}_x$  modified nano  $\text{TiO}_2$  under visible irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 421-428, 2006.
- 101 AKURATI, K. K.; VITAL, A.; DELLEMAN, J-P.; MICHALOW, K.; GRAULE, T.; FERRI, D.; BAIKER, A. Flame-made  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles: relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 53-62, 2008.
- 102 CUI, Y. Photocatalytic degradation of MO by complex nanometer particles  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . **Rare Metals**, v. 25, n. 6, p. 649-653, 2006.
- 103 GEORGIEVA, J.; ARMYANOV, S.; VALOVA, E.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Enhanced photocatalytic activity of electrosynthesised tungsten trioxide–titanium dioxide bi-layer coatings under ultraviolet and visible light illumination. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 365-370, 2007.
- 104 ILIEV, V.; TOMOVA, D.; RAKOVSKY, S.; ELIYAS, A.; PUMA, G. L. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  photocatalysts under UV and visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 327, p. 51-57, 2010.
- 105 OSUGI, M. E. **Avaliação de processos de degradação de corantes dispersos por técnicas e eletroquímica e fotoeletroquímica usando eletrodos de Pt, filmes finos e nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$  e bicomponentes de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$** . 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

- 106 TACCONI, N. R. de; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; YOGEEESWARAN, G.; WATCHARENWONG, A.; ZOYSA, R. S. de; BASIT, N. A.; RAJESHWAR, K. Nanoporous TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> films by anodization of titanium and tungsten substrate: influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 25347-25355, 2006.
- 107 GUARALDO, T. T.; PULCINELLI, S. H.; ZANONI, M. V. B. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO<sub>2</sub> thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 217, p. 259-266, 2011.
- 108 SANTATO, C.; ULMANN, M.; AUGUSTYNSKI, J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 936-940, 2001.
- 109 ABE, R.; TAKAMI, H.; MURAKAMI, N.; OHTANI, B. Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 7780-7781, 2008.
- 110 SOLARSKA, R.; SANTATO, C.; JORAND-SARTORETTI, C.; ULMANN, M.; AUGUSTYNSKI, J. Photoelectrolytic oxidation of organic species at mesoporous tungsten trioxide film electrodes under visible light illumination. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 715-721, 2005.
- 111 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. New York: Wiley, 1970. v. 4, 718 p.
- 112 FERREIRA, E. A. **Estudo de propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos em diferentes eletrólitos ácidos sobre o biomaterial Ti-50Zr at.%**. 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Departamento de Físico-Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- 113 PASCHOAL, F. M. M. **Aplicações da técnica de fotoeletrocatalise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO<sub>2</sub>**. 2008. 159 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 114 BAMWENDA, G. R.; ARAKAWA, H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, p. 181-191, 2001.
- 115 FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B. Nanoporous of WWO<sub>3</sub> 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, n. 4, 718-725, 2011.

- 116 JIANG, D.; ZHAO, H.; JIA, Z.; CAO, J.; JOHN, R. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 144, p. 197-204, 2001.
- 117 RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry**. San Diego: Academic Press, 1997. Cap. 6, p. 499-623.
- 118 OOST, C.; HOFFMANN, U. The synthesis of tertiary amyl methyl ether (tame): microkinetics of the reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 3, p. 329-340, 1996.
- 119 SABATÉ, J.; CERVERA-MARCH, S.; SIMARRO, R.; GIMÉNEZ, J. Photocatalytic production of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams: a kinetic model for reactions occurring in illuminated suspensions of CdS. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 10, p. 3089-3096, 1990.
- 120 MARTIN, S. T.; HERRMANN, H.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Time-resolved microwave conductivity. Part 1.—TiO<sub>2</sub> photoreactivity and size quantization. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, v. 90, p. 3315-3322, 1994.
- 121 HOFFMAN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.
- 122 COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 616-627, 2008.
- 123 ROCHA, J. R. C.; FERREIRA, T. L.; TORRESI, R. M.; BERTOTTI, M. An analytical application of the electrocatalysis of the iodate reduction at tungsten oxide films. **Talanta**, v. 69, p. 148-153, 2006.

**APÊNDICE**

---

---

## **Aplicação de novos materiais para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51 sob irradiação visível e ultravioleta**

Na busca de novos métodos de preparação dos compósitos  $WO_3/TiO_2$  para comparar a performance em relação ao filme bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$ , preparou-se e caracterizou-se o filme de  $WO_3/TiO_2$ , suportado em óxido de estanho dopado com flúor-FTO, a partir do método de eletrodeposição catódica pulsada.

Esses resultados foram obtidos através do doutorado sanduíche realizados no Department of Environmental Chemistry and Technology, University of Wisconsin-Madison/Estados Unidos, sob supervisão do Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Marc A. Anderson. Assim, são apresentados os estudos de preparação e caracterização do filme de  $WO_3/TiO_2$  suportado em FTO e testado para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51 aplicando as mesmas condições otimizadas utilizadas para o estudo fotoeletrocatalítico utilizando fotoanodo bicomponente de  $W/WO_3/TiO_2$  com o objetivo de comparar o desempenho de ambos os filmes preparados por métodos diferente e suportados em substratos diferentes.

### **Metodologia**

#### **Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados na preparação das soluções foram de grau analítico, utilizando água destilada purificada através do sistema Milli-Q (18,2 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> Millipore) para o preparo das mesmas. O peróxido de hidrogênio (30%) e o ácido nítrico (69,5%) foram adquiridos pela Fischer Chemicals Scientific. A amônia (28%) foi adquirida pela Acros Organics. Os metais Titânio e Tungstênio em pó foram adquiridos pela JB Química.

#### **Instrumentação**

Para a irradiação foi utilizada uma lâmpada de 500W Oriel Hg(Xe) com intensidade de luz de 100 mW cm<sup>-2</sup> (lamp housing model number 66021, power supply model 8540, lamp model number 66142, Newport Stratford, CT).

Utilizou-se um Microscópio eletrônico de varredura FE-SEM de alta resolução, com fonte de elétrons por emissão em campo acoplado ao espectroscópio de energia dispersiva de Raios X (EDX) modelo Zeiss LEO 1530 Gemini.

As medidas de UV-Vis foram realizadas através do espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC com suporte para análise em amostras sólidas.

As medidas de fotocorrente e de impedância foram realizadas no potenciostato Solartron SI 1287 electrochemistry/SI 1260 impedance.

### **Preparação do filme WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**

Preparou-se o filme de WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> através da eletrodeposição catódica em placas de óxido de estanho dopado com flúor (FTO-Asahi Glass Co. Ltd.; sheet resistance: 10 ohm / Ω; área:2,0x1,0 cm), a partir das soluções precursoras de tungstênio e titânio<sup>63</sup>. Substratos de FTO foram lavados em detergente, acetona, etanol e água deionizada, respectivamente e posteriormente secos em nitrogênio.

A solução precursora de tungstênio 54 mmol L<sup>-1</sup> foi preparada de acordo com a literatura<sup>123</sup>. Pesou-se 1g de tungstênio em pó e adicionou ao mesmo 10 mL de peróxido de hidrogênio 30%, posteriormente diluiu-se a solução para um balão volumétrico de 100mL com água deionizada. A solução precursora obtida pela dissolução de pó de Ti em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> seguiu-se de acordo com a literatura<sup>63</sup>. Titânio metálico (1 g) foi dissolvido na mistura de 45 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com 5 mL de amônia. Após total dissolução do Ti, a solução foi submetida à agitação durante 2 dias e posterior tratamento com HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup> em um balão volumétrico de 100 mL. Previamente à eletrodeposição, esta solução precursora foi diluída em etanol/H<sub>2</sub>O na proporção 5/20/75.

Uma célula eletroquímica com 3 eletrodos foi utilizado para a eletrodeposição catódica, aplicando-se -0,45V e -0,95V para a eletroformação dos filmes de WO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, respectivamente, sendo o FTO eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (KCl saturado) eletrodo de referência e fio de platina eletrodo auxiliar. Previamente à eletrodeposição catódica, as soluções precursoras de tungstênio e titânio foram borbulhadas com nitrogênio por 30 minutos. Aplicou-se um potencial de -0,45V durante 2 minutos e -0,95V durante 5 minutos com os eletrodos imersos nas

soluções precursoras de tungstênio e titânio, respectivamente, repetindo-se esse procedimento por mais 5 vezes. Ao final desses procedimentos o filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  foi calcinado a 450 °C por 30 min aplicando 5 °C  $\text{min}^{-1}$  como rampa de aquecimento.

### **Caracterização do filme de $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$**

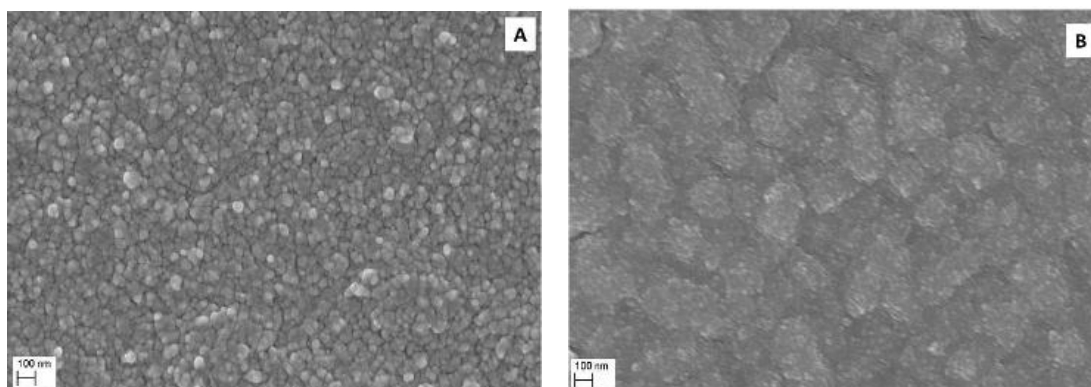
Os materiais sólidos depositados em vidros condutores de FTO foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura FE-SEM de alta resolução, com fonte de elétrons por emissão em campo. Também foram submetidos à análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX), espectrofotometria UV-Vis e também estudos preliminares de impedância e sinais de fotocorrente.

## **Resultados e Discussão**

### **Estudo morfológico de microscopia**

Testou-se a formação dos filmes compósitos de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  utilizando-se metodologia de eletrodeposição de pulso seqüencial<sup>63</sup>. Em duas células eletroquímicas contendo: 1) solução precursora de tungstênio preparada como descrito na metodologia e 2) solução precursora de titânio preparada como descrito na metodologia. Os filmes de  $\text{WO}_3$  foram obtidos pela aplicação de um potencial de -0,45 V para  $\text{WO}_3$  durante 2 minutos. A seguir o filme de  $\text{WO}_3$  foi transferido para a solução 2, submetendo novamente a um potencial de -0,95V 5 minutos obtendo o filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . A célula eletroquímica era constituída de um eletrodo de trabalho (vidro FTO), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um contra-eletrodo (fio de platina). Repetiu-se esse procedimento por mais 5 vezes.

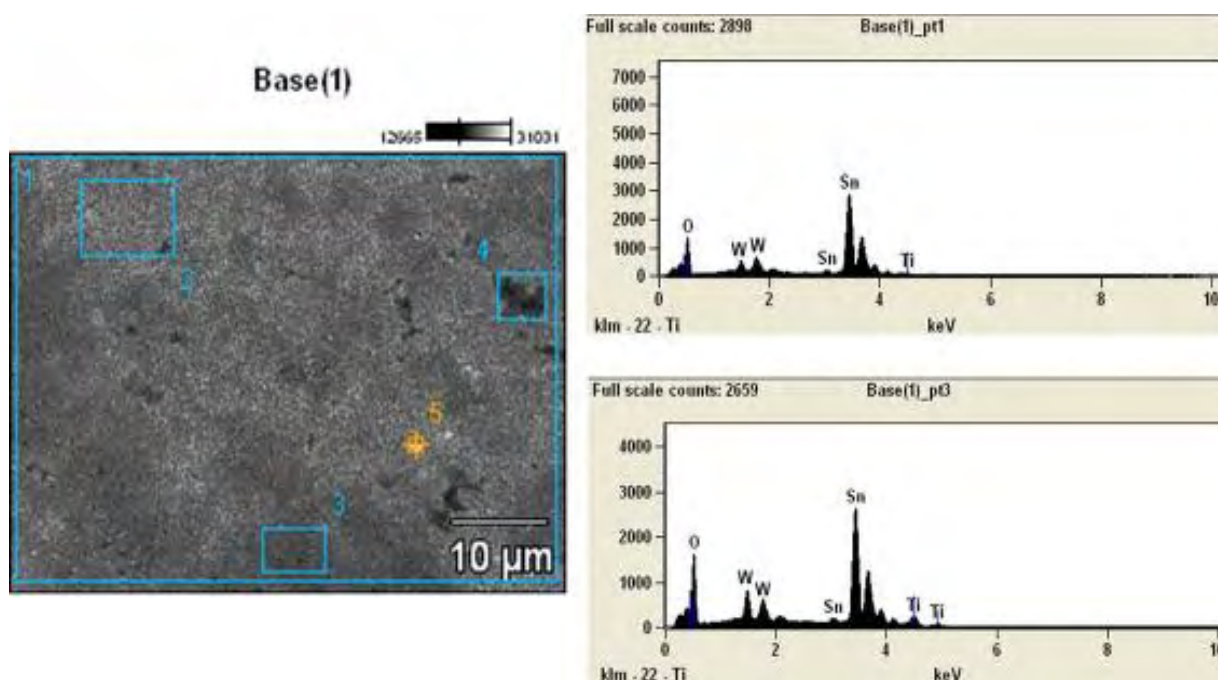
**Figura 68.** Microscopias eletrônicas de varredura da superfície do filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(\text{B})$  formado a partir da eletrodeposição catódica pulsada. (A)- somente  $\text{WO}_3$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A Figura 68(B) mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  preparado pelo método de eletrodeposição catódica pulsada, a partir das soluções precursoras de tungstênio e titânio. As imagens apresentam uma superfície formada por um aglomerado de nanopartículas de  $\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  na superfície de FTO e morfologicamente diferente em relação à eletrodeposição catódica de  $\text{WO}_3$ , Figura 68(A), com tamanhos de nanopartículas em média de 50 nm.

**Figura 69.** Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) do filme  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  preparado a partir da eletrodeposição catódica pulsada.



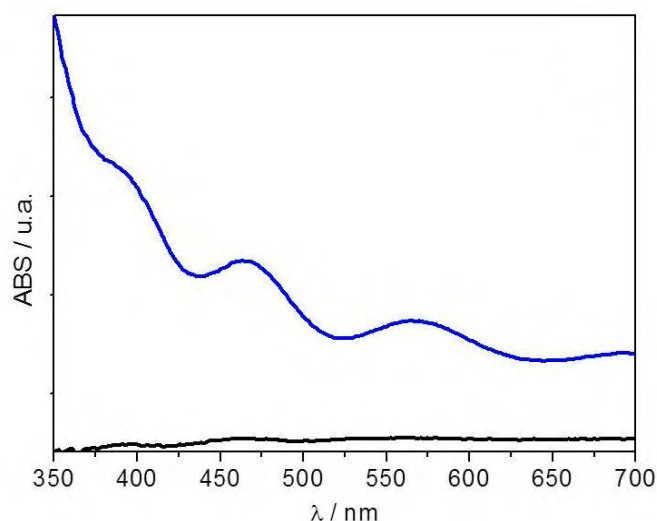
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

As medidas de espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX), tungstênio, Figura 69, mostra a intensidade relativa dos picos característicos de tungstênio, titânio e oxigênio identificados na superfície de FTO/ $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Também picos característicos de estanho (Sn) são identificados devido a sua presença no substrato de FTO.

### Análises espectrofotométricas na região do UV-Vis

O filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  foi submetido à análise espectrofotométrica na região do UV-Vis e os respectivos espectros estão apresentados na Figura 70. Observam-se bandas em comprimentos de ondas nas regiões do ultravioleta e visível, respectivamente.

**Figura 70.** Espectros UV-Vis do filme de FTO/ $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

De acordo com a Figura 70, observam-se, três bandas em comprimentos de ondas na região do ultravioleta e visível. As duas bandas nos comprimentos de onda de  $\lambda = 450$  nm e  $\lambda = 560$  nm, referente ao filme de  $\text{WO}_3$  formado na superfície de FTO, indica que esse filme pode ser excitado eletronicamente na região do visível. Este comportamento é reportado na literatura<sup>110</sup> como uma resposta à energia de banda proibida (band gap) do material que fica em torno de 2,5-2,8 eV<sup>63</sup>. A adição de  $\text{TiO}_2$  ao compósito caracteriza-se pela ocorrência de banda em comprimento de onda de aproximadamente  $\lambda = 390$  nm, respectivamente. A evidência dos filmes compósitos

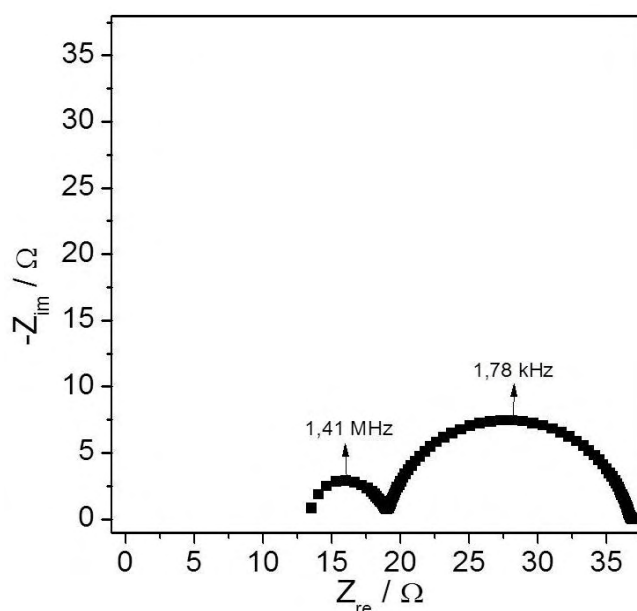
de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  possuírem banda proibida de 2,5 eV, inferior ao  $\text{TiO}_2$  ( $E_g \sim 3,0$  eV), de acordo com trabalhos reportados na literatura<sup>70,73</sup>, favorece a excitação desses materiais sob irradiação da região do visível com a contribuição do  $\text{WO}_3$ , possibilitando que suas aplicações sejam realizadas na presença da luz solar<sup>71</sup> com maior aproveitamento na presença do filme de  $\text{WO}_3$ , uma vez que a energia solar irradia energia nas regiões do ultravioleta e visível.

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Uma forma de interpretar os resultados de impedância é a partir do diagrama de Nyquist, uma vez que relaciona a parcela imaginária da impedância com a parcela real para um determinado intervalo de frequência. As análises preliminares de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de 1 MHz a 100 mHz. Foi empregado o potencial de circuito aberto ( $E_{OC}$ ) e amplitude de 20 mV (rms).

Os testes preliminares de impedância realizados para o filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , com área superficial de  $3,24 \text{ cm}^2$ , é apresentado na Figura 71.

**Figura 71.** Diagrama do plano complexo para o filme de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

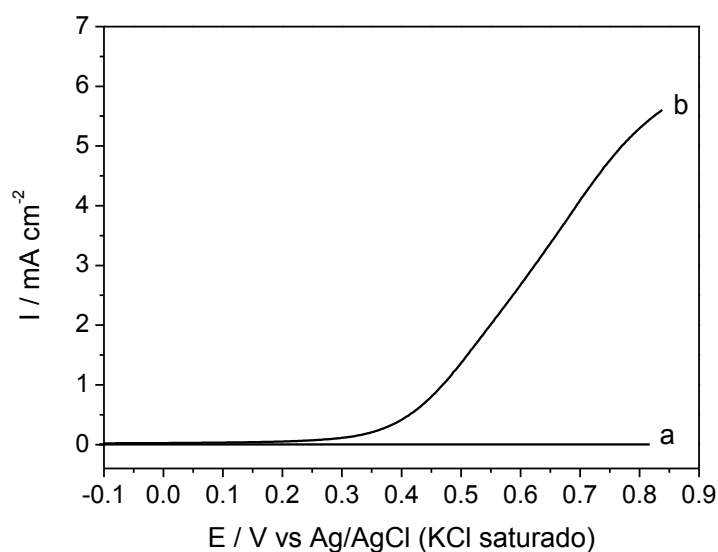
Conforme a Figura 71, a partir do filme de  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , observam-se dois semicírculos que representam os intervalos nos quais ocorrem a transferência

eletrônica. A presença desses dois semicírculos com frequências 1,41 MHz e 1,78 MHz apresenta resistências consideravelmente baixas devido, provavelmente, a presença dos filmes de  $\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  eletrodepositados na superfície do substrato de FTO, respectivamente. Essa baixa resistência do filme composto formado favorece a transferência eletrônica do sistema aumentando assim a eficiência deste filme em processos fotoeletrocatalíticos.

### Curvas de fotocorrente

Os estudos de fotocorrente do filme de  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , tem-se um sinal de fotocorrente considerável para aplicações em sistemas fotoeletrocatalíticos, como mostra a Figura 72.

**Figura 72.** Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para filme de  $\text{FTO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  na ausência de irradiação(a) e na presença de irradiação UV(b), em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH= 5,35 e  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



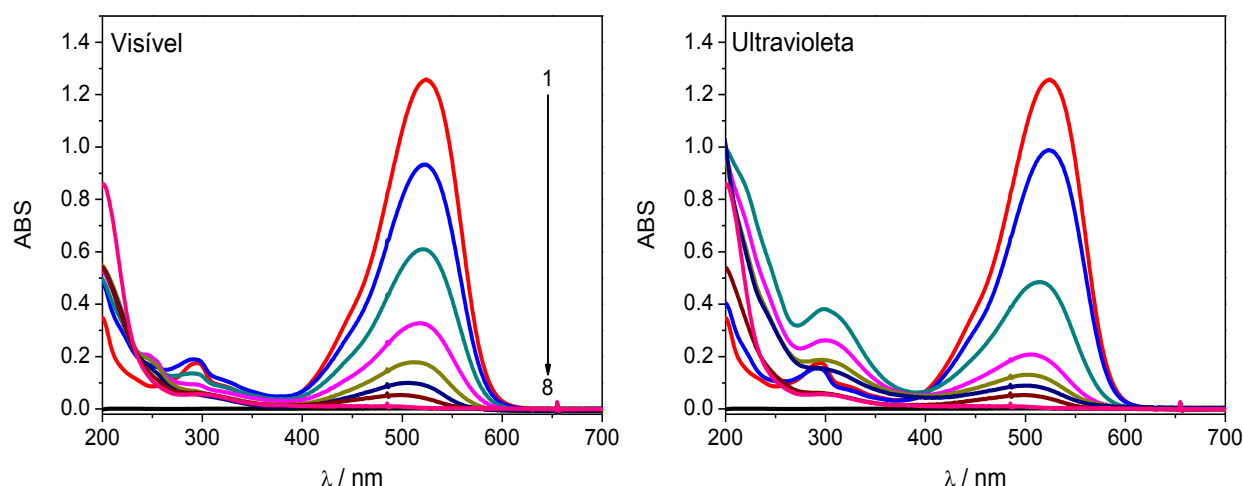
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

A partir da Figura 72, não se observa sinal de fotocorrente na ausência de irradiação, curva a. A partir do potencial de aproximadamente 0,15V observa-se o aumento do sinal de fotocorrente com máximo valor de 6,0 mA  $\text{cm}^{-2}$ .

## Oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51 utilizando eletrodo de FTO/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

A Figura 73 ilustra os respectivos espectros UV-Vis obtidos durante a oxidação fotoeletrocatalítica, sob irradiação nas regiões do visível e ultravioleta, a partir das condições experimentais previamente otimizadas: solução eletrolítica Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, lâmpada de xenônio 150 W, borbulhamento de ar comprimido para agitação da solução, volume da amostra a ser tratada de 30 mL, eletrodo de FTO/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> como eletrodo de trabalho, rede de platina como contra eletrodo, solução 3,33X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante VB51, pH 2,0 e densidade de corrente de 1,25 mA cm<sup>-2</sup>.

**Figura 73.** Monitoramento dos espectros de absorção na região UV-Vis do corante de cabelo VB51 3,33x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (t<sub>1</sub>= 0 min), em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; [ I ]= 1,25 mA cm<sup>-2</sup>, através do processo fotoeletrocatalítico utilizando o eletrodo de FTO/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob irradiação visível (420-630 nm). t<sub>2</sub>= 10 min, t<sub>3</sub>= 30 min, t<sub>4</sub>= 60 min, t<sub>5</sub>= 90 min, t<sub>6</sub>= 120 min, t<sub>7</sub>= 150 min e t<sub>8</sub>= 180 min.

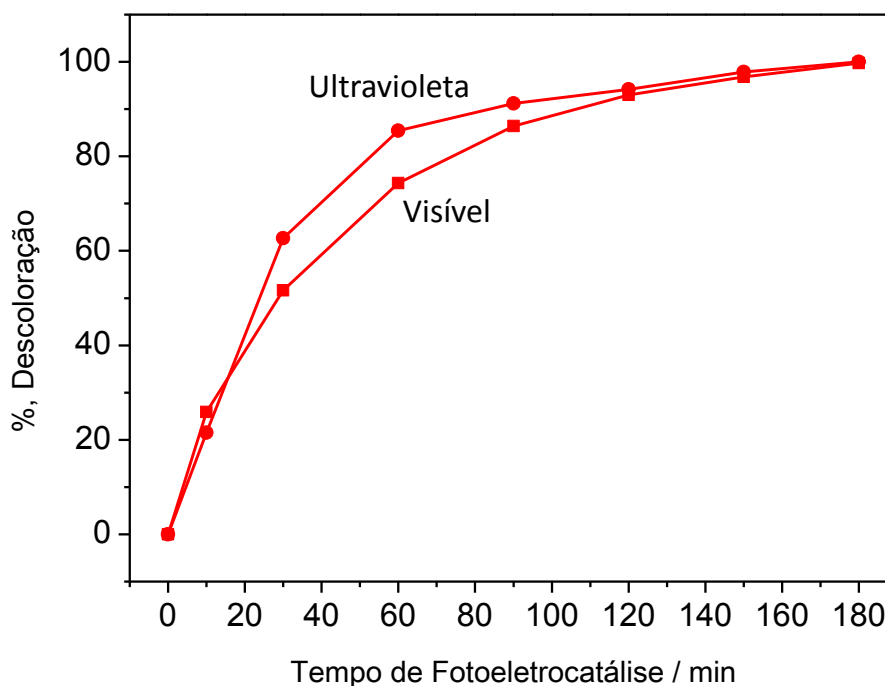


**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Estes resultados são melhor visualizados na forma de porcentagem de descoloração, em  $\lambda_{\text{max}}= 524$  nm, Figura 74.

No estudo da performance das irradiações visível e ultravioleta através do processo fotoeletrocatalítico utilizando o fotoanodo de FTO/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, observa-se uma maior eficiência, na descoloração da solução 3,33X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante VB51, sob irradiação ultravioleta, até 90 minutos de tratamento, em relação à irradiação visível, observando 100% de descoloração da solução do corante vermelho básico 51 após 150 minutos de tratamento para ambas as irradiações.

**Figura 74.** Comparação na porcentagem de descoloração do corante VB51, em  $\lambda_{\text{max}} = 524$  nm, da performance da irradiação visível (A) e ultravioleta (B), através da fotoeletrocatalise utilizando o fotoanodo de FTO/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,0; [I] = 1,25 mA cm<sup>-2</sup>.



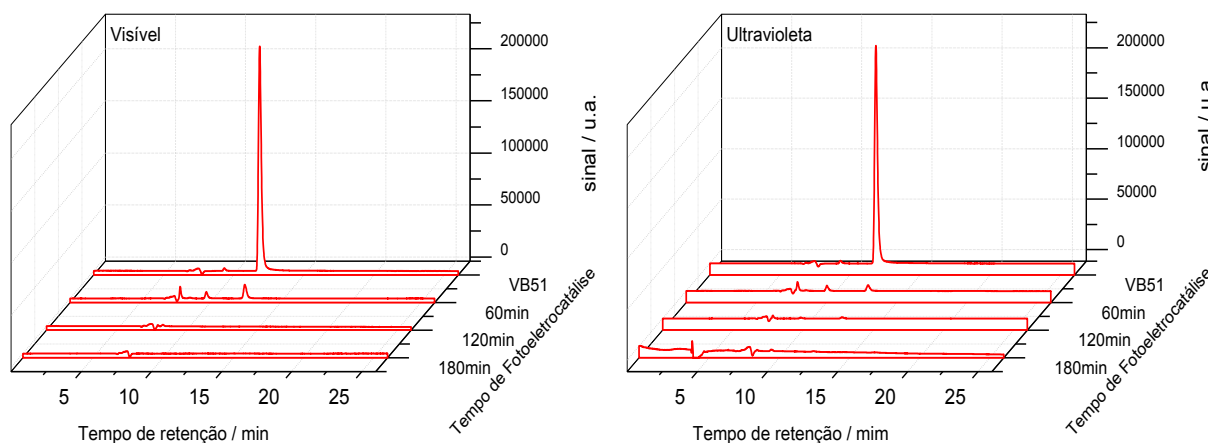
**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Determinou-se a cinética de descoloração do corante VB51, através da relação  **$\ln [A_t/A_0]$  vs tempo de tratamento**, no processo fotoeletrocatalítico utilizando o fotoanodo de FTO/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, calculada a partir dos valores das absorbâncias em  $\lambda = 524$  nm, nos respectivos tempos de tratamento. De acordo com os dados experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, para a descoloração da solução do corante. Partindo desses resultados, estimaram-se valores das constantes de velocidades (k) na descoloração da solução do corante de cabelo vermelho básico 51 de  $-0,022 \text{ min}^{-1}$  e  $-0,033 \text{ min}^{-1}$  sob irradiação visível e ultravioleta, respectivamente.

Usando as condições cromatográficas previamente otimizadas: fase móvel 65:35 (v/v) LI:ACN, uma vez que preparou-se a solução do líquido iônico (LI) com a adição de 0,8 mL de 0,04 mmol L<sup>-1</sup> do líquido iônico tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) para cada 1L de água deionizada. T = 30 °C, f = 0,4 mL min<sup>-1</sup>, inicialmente realizou-se a análise da degradação do corante VB51 sob

tratamento fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizando os eletrodos de  $W/WO_3/TiO_2$  e  $W/WO_3$ , sob irradiação visível. Estes cromatogramas estão ilustrados na Figura 75.

**Figura 75.** Cromatogramas obtidos para oxidação fotoeletrocatalítica de  $3,33 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  de VB51 em  $0,1$  mol  $L^{-1}$   $Na_2SO_4$  em pH 2, utilizando-se o fotoanodo de  $FTO/WO_3/TiO_2$ , sob as irradiações visível e ultravioleta. Fase móvel: 65:35 (v/v) LI:ACN, vazão  $0,4$  mL  $min^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 524$  nm.



**Fonte:** Produzido pelo próprio autor.

Observa-se uma supressão dos picos, em  $t_r = 11,68$  min, durante o tratamento do processo fotoeletrocatalítico para ambas as irradiações. Estes resultados corroboram com os dados das análises espectrofotométricas apresentados anteriormente, onde se obtém 100% de degradação do corante VB51 após aproximadamente 120 min de tratamento sob fotoanodo de  $FTO/WO_3/TiO_2$  com a total supressão dos picos. Entretanto, observa-se apenas 24,10% e 32,12% de remoção de carbono orgânico total sob irradiação nas regiões do visível e ultravioleta, respectivamente. A maior porcentagem de remoção de COT sob irradiação ultravioleta decorre do aumento da quantidade de buracos geradas na superfície do filme  $WO_3/TiO_2$ , em relação à irradiação visível, com o consequente aumento da efetividade fotoeletrocatalítica.

### Considerações Finais

De acordo com os dados do estudo morfológico por MEV-FEG, podemos concluir que, o método de eletrodeposição catódica por pulso, a partir das soluções precursoras de tungstênio e titânio, promove a formação uniforme do filme

---

compósito de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , na forma de nanopartículas, depositados em óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As análises espectrofotométricas realizadas mostram que esse filme pode ser fotoexcitado com aproveitamento da energia solar, pois apresenta bandas de absorção tanto na região do ultravioleta, quanto na região do visível

Os estudos preliminares de impedância evidenciaram baixa resistência do filme  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , preparado pelo método de eletrodeposição catódica por pulso, facilitando assim a transferência eletrônica. A curva de fotocorrente mostra sinal considerável e, maior em relação ao filme de  $\text{WO}_3$  na ausência de  $\text{TiO}_2$ . Esses resultados promissores serão testados no estudo da oxidação fotoeletrocatalítica do corante de cabelo vermelho básico 51.

A irradiação ultravioleta apresenta uma maior efetividade para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante VB51 favorecendo numa maior remoção de carbono orgânico total em relação a visível com 32,12% e 24,10%, respectivamente.