

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ADA AZEVEDO BARBOSA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS UTILIZANDO PROCESSOS
FOTOCATALÍTICOS**

Recife

2019

ADA AZEVEDO BARBOSA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS UTILIZANDO PROCESSOS
FOTOCATALÍTICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadoras: Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha.
Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Coorientador: Prof. Dr. Juan Matos Lale.

Recife

2019

ADA AZEVEDO BARBOSA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS UTILIZANDO PROCESSOS
FOTOCATALÍTICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: 15/03/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Otidene Rossiter Sá da Rocha (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Dr^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Dr^a Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Dr^a Grazielle Elisandra do Nascimento (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o Dr^o Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o Dr^o Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinadora interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Agnaldo Barbosa e Nilzabete de Azevedo e meu irmão Allan Azevedo Barbosa, pelo apoio e carinho dedicado em todos os momentos de minha vida e, principalmente, pelo amor incondicional em todas as etapas da minha vida. Vocês são o alicerce da minha formação e amor cada um da sua forma, pois o jeito de cada um harmoniza a minha louca vida.

As Famílias Azevedo Pacheco e Almeida Barbosa, pelo carinho e pela torcida durante toda a formação acadêmica, em especial Joaquim Manoel Azevedo (Avô) e Lauzidia Almeida Barbosa (Avó);

As Famílias Deda Machado por ter acompanhado na trajetória deste trabalho. No qual vários momentos difíceis suavizaram com momentos de alegria. Além disso, por me receber de forma singular (todas as inúmeras vezes) em Salvador e Vitória da conquista.

As Professoras Dr^a Otidene Rocha e Dr^a Marta Duarte, pela orientação e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus amigos queridos de Vitória da Conquista –BA que vibram com sucesso de minha trajetória.. Daniela Souza, Elaine Felício, Bruno Veiga, Fabio Almeida, Lorena, Caio Pessoa. Vocês me tornam melhor e sempre me lembram do quando só importa.

Aos meu amigo pesquisadores, pela amizade, conhecimento e, por simplesmente, serem fantásticos: Marina Gomes, Ingrid Santana, Ramon Aquino, Naiana Santana, Pedro Manoel, Eduardo Mezzavilla e Rafaela Ferreira.

Aos meus amigos doutores (UFPE) Maressa Santos, Alisson Nascimento e Naiana Santana que foram de uma delicadeza e cuidado em todos os momentos necessários.

Aos meus amigos queridos de Recife –PE. Que inúmeras vezes apoiaram e estenderam a mão para ajudar quando necessário e proporcionar momentos descontraídos: Ellen Melo, Ricardo Freire, Micaela Evellin.

Aos amigos adquiridos no intercâmbio no Chile: Ricmary Montaña; Cristina Calleh, Luiz Morin, Felipe Antonio Barra, Gabriel, Jesús Rodríguez.

Ao Programa da Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), com uma ressalva a Priscilla Macêdo por toda ajuda e disponibilidade prestada ao longo desses anos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

As indústrias alimentícias, a partir dos seus processos produtivos, geram um elevado volume de água residual, contendo diferentes produtos químicos, dentre estes, os corantes. Assim, o efluente industrial para ser descartado em corpos receptores ou ser reutilizado pela própria indústria deve passar por processos de tratamento que sejam capazes de remover ou degradar estes compostos. O objetivo deste trabalho foi degradar os corantes vermelho *bordeaux* (VB) e amarelo tartrazina (AT), utilizados na indústria alimentícia, por processos oxidativos avançados. Esse trabalho foi realizado em duas etapas, a primeira sintetizando catalisadores de dióxidos de titânio (TiO_2) dopado com carbono (C) e nitrogênio (N) pelo método solvothermal. Os catalisadores sintetizados (C/N/TiO_2 , $\text{C/N/TiO}_2\text{-350-O}_2$, e $\text{C/N/TiO}_2\text{-800-N}_2$) foram comparados com TiO_2 P25 e utilizados na degradação dos corantes separadamente. Na segunda etapa, o TiO_2 P25 foi suportado em politereftalato de etileno (PET) e em uma malha de alumínio construída com lacres de lata pós-consumo que foram utilizados no processo de fotocatalise para degradação da mistura de corantes AT e VB. A malha de alumínio passou por três processos de tratamento (acidificação (ac); calcinação (cal) e ac+cal) antes da impregnação do TiO_2 , a fim de avaliar o melhor processo. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para caracterizar os catalisadores sintetizados e TiO_2 nos suportes. Dentre os catalisadores sintetizados o $\text{C/N/TiO}_2\text{-350-O}_2$ apresentou maior atividade fotocatalítica, degradando 100% do corante VB e 82,71%, do AT, em 300 min de tratamento com radiação *sunlight*. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou bom ajuste aos dados cinéticos com coeficiente de regressão linear de 0,99. Na segunda etapa deste trabalho, para os sistemas TiO_2 imobilizado no PET ($\text{TiO}_{2\text{Sup}}$) e na malha de alumínio, as condições operacionais foram definidas através de planejamento fatorial 2^k . Para os sistemas UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ as degradações das misturas dos corantes foram de 99,47% e 99,14%, respectivamente, em 180 min. Em relação aos sistemas UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ as degradações foram de 94,96% e 68,69%, respectivamente, no tempo de 120 min. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou bom ajuste com coeficientes de correlação linear superiores a 0,99 para os quatro sistemas. Após os experimentos, verificou-se que $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ e $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ permaneceram com degradação superior a 98%, mesmo após o reuso de 5 ciclos, indicando a estabilidade do fotocatalisador

nos suportes. Na determinação das propriedades físico-químicas da mistura de corantes, antes e após o tratamento para os quatro sistemas pôde-se observar uma diminuição, aproximadamente, de 98% teor de carbono orgânico total, 95% de cor aparente e 99% de turbidez. Em relação ao bioensaio de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*, o resultado, para os quatro tratamentos, apresentou uma baixa toxicidade, indicando a eficiência dos processos. Os sistemas que utilizaram TiO₂ suportado apresentaram maior eficiência de degradação dentre os POA avaliados. Desta forma, pode-se concluir que o método de impregnação do TiO₂ em ambos suportes foi eficiente para degradar a mistura de corantes AT e VB. Além disso, o sinergismo entre H₂O₂ e TiO₂ contribuiu para aumentar a eficácia dos processos.

Palavras-chave: Catalisador suportado. Corantes alimentícios. Dióxido de titânio. Processos oxidativos avançados. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The food industry, due to its productive processes, generates a large volume of residual polluted water because of the presence of chemical products, such as dyes. Hence, the industrial effluent to be discharged in receptor waters or reused by the own plant must pass through treatment processes able to remove or degrade those compounds. The objective of this work was to degrade the dyes red bordeaux (VB) and yellow tartrazine (AT), used by the food industry, through advanced oxidative processes. This work was carried out in two stages, the first was the synthesis of titanium dioxide catalyst (TiO_2) doped with carbon (C) and nitrogen (N) by the solvothermal method. The synthesized catalysts (C/N/TiO_2 , $\text{C/N/TiO}_2\text{-350-O}_2$, and $\text{C/N/TiO}_2\text{-800-N}_2$) were compared with TiO_2 P25 (Degussa). In the second stage TiO_2 P25 was supported on ethylene polyterephthalate (PET) and an aluminum net built of post-consumer soda can seals, that were used in the photocatalysis process for degradation of the dye mixture. The aluminum net was submitted to three treatment processes (acidification (ac), calcination (cal), and ac+cal) before the TiO_2 impregnation, in order to evaluate the best process. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy analyses were carried out to characterize the synthesized catalysts and to confirm the TiO_2 presence on the supports. Among the synthesized catalysts, the $\text{C/N/TiO}_2\text{-350-O}_2$ presented the higher photocatalytic activity, with 100% degradation of VB and 82.71% of AT, in 300 minutes under sunlight radiation. The pseudo first order model displayed good adjustment to kinetic data with linear regression coefficient of 0.99. On the second stage of this work, for the system TiO_2 immobilized in PET ($\text{TiO}_{2\text{Sup}}$) and in the aluminum net, the operational conditions were defined through an experimental design 2^k . For the systems $\text{UVC/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ and $\text{Solar/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ the dyes mixture degradation were 99,47% and 99,14%, respectively, in 180min. Related to the systems $\text{UVC/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ and $\text{Solar/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ the degradations reached 94,96% e 68,69%, respectively, in 120 min. The pseudo first order model presented good adjustment with linear regression coefficients above 0.99 for the four systems. After experiments, it was noticed that $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ and $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ remained with degradation above 98%, even after 5 cycles reuse, what indicates the catalyst stability in the supports. In the dye solutions physical and chemical properties determination, before and after the treatments for the four systems, it was possible to perceive a decreasing, approximately, of 98% of total organic carbon content, 95% of apparent color and 99% of turbidity. Related to the phytotoxicity bioassay with *Lactuca sativa*, the result, for the four treatments, presented a lesser toxicity, what demonstrates the

processes efficiency. The systems that used supported TiO_2 P25 presented higher degradation efficiency among the other POA. Therefore it is possible to conclude that the method of TiO_2 impregnation in both supports was efficient to degrade the dye mixture of AT and VB. Furthermore the synergism between H_2O_2 and TiO_2 contributed to increase the processes effectiveness.

Keywords: Advanced oxidative processes. Effluent treatment. Food dyes. Titanium dioxide. Supported catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fórmula estrutural do vermelho <i>bordeaux</i>	28
Figura 2 -	Fórmula estrutural do amarelo tartrazina	29
Figura 3 -	Representação da fotoexcitação da superfície do semicondutor	34
Figura 4 -	Composição gravimétrica dos resíduos sólidos no Brasil	40
Figura 5 -	Malhas de lacres de alumínio (a) antes e (b) depois da impregnação com TiO ₂ (100 mg).....	54
Figura 6 -	Representação do sistema de tratamento. (a) Reator fotocatalítico de bancada e (b) <i>Design</i> do sistema com catalisador imobilizado	57
Figura 7-	Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores com ampliação de 7000 vezes. (a) C/N/TiO ₂ , (b) C/N/TiO ₂ -350-O ₂ , e (c) C/N/TiO ₂ -800-N ₂ ...	65
Figura 8-	Análise de DRX dos catalisadores. (a) C/N/TiO ₂ , (b) C/N/TiO ₂ -350-O ₂ e (c) C/N/TiO ₂ -800-N ₂ . Anatase (A), rutilo (R)	66
Figura 9 -	FTIR dos catalisadores C/N/TiO ₂ , C/N/TiO ₂ -3500-O ₂ e C/N/TiO ₂ -800-N ₂	68
Figura 10 -	Cinética de adsorção de corante (a) amarelo tartrazina e (b) vermelho <i>bordeaux</i> . Condições: [C ₀] = 20 mg.L ⁻¹ e m _{catalisador} = 62,5 mg	69
Figura 11-	Cinética de degradação de AT sobre a radiação <i>sunlight</i> . Condições: [C ₀] = 20 mg.L ⁻¹ , m _{catalisador} = 62,5 mg	70
Figura 12 -	Cinética de degradação de VB sobre a radiação <i>sunlight</i> . Condições: [C ₀] = 20 mg.L ⁻¹ , m _{catalisador} = 62,5 mg	72
Figura 13 -	Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 7000 vezes: (a) suporte de PET e (b) TiO ₂ suportado em PET	75
Figura 14 -	Difratogramas de raios-X. Suporte de PET sem TiO ₂ (PET) e Suporte de PET com TiO ₂ (PET- TiO ₂). Anatase (A) e rutilo (R)	76
Figura 15 -	FTIR do suporte PET, do PET-TiO ₂ , e do PET-TiO ₂ após o processo de tratamento da mistura dos corantes	77
Figura 16 -	A evolução cinética para a degradação da mistura de corantes vermelho <i>bordeaux</i> e amarelo tartrazina em solução aquosa por processos de oxidação com duração de 360 min: (a) radiação UVC e (B) radiação solar. [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO2} = 100 mg	78

Figura 17 -	Cartas de Pareto para os resultados do planejamento fatorial (a) UVC/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} erro puro = 0,093 e (b) solar/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} erro puro = 0,5149	80
Figura 18 -	Superfícies de resposta para a degradação de corantes de acordo com as variáveis: (a) Potência <i>versus</i> H ₂ O ₂ e (b) TiO ₂ <i>versus</i> H ₂ O ₂ para o sistema UV/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} ; (c) TiO ₂ <i>versus</i> H ₂ O ₂ para o sistema solar/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup}	81
Figura 19 -	Cinética de degradação da mistura de corantes VB e AT para os processos UVC/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} e solar/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} . [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO2} = 150 mg	83
Figura 20 -	Estudo da eficiência do reuso do TiO _{2Sup} em 5º ciclo na degradação da solução de corante para sistema UVC/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} . [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO2} = 150 mg	84
Figura 21 -	Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 7000 vezes. (a) Suporte de alumínio, (b) Suporte acidificado (Sup.ac), (c) Suporte calcinado (Sup.cal), (d) Suporte acidificado e calcinado (Sup.ac+cal) (e) Suporte acidificado impregnado com TiO ₂ (TiO _{2Sup.ac}), (f) Suporte calcinado impregnado com TiO ₂ (TiO _{2Sup.cal}) e (g) Suporte acidificado e calcinado, impregnado com TiO ₂ (TiO _{2Sup.ac+cal})	88
Figura 22 -	Difratogramas de raios-X: suportes de alumínio, Suporte de alumínio TiO _{2Sup.ac} , TiO _{2Sup.cal} e TiO _{2Sup.ac+cal} . Anatase (A), rutilo (R) e alumínio (al).....	89
Figura 23 -	FTIR dos suportes de alumínio (a) Sup.ac e TiO _{2sup.ac} ; (b) Sup.cal e TiO _{2sup.cal} ; (c) Sup.ac+cal , TiO _{2sup.ac+cal} e TiO _{2sup.ac+cal} após o processo de tratamento.....	90
Figura 24 -	A evolução cinética para a degradação da mistura de corantes vermelho <i>bordeaux</i> e amarelo tartrazina em solução aquosa por processos de oxidação com duração de 360 min. [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO2} = 100 mg	92
Figura 25 -	Experimentos POA para os sistemas com radiação UVC e solar para os três suportes (suporte acidificado (Sup.ac), suporte calcinado (Sup.cal) e suporte acidificado+calcinado (Sup. Ac+cal) imobilizados com TiO ₂ : [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO2} = 100 mg	93

Figura 26 -	Cartas de Pareto geradas a partir dos resultados do planejamento fatorial 2^3 . (a) UVC/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal e (b) solar/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal.....	95
Figura 27 -	Cubo mostrando os resultados em termo de % para a degradação da mistura de corantes de acordo com as variáveis TiO ₂ versus H ₂ O ₂ versus tempo: (a) sistema UVC/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal, e (b) sistema solar/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal	96
Figura 28 -	Estudos cinéticos de degradação da mistura de corantes para sistemas de radiação UVC e solar. [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO₂} = 200 mg	98
Figura 29 -	Estudo da eficiência do reuso do suporte em 5 ciclos de 5 h cada para a degradação da mistura de corantes para o sistema UVC/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal. [C ₀] = 35 mg L ⁻¹ de cada corante; [H ₂ O ₂] = 5,79 mmol L ⁻¹ ; m _{TiO₂} = 200 mg.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Corantes utilizados na indústria alimentícia brasileira liberados pelas Resoluções Nº 382 a 388 da ANVISA	25
Tabela 2 -	Métodos de remoção de corantes de efluentes industriais.....	31
Tabela 3 -	Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.....	33
Tabela 4 -	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	33
Tabela 5-	Principais reações envolvidas nos processos de degradação fotocatalítica.....	36
Tabela 6 -	Parâmetros das curvas analíticas para quantificação dos corantes vermelho <i>bordeaux</i> e amarelo tartrazina.....	52
Tabela 7 -	Sistemas utilizados no processo de degradação do corante nos experimentos preliminares	58
Tabela 8 –	Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o sistema selecionado no teste preliminar com radiação solar natural.....	60
Tabela 9 –	Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o sistema selecionado no teste preliminar com radiação UVC	60
Tabela 10 -	Matriz do planejamento fatorial 2^3 para os sistemas selecionados no estudo preliminar com radiação solar e UVC	61
Tabela 11 -	Métodos analíticos utilizados para análise físico-química das soluções da mistura de corantes antes e após tratamento.....	62
Tabela 12 -	Picos característicos das fases anatase e rutilo dos catalisadores C/N/TiO ₂ -350-O ₂ e C/N/TiO ₂ -800-N ₂	67
Tabela 13 -	Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem nos processos de degradação fotocatalítica para o corante AT .	71
Tabela 14 -	Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem nos processos de degradação fotocatalítica para o corante VB .	73
Tabela 15 -	Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem nos processos de degradação fotocatalítica para a mistura de corante AT e VB.....	83
Tabela 16 -	Resultado das análises da solução de corantes antes (A) e após o tratamento UVC/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} (B) e solar/H ₂ O ₂ /TiO _{2Sup} (C)..	85

Tabela 17-	Parâmetros do modelo Pseudo-primeira ordem para os POA com TiO_2 e $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$	94
Tabela 18-	Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os sistemas UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$	99
Tabela 19 -	Resultado das análises da solução de corantes antes (A) e após o tratamento UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ (B) e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ (C).....	101
Tabela 20 -	Processos fotocatalíticos usando TiO_2 suportado	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIA	Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação
ABRELPE	Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
Ac	Acidificada
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AT	Amarelo tartrazina
APHA	<i>American Public Health Association</i>
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
Cal	Calcinada
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânica total
DBO	Demanda química de oxigênio
DQO	Demanda bioquímica de oxigênio
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
IAI	<i>International Aluminium Institute</i>
IC50	Concentração de inibição de 50% do crescimento das radículas
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
INMETRO	Instituto nacional de metrologia qualidade e tecnologia
LD	Limites de detecção
LQ	Limites de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ND	Não detectado
OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PES	Polietersulfona
PET	Politereftalato de etileno
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados

PS	Poliestireno
PVDF-TrFE	Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno)
r	Coeficiente de correlação linear
R ²	Coeficiente de regressão linear
RSU	Resíduos sólidos urbanos
Sup	Suportado
VB	Vermelho <i>Bordeaux</i>
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos das Américas
UV	Radiação ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração de corante	mg.L^{-1}
k_{ads}	Taxa adsortiva de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
k_0	Constante de velocidade para o processo fotoquímico	min^{-1}
k_1	Constante de velocidade para o processo fotoquímico	min^{-1}
k_3	Constante de velocidade para o processo fotocatalítico	min^{-1}
r_{cat}	Taxa de oxidação fotocatalítica	$\text{min}^{-1}.\text{mg.L}^{-1}$
$r_{H_2O_2}$	Taxa de reação fotoquímica	$\text{min}^{-1}.\text{mg.L}^{-1}$
r_{uv}	Taxa de reação para fotólise	$\text{min}^{-1}.\text{mg.L}^{-1}$
t	Tempo	min
λ	Comprimento de onda	nm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1	INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA.....	23
2.2	CORANTES ALIMENTÍCIOS.....	24
2.2.1	Corantes sintéticos.....	26
2.2.1.1	Corante vermelho <i>Bordeaux</i> (amaranto).....	27
2.2.1.2	Corante amarelo tartrazina.....	28
2.3	TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	30
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	32
2.4.1	Fotocatálise heterogênea.....	34
2.4.2	Fotocatalisador suspensão.....	37
2.4.3	Fotocatalisador suportado.....	39
2.4.3.1	Reaproveitamento de resíduo do polietileno de tereftalato e alumínio.....	40
2.4.4	Dióxido de titânio dopado com carbono e nitrogênio.....	41
2.5	MODELAGEM CINÉTICA.....	44
2.6	TESTE DE TOXICIDADE.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	51
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	52
3.2.1	Síntese TiO₂ dopado com carbono e nitrogênio.....	52
3.2.2	Método para suportar o TiO₂ em politereftalato de etileno.....	53
3.2.3	Método para suportar o TiO₂ em malha de alumínio.....	54
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	54
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
3.3.2	Difratometria de raios X.....	55
3.3.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	55
3.4	AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS....	55

3.4.1	Avaliação dos processos adsorptivo e oxidativo avançados utilizando TiO₂ dopado com nitrogênio e carbono com radiação solar artificial (sunlight).....	56
3.4.2	Avaliação da fotocatalise heterogênea utilizando PET e malha de alumínio com radiação ultravioleta.....	57
3.5	PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OS SISTEMAS COM TiO ₂ SUPORTADO EM MATERIAL DE POLITEREFTALATO DE ETILENO E MALHA DE ALUMÍNIO.....	59
3.5.1	Planejamento fatorial para TiO₂ suportado em politereftalato de etileno.....	59
3.5.2	Planejamento fatorial para TiO₂ suportado em malha de alumínio...	61
3.6	CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO.....	61
3.7	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E TOXICIDADE.....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1	CATALISADOR TiO ₂ DOPADO COM CARBONO E NITROGÊNIO..	64
4.1.1	Caracterização dos catalisadores.....	64
4.1.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	64
4.1.1.2	Difratometria de raios X.....	65
4.1.1.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	67
4.1.2	Avaliação dos processos adsorptivos e oxidativos avançados utilizando TiO₂ dopado com nitrogênio e carbono com radiação sunlight.....	69
4.2	CATALISADOR TiO ₂ SUPORTADO EM POLITEREFTALATO DE ETILENO.....	74
4.2.1	Caracterizações do Suporte PET e TiO₂ suportado.....	74
4.2.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	74
4.2.1.2	Difratometria de raios X.....	75
4.2.1.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	76
4.2.2	Avaliação da fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ suportado em politereftalato de etileno com radiação ultravioleta.....	78

4.2.3	Planejamento fatorial para TiO₂ suportado em politereftalato de etileno.....	80
4.2.4	Cinética da degradação para TiO₂ suportado em politereftalato de etileno.....	82
4.2.5	Reuso do TiO₂ suportado em politereftalato de etileno.....	84
4.2.6	Análises físico-químicas e toxicidade das amostras antes e após tratamento com TiO₂ suportado em politereftalato de etileno.....	85
4.3	CATALISADOR TIO₂ SUPORTADO EM LACRE DE ALUMÍNIO.....	87
4.3.1	Caracterizações do suporte de alumínio e TiO₂ suportado.....	87
4.3.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	87
4.3.1.2	Difratometria de raios X.....	89
4.3.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	90
4.3.2	Avaliação da fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ suportado em malha de alumínio com radiação ultravioleta.....	91
4.3.3	Planejamento fatorial para TiO₂ suportado em malha de alumínio...	95
4.3.4	Cinética da degradação para TiO₂ suportado em malha de alumínio	98
4.3.5	Reuso do TiO₂ suportado em malha de alumínio.....	99
4.3.6	Análises físico-químicas e toxicidade das amostras antes e após tratamento com TiO₂ suportado em malha de alumínio.....	100
4.4	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O TiO₂ SUPORTADO COM A LITERATURA.....	102
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	105
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
	REFERÊNCIAS.....	107

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da indústria alimentícia tem contribuído para o aumento do uso da água no processamento de alimentos. Esse processamento gera grandes quantidades de efluentes líquidos, os quais devem ser tratados, antes de serem lançados em corpos hídricos receptores (NOUKEU *et al.*, 2016). Nesse contexto, as indústrias de alimentos se caracterizam como fontes poluidoras de matrizes aquáticas, devido às altas concentrações de matéria orgânica, como gorduras e açúcares e, em muitos casos, pela intensidade de cor (CHOWDHARY; RAJ; NARESH, 2018; LUNA *et al.*, 2014; MISHRA; CHOWDHARY; BHARAGAVA, 2019).

A cor, proveniente dos corantes e de pigmentos, tem a finalidade de substituir ou de intensificar os corantes naturais presentes nos produtos alimentícios. O uso desses corantes justifica-se, tendo em vista que uma das principais características de um alimento é a sua cor, e esse atributo pré-determina as expectativas em relação às demais características sensoriais e à qualidade do produto (CORRADINI, 2018; JIAO *et al.*, 2016; ZOU *et al.*, 2016).

O descarte de águas residuais contendo corantes resulta em efeitos adversos ao meio ambiente, como diminuição da penetração da luz, promovendo a inibição da fotossíntese de organismos aquáticos com consequente redução do teor de oxigênio dissolvido; bioacumulação; efeitos tóxicos e resistência dessas substâncias aos tratamentos convencionais de efluente (BAHADORI *et al.*, 2018; JIAO *et al.*, 2016; PALAS *et al.*, 2017).

Os corantes têm a sua remoção dificultada pelos tratamentos convencionais devido a sua resistência à biodegradação e alta estabilidade química (NIDHEESH *et al.*, 2018), sendo necessárias técnicas eficazes para a sua degradação. Devido a essa dificuldade, vários métodos vêm sendo estudados para o tratamento de corantes em águas residuais, como coagulação eletroquímica (KHEMILA *et al.*, 2018; NANDI; PATEL; 2017), separação por membranas (LIU *et al.*, 2017a; ZHAO *et al.*, 2018) e processos biológicos (MANAVI; KAZEMI; BONAKDARPOUR, 2017; PAN *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017). Porém, esses processos não removem efetivamente a molécula de corante (CINELLI *et al.*, 2017; DASGUPTA *et al.*, 2015).

Dentre as técnicas de tratamentos químicos existentes, vêm-se destacando os processos de oxidação avançados (POA), por se tratarem de um processo de degradação que pode proporcionar a mineralização de compostos orgânicos. Além disso, os POA são caracterizados pela versatilidade, pela alta eficiência e pela não seletividade (BRIENZA *et al.*,

2016; NAVARRO *et al.*, 2017; RAYAROTH *et al.*, 2015). Os POA consistem na oxidação completa ou parcial de moléculas orgânicas a partir da formação de espécies de radicais livres muito reativas, como radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que pode ser promovida por uma fonte de radiação (ASGHAR *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2017; M'BRA *et al.*, 2019; POURAKBAR *et al.*, 2016). Jiao *et al.* (2016), Nascimento Júnior *et al.* (2018) e Reddy, Omar e Iyengar (2017), destacam a eficiência de utilizar POA para degradação de corantes.

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais livres são gerados com ou sem radiação ultravioleta (UV) (THIAM *et al.*, 2014). Em relação aos sistemas heterogêneos, destacam-se os semicondutores, como TiO_2 , ZnO , CdS , SrO_3 e Fe_2O_3 . Dentre eles, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado, por sua baixa toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo e alta estabilidade em sistemas aquosos (KHEDR *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2018; SELISCHEV *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2016a). O TiO_2 é um material semicondutor capaz de gerar radicais oxidantes, quando exposto à radiação (CHENCHANA *et al.*, 2019; ROZAS *et al.*, 2016).

Apesar da boa atividade fotocatalítica, o TiO_2 apresenta desvantagem devido à necessidade de ser removido das soluções aquosas, após os tratamentos, gerando, conseqüentemente, custos operacionais no processo de separação (AHMADI *et al.*, 2017; M'BRA *et al.*, 2019; PAJOOTAN; RAHIMDOKHT; ARAMI, 2017; RAY; LALMAN, 2016). Para evitar essa desvantagem, vêm sendo desenvolvidas técnicas de imobilização do catalisador em materiais como malha de aço inoxidável e fibra de vidro (OBLAK; KETE; TASBIHI, 2018); Ag, Pt e Au (DAI *et al.*, 2017; HSIEH *et al.*, 2017); nanopartículas de prata (ROSTAMI-VARTOONI *et al.*, 2016); poliestireno (SANTOS *et al.*, 2018); politereftalato de etileno (PET) (BARROS *et al.*, 2014); polietersulfona (HIR *et al.*, 2017) e vidro (CUNHA *et al.*, 2018; ERJAVEC *et al.*, 2016).

Para melhorar as propriedades do TiO_2 e a sua fotocatalise, é necessário adotar métodos que possibilitem estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível. Para atingir essa finalidade, um dos métodos utilizados é a dopagem do TiO_2 (CINELLI *et al.*, 2017; PAVA-GÓMEZ *et al.*, 2018; VAIANO *et al.*, 2015; ZARRIN; HERHMATPOUR, 2018). Segundo Daghrir *et al.* (2013), o processo de fotocatalise com dopagem apresenta um potencial tecnológico com materiais ativos e estáveis, tornando possível a degradação de uma variedade de poluentes orgânicos.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação dos corantes vermelho *bordeaux* (amaranto) e amarelo tartrazina separadamente e em mistura, sendo um

dos mais utilizados na indústria alimentícia por processos oxidativos avançados, tendo como objetivos específicos:

- 1- Sintetizar os catalisadores de TiO_2 dopado com carbono e nitrogênio (C/N/TiO_2);
- 2- Suportar o fotocatalisador TiO_2 em polietileno tereftalato (PET) e em malha de alumínio ($\text{TiO}_{2\text{Sup}}$);
- 3- Caracterizar os catalisadores preparados e o TiO_2 suportado, pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por difratograma de raio-X (DRX);
- 4- Avaliar os diferentes tipos de processos oxidativos avançados utilizando os catalisadores sintetizados (*Sunlight/C/N/TiO₂*, *Sunlight/C/N/TiO₂-350-O₂* e *Sunlight/C/N/TiO₂-800-N₂*) na degradação dos corantes separadamente;
- 5- Estudar os diferentes sistemas (UVC; UVC/ H_2O_2 ; UVC/ TiO_2 ; UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$; UVC/ $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$; UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$; solar; solar/ H_2O_2 ; solar/ TiO_2 ; solar/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$; solar/ $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$; solar/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$) na degradação da mistura dos corantes;
- 6- Definir as condições de trabalho para os sistemas do Item 5 que apresentaram os melhores resultados a partir de planejamentos fatoriais 2^k ;
- 7- Avaliar a evolução cinética da degradação da mistura dos corantes para os processos oxidativos selecionados;
- 8- Realizar análise de carbono orgânico total, cor aparente, pH, condutividade elétrica e turbidez das soluções de corantes antes e após o processo de degradação, para o processo selecionado; e
- 9- Avaliar a toxicidade frente à semente de alface (*Lactuca sativa*) antes e após a degradação da mistura dos corantes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A poluição das águas por rejeitos industriais vem se tornando um problema ambiental pelo descarte de efluentes contendo uma série de substâncias, entre elas os corantes sintéticos (NIDHEESH et al., 2018; NATARANJAN et al., 2018). Os Corantes possuem grupos cromóforos e auxocromos, o primeiro responsável pela coloração e o segundo pela solubilidade do composto em água (LI et al., 2018). Diversas indústrias utilizam corantes na composição de seus produtos, como na fabricação de têxteis, fármacos, papel, borracha, plásticos e alimentos (CINELLI et al., 2017; PRASAD et al., 2018).

2.1 INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

A indústria brasileira de alimentos apresenta uma alta atividade de produção, exportação e aperfeiçoamento técnico de sua cadeia produtiva, alcançando referência internacional de qualidade, devido à importação de equipamentos de alta tecnologia. Esse desempenho tecnológico permitiu que, nos segmentos de alimentos e de bebidas, o Brasil faturasse cerca de R\$ 642 bilhões, em 2017, de acordo com a Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação (ABIA), valor este que equivale a 9,8% do produto interno bruto. A ABIA esperava um crescimento entre 2,5% a 2,9%, em 2018, para esse setor (ABIA, 2017). As indústrias alimentícias utilizam os aditivos e coadjuvantes com o intuito de aumentar o tempo de vida útil de um produto perecível. Desta forma, mantendo as suas características químicas, físicas, microbiológicas e sensoriais, e, também, criando estratégias para intensificar a expressão visual da mercadoria (ARTIGAS-ARTIGAS; ACEVEDO-FANI; MARTÍN-BELLOSO, 2017; BRASIL, 1997).

A Portaria Nº 540 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aprova o regulamento técnico de aditivos alimentares, o qual consiste em definições, classificações e empregos dos aditivos. Assim, aditivo alimentar é definido como qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante as etapas de fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento (BRASIL, 1997).

Os aditivos alimentares são formados por um grupo heterogêneo de substâncias químicas, os quais se classificam, segundo a sua função, em: acidulantes, emulsificantes, umectantes, anti-umectantes, agentes conservantes, flavorizantes, adoçantes, estabilizantes,

espassantes, agente de clarificação, de controle de microrganismo, degomante, enzima, fermento biológico, corante, e dentre outros (ARTIGAS-ARTIGAS; ACEVEDO-FANI; MARTÍN-BELLOSO, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2017).

Entre os aspectos que saltam à vista destacam-se, a textura, a cor e outras características sensoriais que, imediatamente, causam impacto ao se visualizar o alimento, embora não tenham a função de agregar-lhe valor nutritivo (CORRADINI, 2018; JIAO *et al.*, 2016; PRESSMAN *et al.*, 2017). A adição de corantes em alimentos e em bebidas tem a função principal de restituir-lhes a aparência perdida durante as etapas de processamento, a fim de garantir que o produto chegue com aspecto sensorial aceitável pelo consumidor (PRESSMAN *et al.*, 2017).

De acordo com Palas *et al.* (2017), nas indústrias alimentícias, existem vários segmentos que utilizam corantes em seus produtos, tais como: Indústrias de refrigerantes e de sucos; de balas e de confeitos; lácteos; gelatinas; bolachas e biscoitos, além de pós para sucos e embutidos.

2.2 CORANTES ALIMENTÍCIOS

Segundo Piasini *et al.* (2014) e Zou *et al.* (2016), a cor de um alimento desperta a memória olfativa e gustativa, tornando-o atraente e apetitoso. A cor é um forte atributo sensorial, uma vez que é fácil constatar que é inerente ao ser humano julgar a qualidade de um produto em conformidade com a sua coloração, como exemplo, tem-se a avaliação do grau de amadurecimento de uma fruta.

Os corantes que estão disponíveis para o uso em alimentos são classificados, segundo a Resolução Nº 44 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), BRASIL (1977):

- Corante orgânico natural é aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente de animal, porém esse corante deve ser isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante orgânico sintético é obtido por síntese orgânica, subdividindo-se em:
 - Corante artificial: o corante orgânico não encontrado em produtos naturais;
 - Corante orgânico sintético idêntico ao natural: o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural.

- Corante inorgânico, é obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e de purificação adequados a seu emprego em alimentos;
- Caramelo é um corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão;
 - Caramelo (processo amônia), trata-se de um corante orgânico sintético idêntico ao natural, obtido pelo processo de amônia, desde que o teor de 4-metilimidazol não exceda o valor de ingestão de 200 mg.kg⁻¹

As Resoluções Nº 382 a 388, da ANVISA, de 9 de agosto de 1999, permitem o uso de apenas onze corantes sintéticos para alimentos e bebidas (BRASIL, 1999; PIASINI *et al.*, 2014). Entre os países membros do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) existe um consenso em relação a essa Legislação no que se refere ao uso de corantes em alimentos. A Resolução do Grupo Mercado Comum (GMC) Nº 50/98 trata dessa harmonização e a Resolução GMC Nº 52/98 determina funções dos aditivos e de seus usos máximos para todas as categorias de alimentos (BRASIL, 1999).

Os corantes utilizados na indústria alimentícia brasileira, conforme a sua classificação, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Corantes utilizados na indústria alimentícia brasileira liberados pelas Resoluções Nº 382 a 388 da ANVISA .

Classe de corantes	Exemplos de corantes	
Orgânico natural	• Curcumina • Cochonilha; • Clorofila • Orecila sulfonada • Carotenoides	• Betanina • Riboflavina • Carvão medicinal • Caramelo • Antocianinas
Orgânico sintético artificial	• Amarelo crepúsculo • Tartrazina • Azul brilhante FCF • Indigotina • Bordeaux S ou amaranto • Azul patente V	• Vermelho 40 • Azorrubina • Eritrosina • Ponceau 4 R • Verde rápido
Orgânico sintético idêntico ao natural	• Betacaroteno • Éster etílico do ácido beta-Apo-8' carotênico • Beta-Apo-8'-carotenal • Complexo cúprico da clorofila e clorofilina	• Caramelo amônia

Fonte: BRASIL, 1999.

Por sua vez, o *Food and Drug Administration* (FDA), o órgão que regulamenta os aditivos utilizados nos Estados Unidos das Américas só permite o uso dos seguintes corantes artificiais: azul brilhante, índigo carmim, verde rápido, amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, eritrosina e vermelho 40 (FDA, 2006). Devido à diversidade de compostos com poder tintorial, cada país apresenta uma lista dos corantes que são permitidos. Em consequência da quantidade de corantes existente no mercado para o uso em alimentos e em bebidas, houve a necessidade de controlar as suas aplicações em prol da saúde humana. Essa discordância dos órgãos regulamentadores nacionais e internacionais dificulta a avaliação dos quesitos de exportação e de importação de produtos alimentícios (BRASIL, 2002; FDA, 2006; MICIC *et al.*, 2014).

2.2.1 Corantes sintéticos

Em 1856, o químico britânico William Henry Perkin sintetizou o primeiro corante quando realizava pesquisas para desenvolver uma droga antimalária. Apesar da droga não ter sido obtida, a pesquisa levou à descoberta de uma rota sintética para a produção de um corante orgânico púrpura, a malvaína, comumente conhecido como anilina (CAÑAMARES *et al.*, 2014).

Em virtude dessa descoberta, em 1907, os corantes artificiais começaram a ser comercializados, uma vez que eram adicionados a diversos tipos de alimentos, dentre os quais incluem-se *ketchup*, mostarda, vinho e geleias. Nessa época, encontravam-se disponíveis no mercado mais de oitenta tipos de corantes sintéticos, entretanto não existiam quaisquer testes de toxicidade, grau de pureza ou verificação de efeitos colaterais. Os corantes foram os primeiros aditivos sujeitos à regulamentação governamental (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Os corantes sintéticos foram, progressivamente, substituindo os corantes naturais, devido à maior estabilidade, poder de coloração, maior faixa de coloração e melhor condição em termos de preço, além da garantia de uniformidade dos alimentos produzidos em larga escala (KORZUN *et al.*, 2019). Por apresentar essas particularidades, como vantagens, os corantes sintéticos são extensivamente usados pela maioria das indústrias (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017).

A molécula de corante é dividida em três grupamentos: cromógeno; auxocromo e cromóforo. O grupo cromógeno diz respeito a estrutura do colorante, já o auxocromo possibilita a solubilidade e intensidade das cores podendo ser doadores ou aceptores de

elétrons, tais como, carboxila, amina, alquilamina sulfônico, hidroxila, normalmente localizados no extremo da molécula. Os cromóforos (nitro, nitroso, azo, arilmetano e carbonila) determinam a tonalidade da cor e, geralmente, estão ligados ao conjunto de anéis aromáticos (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015; MARTÍNEZ SUÁREZ, 2017).

Os corantes utilizados na indústria alimentícia são obtidos via síntese química e apresentam composição definida pelo grupamento cromóforo, cujas classes dividem-se em azoicos (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; LIPSKIKH *et al.*, 2018), triarilmetanos, azo-pirazona, xantenos, quinolinas e índigos (CORRADINI 2018; FRANCO *et al.*, 2018). O cromóforo é composto por grupos de átomos que aceitam elétrons e são responsáveis por conferirem uma determinada coloração e por possuírem absorção na região ultravioleta e visível do espectro (SILVA *et al.*, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

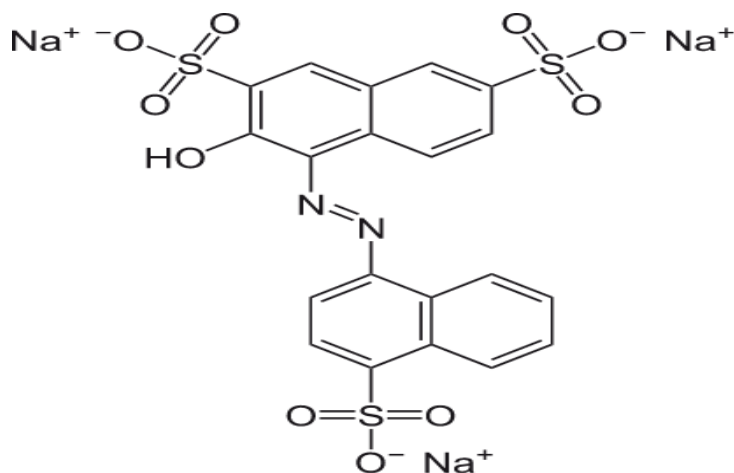
Uma classe largamente utilizada na indústria alimentícia é a dos corantes azoicos que apresentam uma vasta variedade de cores, solubilidade e conferem grande estabilidade a tratamentos físico-químicos, biodegradação e fotólise, tornando-se persistentes na água (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Como exemplo de azo corante, tem-se o amaranço, o *ponceau 4R*, o vermelho 40, a azorrubina, o amarelo tartrazina e o amarelo crepúsculo.

Esses corantes são constituídos por grupos aromáticos, caracterizados por apresentarem uma ou mais ligações azo ($N=N$) (CHUNG, 2016; ELBANNA *et al.*, 2017), e são derivados de alcatrão de carvão (FERREIRA *et al.*, 2016). Dentre os corantes artificiais, permitidos no Brasil, foram estudados, neste trabalho, o vermelho *bordeaux* e o amarelo tartrazina, ambos corantes azo.

2.2.1.1 Corante vermelho *Bordeaux* (amaranto)

O corante vermelho *bordeaux*, conhecido na literatura por algumas denominações, como, amaranço, *Food red N°2* e *bordeaux S*, possui fórmula molecular $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$. É um monoazo sintético com um máximo de absorção no comprimento de onda de 523 nm (PRADO; GODOY, 2003). Na Figura 1, pode ser observada a estrutura química desse corante.

Figura 1 - Fórmula estrutural do vermelho *Bordeaux*.



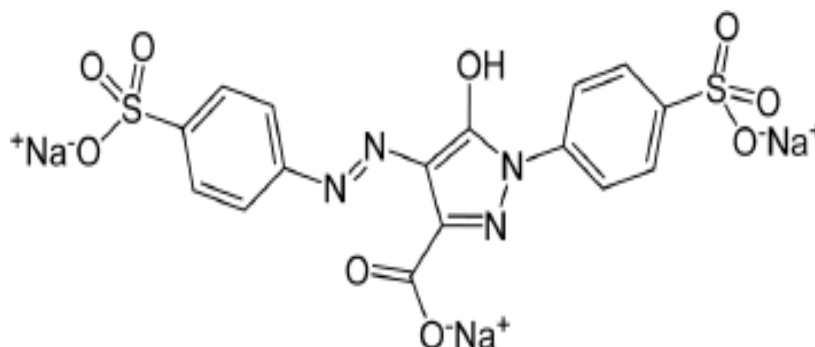
Fonte: SILVA *et al.* (2008).

Nas indústrias alimentícias este corante é utilizado em: cereais, balas, laticínios, geleias, sorvetes, recheios, xaropes. É contraindicado para pessoas sensíveis ao corante, tendo como valor de ingestão diária aceitável (IDA) $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (OLIVEIRA *et al.*, 2010). No que diz respeito ao uso do corante vermelho *bordeaux* na indústria de alimentos, não existe concordância entre os países, visto que, nos Estados Unidos das Américas, na Rússia, no Canadá e na Noruega, é proibido seu uso, devido à polêmica sobre sua toxicidade em animais de laboratório. Entretanto, a União Europeia e o Brasil permite sua utilização (BRASIL, 1999; FAO, 2011; GAMA; POLÔNIO, 2018).

2.2.1.2 Corante amarelo tartrazina

O corante amarelo tartrazina (INS 102), conhecido na literatura por *Food yellow 4* e *FD&C yellow n°5* (IATP, 2009), é uma substância orgânica sintética chamada 1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonatofenilazo)-5-pirazolona-3-carboxilato de trissódio, sendo muito utilizada na indústria de alimentos (GOSCIANSKA; PIETRZAK, 2015). Encontra-se, normalmente, na forma de sal de sódio, possui fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$, porém pode ser encontrada nos sais de potássio e de cálcio. É um monoazo sintético com um máximo de absorção no comprimento de onda de 426 nm (CHEKIR *et al.*, 2017). Na Figura 2, pode-se observar a estrutura química desse corante.

Figura 2 - Fórmula estrutural do amarelo tartrazina.



Fonte: DOTTO *et al.* (2013).

O corante amarelo tartrazina (AT) quando sólido, apresenta-se como um pó de coloração laranja (MOHAMED; GALAL; ELEWA, 2015). Na indústria de alimentos, é usado para conferir cores agradáveis a bolos, geleias, salgadinhos, gomas de mascar, biscoitos, molhos, sorvetes, produtos lácteos, e a outros doces (DAWODU; AKPOMIE, 2016; MOHAMED; GALAL; ELEWA, 2015). Também apresenta uma utilização expressiva na indústria de bebidas, sendo usado na produção de refrigerantes, de sucos e de refrescos (QIU *et al.*, 2016).

Essa substância tem sido identificada como a mais alergênica de todos os corantes do grupo azo (GOSCIANSKA; PIETRZAK, 2015; SHIRALIPOUR; LARKI, 2017), tendo seu uso proibido nos Estados Unidos das Américas e na União Europeia. Algumas das aminas produzidas pela degradação microbiana do AT, no intestino humano, são tóxicas, carcinogênicas ou mutagênicas e também existem suspeitas acerca do potencial genotóxico do AT para os linfócitos humanos devido a capacidade de ligação direta à molécula de ácido desoxirribonucleico (DNA) (DAWODU; AKPOMIE, 2016; GAUTAM *et al.*, 2015).

Devido aos sintomas de intolerância podem ocorrer por exposição cutânea e por ingestão de produtos que contêm tartrazina, tendo como valor de ingestão diária aceitável (IDA) 7,5 mg.kg⁻¹ (MICIC *et al.*, 2014; QIU *et al.*, 2016). A Resolução RDC N°340 da ANVISA determina que as empresas de alimentos que utilizam o corante tartrazina em seus produtos informem em seu rótulo, por extenso, na lista de ingredientes. Essa exigência é semelhante nos países da Europa e nos Estados Unidos da América (BRASIL, 2002).

Entende-se que cada indústria de alimentos apresenta linhas de processamentos para cada um de seus produtos e que, conseqüentemente, todos possuem emissão de efluentes que

devem ser tratados antes de serem despejados nos corpos hídricos (BRASIL, 2011; KUHN *et al.*, 2016; TIKHOMIROVA; RAMAZANOVA; APUARI, 2018).

2.3 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

O consumo de água na indústria alimentícia é considerada alto, e esse uso pode ocorrer de forma direta, incorporada aos alimentos, ou indiretamente, para limpeza de recipientes e de instalações (BHARATI; SUNDARAMURTHY; THAKUR, 2017). Conforme Menedes, Stratton e Flores (2017) e Van *et al.* (2016), o setor alimentício consome 30% de toda a água utilizada pelas indústrias produzindo em torno de 2 a 73 m³ de efluentes para cada tonelada de produto. Além disso, segundo Noukeu *et al.* (2016), o efluente produzido, nesse setor, apresenta valores de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 10 a 100 vezes maior que o esgoto doméstico.

Os efluentes gerados pelas indústrias alimentícias são capazes de alterar as características físico-químicas e biológicas dos corpos d'água, devido às elevadas concentrações de matéria orgânica e às fortes colorações. Esses rejeitos, além do forte caráter ácido ou básico, apresentam grande concentração de sólidos orgânicos em suspensão, o que leva à redução do oxigênio dissolvido e às modificações da biota local (BAHADORI; SUNDARAMURTHY; THAKUR, 2018; PALAS *et al.*, 2017). Assim sendo, o despejo de resíduos no meio ambiente, com destaque para os corantes, consiste em um dos principais problemas ambientais (ZANGENEH *et al.*, 2015).

No Brasil, o órgão que estabelece as condições padrão de lançamento de efluente é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Este órgão, em sua Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, afirma que quaisquer fontes poluidoras só poderão ser lançadas aos corpos hídricos, após passarem pelo devido tratamento, e atenderem às condições, aos padrões e ao que se estabelece no disposto desta Resolução (BRASIL, 2011).

Em virtude da utilização dos corantes em processos industriais e a sua alta solubilidade, eles são facilmente encontrados nos efluentes (DAMODAR; YOU, 2010; SHEN *et al.*, 2014). Desta forma, os processos biológicos, físicos e químicos são aplicados para a remoção de poluentes orgânicos. Na Tabela 2 estão apresentadas vantagens e desvantagens sobre os métodos de tratamentos de efluentes na remoção de corantes, conforme Salleh *et al.* (2011).

Tabela 2 - Métodos de remoção de corantes de efluentes industriais.

Método	Vantagens	Desvantagens
Tratamento Biológico		
Mistura de bactérias	Remoção de corantes entre 24 a 30 h.	Em condições aeróbicas, corantes azo não são metabolizados.
Adsorção em biomassa microbiana (viva/morta)	Alguns corantes possuem afinidade para adsorção em biomassa.	Não efetivo para todos os corantes.
Sistema de biorremediação anaeróbio de corantes	Corantes solúveis em água são degradados.	Geração de metano e gás sulfídrico.
Tratamento Físico		
Adsorção em carvão ativado	Apresenta uma boa remoção de corantes.	É necessário disposição ou tratamento adequado do resíduo final.
Filtração por membranas	Todos os corantes são removidos.	Produção de lodo concentrado e elevado custo.
Troca iônica	Regeneração da resina.	Não é efetiva para todos os corantes.
Irradiação	O processo de oxidação efetiva ocorre em escala laboratorial.	Requer uma alta concentração de oxigênio dissolvido.
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável.	Alta produção de iodo.
Tratamento químico		
Processo oxidativo avançado com H_2O_2	Processo simples.	O oxidante H_2O_2 precisa ser ativado para a formação radical hidroxila.
H_2O_2 + sais Fe II (reagente de Fenton)	Mistura química adequada.	Há geração de lodo e o processo necessita de pH próximo a 3.
Ozonização	Ozônio utilizado no estado gasoso, e não há formação de lodo.	A molécula de ozônio, quando formada, apresenta tempo de vida cerca de 20 min.
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	Inicia e acelera o rompimento de ligações azo.	Liberação de aminas aromáticas.
Eletroquímica	Sem formação de lodo e sem consumo de substância química.	Alto custo energético.

Fonte: Adaptada SALLEH *et al.* (2011).

O método biológico é muito utilizado para o tratamento de águas industriais devido à facilidade, à simplicidade e ao baixo custo do processo. Segundo Sant'anna (2013) dentre os métodos biológicos, destaca-se o sistema de lodos ativados, o qual consiste na utilização de microrganismos anaeróbicos os quais levam certo período para metabolizar e flocular a

matéria orgânica presente no efluente. Entretanto, a biodegradabilidade dos corantes pelos microorganismos presentes em sistemas biológicos de tratamento é limitada pela natureza recalcitrante desse poluente (FERNANDÉS-DOMENE *et al.*, 2018). Além disso, esse método inclui processo aeróbico, ineficaz para uma enorme variedade de corantes.

Os corantes tratados por métodos físico-químicos, como coagulação/floculação, se baseiam em processos de separação de fases devido à utilização de produtos químicos (LI *et al.*, 2016). O mesmo se observa em relação aos métodos de tratamento físico, por exemplo: precipitação, filtração, sedimentação (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015; WAWRZKIEWICZ *et al.*, 2015). Nesses processos o poluente só muda da fase líquida para a fase sólida, gerando um resíduo que precisa de um tratamento específico e/ou destinação adequada (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015; KAUR *et al.*, 2017).

Entre as técnicas de tratamento, o processo de oxidação química tem o potencial de mineralizar os poluentes ou, ainda, podendo torná-los menos tóxicos ou mais biodegradáveis, devido à sua alta reatividade, conforme conclusões de Brienza *et al.* (2016), Lutterbeck *et al.* (2015) e Pourakbak; Moussavi; Shekoohiyan (2016). De acordo com Kaur *et al.* (2017) e Khan *et al.* (2013), pesquisas têm sido desenvolvidas para esse fim utilizando uma classe especial de técnica de oxidação, definida como processos oxidativos avançados.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) consistem na formação de radicais hidroxila, que são agentes altamente oxidantes (MOREIRA *et al.*, 2017; NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LÓPEZ, 2017). Os radicais hidroxila são capazes de reagir com uma grande variedade de compostos de difícil degradação e de elevada toxicidade, podendo promover a mineralização do composto em: CO₂, H₂O, íons inorgânicos e ácidos minerais (DEWIL *et al.*, 2017; KAUR *et al.*, 2017).

Os radicais hidroxila podem ser oriundos de reações envolvendo oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio e ozônio, além de semicondutores como dióxido de titânio e óxido de zinco, e/ou irradiação ultravioleta. Esses radicais apresentam um potencial de oxidação de 2,8 V inferior apenas ao flúor, que é de 3,03 V, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila (OH•)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,69
Ácido hipocloroso (HClO ₂)	1,58
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,56
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM (2004).

A reação começa pela remoção de átomo de hidrogênio da molécula ou pela adição eletrofílica de radical hidroxila a um átomo referente a compostos orgânicos, a qual ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. Nos corantes, o ataque do radical hidroxila ocorre nos anéis aromáticos e na ligação –N=N– do grupo cromóforo, segundo Stasinakis (2008) e Brillas e Martínez-Huitle (2015).

Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos e em sistemas heterogêneos, conforme apresentado na Tabela 4. Nos processos oxidativos avançados os radicais hidroxila são formados com ou sem radiação ultravioleta.

Tabela 4 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /hν
	O ₃ /OH [•]	H ₂ O ₂ / hν
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / hν
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	O ₃ /H ₂ O ₂ / hν
Heterogêneos	ELETRO-FENTON	TiO ₂ /O ₂ / hν
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hν

Fonte: adaptada de TEIXEIRA; JARDIM (2004).

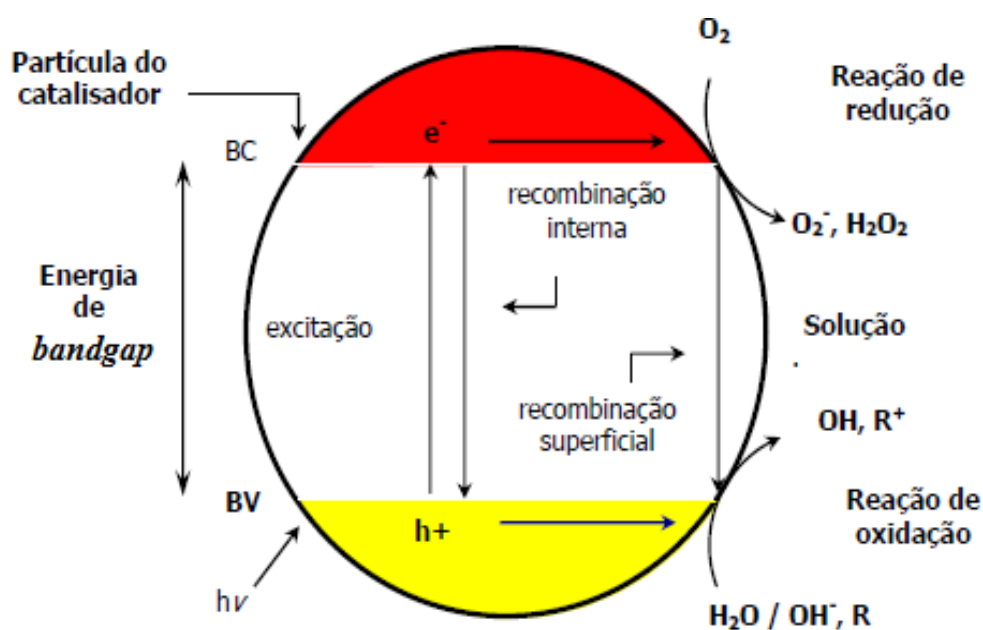
Conforme os POA apresentados na Tabela 4 os sistemas homogêneos apresentam uma única fase. Já em relação aos sistemas heterogêneos, as reações ocorrem em sistema polifásico, geralmente utilizam-se de semicondutores sólidos que aumentam a velocidade de reação, atingindo o equilíbrio químico mais rapidamente de acordo com Teixeira e Jardim (2004).

2.4.1 Fotocatálise heterogênea

O processo de oxidação fotocatalítica heterogênea baseia-se na absorção direta ou indireta de energia radiante, a qual pode ser tanto UV quanto visível. Essa energia é absorvida por um sólido semiconductor para promover a mineralização de grande parte dos poluentes orgânicos, incluindo corantes (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; NYAMUKAMBA *et al.*, 2018).

Nesse processo tem-se um aumento de radicais livres, gerados na superfície de um semiconductor (CHENCHANA *et al.*, 2019; M'BRA *et al.*, 2019), que é caracterizado por uma banda de valência (BV) ocupada e uma banda de condução (BC) vazia, as quais são separadas por uma região chamada *bandgap*. Na Figura 3, está representado um esquema da geração do par elétron-lacuna na superfície do semiconductor.

Figura 3 – Representação da fotoexcitação da superfície do semiconductor.



Fonte: Adaptado TEIXEIRA; JARDIM (2004).

Conforme Figura 3, a técnica de fotocatalise heterogênea utiliza o mecanismo foto-reativo que se inicia quando um semiconductor, absorvem fótons por radiação, em um determinado comprimento de onda, cuja energia é igual ou superior à separação energética existente entre a BV e a BC (PAJOOTAN; RAHIMDOKHT; ARAMI, 2017). Essa energia é então, absorvida pela superfície do semiconductor (SELISHCHEV *et al.*, 2017).

A absorção de um fóton de energia resulta na ativação de um par elétron/lacuna. Essa energia absorvida pelo semicondutor deve ser suficiente para que um elétron, que está situado na BV, passe para a BC, gerando concomitantemente uma lacuna na banda de valência (NGUYEN; FU; JUANG, 2018).

O par elétron/lacuna pode sofrer recombinação interna, que causa uma redução na eficiência do processo fotocatalítico. Na recombinação, o elétron excitado na BC volta para a BV, sem nenhuma reação com outras espécies, dissipando energia (Equação 1) (SINGH *et al.*, 2013).



Na recombinação externa, os elétrons da BC (e_{BC}) são capturados pelo oxigênio, gerando radicais superóxidos, os quais podem migrar para a superfície do catalisador, originando sítios redutores, produzindo, assim, mais radicais hidroxila. No que diz respeito às lacunas (h_{BV}), elas apresentam potenciais elevados e positivos para gerar radicais $\text{OH}^{\bullet}$, a partir da oxidação da molécula de água e dos grupos hidroxila, adsorvidos na superfície do semicondutor (ZANGENEH *et al.*, 2015). Na Tabela 5 estão apresentadas principais reações que ocorrem no processos de formação dos radicais na degradação fotocatalítica utilizando o catalisador TiO_2 (HOFFMANN *et al.*, 1995; TARIQ *et al.*, 2008; ZANGENEH *et al.*, 2015).

Tabela 5- Principais reações envolvidas nos processos de degradação fotocatalítica

Processos	Reações
Fotoativação da partícula de semicondutor.	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} h_{BV}^+ + e_{BC}^-$ (2)
Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida.	$H_2O_{(ads.)} + h_{BV}^+ \rightarrow OH\bullet + H^+$ (3)
Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH• na superfície da partícula do TiO ₂ .	$OH^-_{(superf.)} + h_{BV}^+ \rightarrow OH\bullet$ (4)
Formação de íon radical superóxido.	$O_2 + e_{BC}^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$ (5)
A formação de peróxido de hidrogênio.	$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$ $HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO_2^- + O_2$ $HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$ (6)
Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio.	$H_2O_2 + e_{BC}^- \rightarrow OH\bullet + OH^-$ $H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH\bullet + OH^- + O_2$ (7)
Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxilas.	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH\bullet$ (9)

Fonte: A Autora (2019).

O caminho oxidativo pode ser executado por uma reação direta da lacuna ou mediada por radicais, conforme a Tabela 5. Esse caminho conduz, em muitos casos, à completa mineralização de um substrato orgânico a CO₂ e H₂O. Muitas vezes, o oxigênio dissolvido é transformado em ânion radical superóxido (O₂^{•-}) e pode promover a formação adicional de OH• (ZANGENEH *et al.*, 2015).

Por convenção, aceita-se que a oxidação de corantes em solução ocorre pela ação dos radicais hidroxila, na superfície do semicondutor. Contudo, segundo Genç (2004), a degradação fotocatalítica pode ocorrer a uma distância de aproximadamente 500 mm da superfície do TiO₂.

Algumas características do semicondutor, como área superficial e sítios ativos, favorecem a adsorção dos poluentes, controlando, dessa forma, a taxa de degradação destes. Os semicondutores mais utilizados são óxidos como: TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, ou sulfurosos como CdS e ZnS (CALVANCANTE *et al.*, 2016). Dentre os fotocatalisadores que se destacam, o TiO₂ é o mais utilizado nos estudos e o que apresenta melhores rendimentos (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013; KLAYISRI *et al.*, 2018; MORADI *et al.*, 2016).

Na natureza, o TiO₂ é encontrado, principalmente, nas formas alotrópicas: anatase (tetragonal); rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). Em laboratório, pode ser sintetizado

através de métodos como o solvotérmico (RANGEL-MENDEZ *et al.*, 2018; TOE *et al.*, 2018); o hidrotérmico (CHENCHANA *et al.*, 2019; NATARAJAN *et al.*, 2018); a microemulsão (ZHANG *et al.*, 2017); as sínteses eletroquímicas (HENG *et al.*, 2018); a deposição química de vapor (CVD) (FERNÁNDEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2019) e, também, pelo método sol-gel (SHIN *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2017). O método mais comumente utilizado é o solvotérmico (TiO₂ P25), constituído por 75 % de anatase e 25% rutilo, o qual apresenta uma área superficial em 20 a 50 nm (M'BRA *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2018).

O TiO₂ tem como vantagem o baixo custo; a estabilidade fotoquímica; a relativa insolubilidade; o potencial redox da banda de valência o qual é adequado para catalisar diversas reações e a resistência à corrosão em ampla faixa de pH (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017; YANG *et al.*, 2017). Já a eficiência da fotodegradação é proporcional à quantidade de TiO₂, possivelmente, devido ao aumento da área superficial para adsorção e degradação. Entretanto, a partir de uma determinada concentração, a opacidade da solução impede a penetração da luz, diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico. Desta forma, é importante estudar a quantidade e a forma (suspensão e suportado) do fotocatalisador aplicado no processo de degradação (ZANGENEH *et al.*, 2015).

2.4.2 Fotocatalisador em suspensão

A fotocatalise heterogênea vem sendo estudada para tratamento de efluentes, principalmente, para a degradação de corantes e de outras substâncias orgânicas e inorgânicas (BAHADORI *et al.*, 2018; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018). Alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando fotocatalise heterogênea no tratamento de soluções de corantes alimentícios. Uddin *et al.* (2007) estudaram a degradação do corante eritrosina, em uma concentração de 11×10^{-6} mol.L⁻¹, utilizando TiO₂ como fotocatalisador, na concentração de 0,5 g.L⁻¹, e obtiveram, em 6 horas de tratamento, uma descoloração de 80% ao fazer uso de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Saquib *et al.* (2008) avaliaram a degradação dos corantes verde rápido FCF e azul patente VF, nas concentrações de 0,031 mmol.L⁻¹ e 0,125 mmol.L⁻¹, respectivamente, utilizando TiO₂ como fotocatalisador na concentração de 1,0 g.L⁻¹. Como fonte de energia utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de pressão média. Nesse sistema, houve uma degradação de 87-93% do corante em 80 minutos de irradiação.

Gupta *et al.* (2012) mostraram que o melhor resultado na remoção do corante vermelho bordeaux (amaranto) (10 mg.L⁻¹) foi obtido por meio da combinação do catalisador TiO₂ (160 mg) e o oxidante H₂O₂ (2,4 mg.L⁻¹), com radiação UVC (comprimento de onda

predominante 254 nm). Para os processos UV, UV+H₂O₂, UV+TiO₂ e UV+TiO₂+H₂O₂, os autores obtiveram percentuais de degradação do corante de 17%, 26%, 38% e 64%, respectivamente, em 100 min de exposição à radiação UV.

Sood *et al.* (2015) relataram a síntese do catalisador por pontos quânticos de TiO₂ utilizando o método sol gel. O estudo da degradação do corante índigo carmine (25 mg.L⁻¹) foi realizado durante 60 minutos, sob radiação UVC (365 nm). O melhor resultado apresentou 95% de degradação dos corantes, em meio ácido (pH 3), utilizando 750 mg.L⁻¹ do catalisador.

Ortiz *et al.* (2016) estudaram a degradação do corante índigo carmine (50 mg.L⁻¹) utilizando fotocatalise com TiO₂ (3000 mg.L⁻¹), ozonização (O₃) e sonólise (SN) de forma simples e combinado, com fonte de radiação UVC. Os autores verificaram que o processo TiO₂-UV atingiram 93,3% de remoção de cor durante 60 min, enquanto que os processos de O₃ e SN degradaram 94,4 %, em 32 min, e 39,2% em 240 min do corante, respectivamente. Em relação aos processos combinados, a remoção de cor com TiO₂-UV/SN alcançou 77% em 140 min, enquanto os processos TiO₂-UV/O₃ e O₃/SN alcançaram 96% em 16 min e 100% em 16 min, respectivamente.

Souza *et al.* (2018) estudaram a degradação do corante tartrazina (50 mg.L⁻¹) utilizando o catalisador TiO₂ (500 mg.L⁻¹) com radiação UVC, e obtiveram uma descoloração de 100% durante 120 min de tratamento. Bahadori *et al.*, (2018) observaram a degradação 90% em 180 min do corante tartrazina (40 mg.L⁻¹), utilizando o oxidante H₂O₂ (171 mmol.L⁻¹) e usando uma radiação de vapor de mercúrio.

Nascimento Júnior *et al.* (2018) reportaram estudos da degradação de mistura dos corantes amarelo tartrazina e azul brilhante utilizando H₂O₂ e TiO₂, sob radiação UVC (254 nm). No melhor resultado, o processo UVC/H₂O₂/TiO₂ atingiu 99,21 % de remoção da mistura de corante em 90 min. Nesse processo, foi utilizada uma concentração de 27,6 mmol.L⁻¹ de H₂O₂, 808 mg.L⁻¹ de TiO₂ para tratar 20 mg.L⁻¹ de cada corante.

O TiO₂ pode ser utilizado na forma de pó ou imobilizado em um suporte. O uso do catalisador na forma de pó é muito comum, uma vez que a dispersão, na fase líquida, pode ser por agitação magnética ou mecânica. A aeração da solução também é mantida para prevenir a recombinação da carga elétron/lacuna e favorecer a dispersão dessa solução (NASIKHUDIN *et al.*, 2018). No entanto, faz-se necessário a separação do catalisador após tratamento. Como alternativa, utiliza-se o fotocatalisador suportado, que tem como vantagens facilitar a no final do processo e permitir o melhor manuseio do catalisador (AOUJIT *et al.*, 2018).

2.4.3 Fotocatalisador suportado

O catalisador imobilizado é uma alternativa para evitar perdas dentro do reator, no processo de degradação de compostos orgânicos, além disso, tem como objetivo evitar que os sistemas fiquem opacos, dificultando a penetração da radiação. Desta forma, a utilização de TiO_2 imobilizado na superfície interna de materiais inertes com suportes metálicos, como Ag, Pt e Au (DAI *et al.*, 2017; HSIEH *et al.*, 2017), nanopartículas de prata (ROSTAMI-VARTOONI *et al.*, 2016), politereftalato de etileno (PET) (BARROS *et al.*, 2014), polietersulfona (HIR *et al.*, 2017), vêm sendo estudados.

Sugiyana *et al.* (2014) também realizaram estudos de degradação do corante preto reativo 5 (10 mg.L^{-1}). No processo de degradação utilizando TiO_2 (200 mg.L^{-1}) suportado em placas de vidro, sob radiação UVC (245 nm). Nesse sistema, houve uma degradação de 91% do corante em 120 minutos de exposição à radiação.

Škorić *et al.* (2016) imobilizaram TiO_2 (200 mg) em micropartículas de quitosana para serem utilizados no processo de degradação do corante azul direto 78, sob fonte de radiação UV (300 a 1700 nm) simulando a luz solar. Isto posto, obteve-se 91% de remoção da cor durante 120 min.

Conforme Hir *et al.* (2017), o processo de imobilização do TiO_2 (130 mg) em polietersulfona (PES/ TiO_2) foi preparado com sucesso pelo método de inversão de fases. A maior eficiência do processo fotocatalítico foi de 98% de degradação, em uma solução do corante laranja de metila a 10 mg.L^{-1} , por 540 minutos.

Aoudjit *et al.* (2018) estudaram o uso de nanopartículas de TiO_2 P25 (860 mg) imobilizadas em uma membrana de poli (fluoreto de vinilideno-tri fluoroetileno) (P(VDF-TrFE)) para avaliar a degradação fotocatalítica de diferentes concentrações do corante tartrazina, em um fotorreator solar. Para os sistemas TiO_2 /PVDF-TRFE, após 300 min, obtiveram as seguintes degradações: 77,77; 57,72 e 46,57% para os corantes, nas concentrações de 10, 20 e 30 mg.L^{-1} , respectivamente.

Os trabalhos supracitados relacionam-se com aplicação do catalisador TiO_2 imobilizado, apresentando eficiência no processo de adesão dessa substância e no processo fotocatalítico. A utilização de materiais recicláveis, pós-consumo, como polietileno de tereftalato e alumínio, poderá gerar benefícios ambientais e econômicos, uma vez que esses materiais são fontes abundantes de geração de resíduos sólidos.

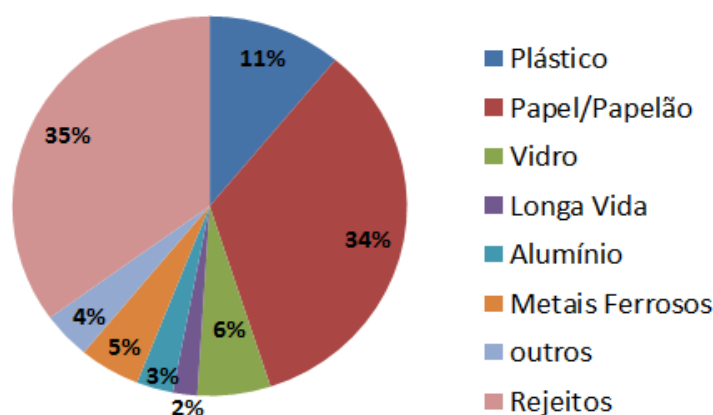
2.4.3.1 Reaproveitamento de resíduo do polietileno de tereftalato e alumínio

O rápido e constante crescimento da população urbana levou a um aumento na geração de resíduos sólidos urbanos (RSU), com impacto socioeconômico e ambiental nocivos à natureza e ao homem (DAS; BHATTACHARYYA, 2015; NGUYEN-TRONG, *et al.* 2017). Devido ao impacto ambiental causado pelo RSU é necessária a utilização de tecnologias apropriadas para os processos de reciclagem, onde estes resíduos são reprocessados para a obtenção de novos produtos e, desta forma, ampliando o ciclo da utilização dos materiais e o aproveitamento energético (SANTI; CORREA, 2018).

Segundo a Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), no ano de 2016, 46,6 % dos resíduos coletados têm, como disposição final, os lixões ou aterros sanitários, os quais não apresentam medidas de gerenciamento necessárias para a proteção do meio ambiente (ABRELPE, 2016). O gerenciamento dos resíduos sólidos, segundo a Lei 12.305/2010, deve priorizar a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem, o tratamento dos resíduos sólidos e a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

Os resíduos sólidos como papéis, plásticos, vidros e metais são, geralmente, reciclados pelas indústrias que as fabricam ou pelas empresas de reciclagens (HENRIQUES *et al.*, 2014). A composição gravimétrica expressa em percentual dos resíduos sólidos está apresentada na Figura 4.

Figura 4- Composição gravimétrica dos resíduos sólidos no Brasil



Fonte: Adaptado de ABRELPE (2016).

A partir da Figura 4 pode-se observar que resíduos sólidos de plástico e de alumínio apresentam 11% e 3%, respectivamente da análise de composição gravimétrica total. De acordo com Leng, Padhan e Sreeram (2018), os materiais plásticos como, por exemplo, o tereftalato de polietileno (PET), são amplamente utilizados na fabricação de garrafas de bebidas, embalagens de alimentos e em outras formas de produtos plásticos. Porém, o descarte inadequado de grande quantidade de resíduos de PET pode causar problemas ambientais.

Com o objetivo de economizar energia e custos, muitos produtores têm como alvo a reciclagem de alumínio como um passo fundamental da produção, devido aos benefícios ambientais e econômicos (GAUSTAD; OLIVETTI; KIRCHAIN, 2012). Segundo a ABRELPE (2016), o Brasil, em 2015, alcançou um índice de 97,9% de reciclagem de latas de alumínio utilizadas para o envase de bebidas. Entretanto, segundo o *International Aluminium Institute* (IAI), a taxa mundial de reciclagem desse material, em 2015, era de aproximadamente 75%, o que significa que a produção das latas gera um excedente do metal não reaproveitado.

Diante do que foi exposto, pode-se observar que os resíduos plásticos, pós-consumo, não são totalmente reciclados podendo causar danos ambientais quando depositados na natureza. Já em relação aos lacres de alumínio a sua utilização como suporte de um catalisador visa mais um processo de reuso. Isso posto, a utilização desses materiais, como suporte fotocatalítico, seria uma alternativa para destinação de tais matérias.

Para melhorar as propriedades do TiO_2 e a sua fotocatalise, pode-se utilizar a dopagem do catalisador (ABELEDOLAMEIRO *et al.*, 2017; CINELLI *et al.*, 2017; PAVA-GÓMEZ *et al.*, 2018). Segundo Daghrir, Drogui e Robert (2013), o processo de fotocatalise, com dopagem, apresenta um potencial tecnológico com materiais ativos e estáveis, tornando possível a degradação de uma variedade de poluentes orgânicos.

2.4.4 Dióxido de titânio dopado com carbono e nitrogênio

Nanoestruturas dopadas com carbono, nitrogênio, ferro, apresentam uma maior fotoatividade, pois ampliam a banda de absorção na região do visível, além de alterar a taxa de transferência de carga interfacial (SAHARUDIM; SREEKANTAN; LAI, 2014; VAIANO *et al.*, 2015).

O fotocatalisador TiO_2 é ativado sob radiação, principalmente em comprimentos de onda menores que 387 nm, por causa do seu alto valor do *bandgap* (3,2 eV), dessa forma,

apresenta uma baixa eficiência na região do visível (GUPTA; TRIPATHI, 2012; LIU *et al.*, 2014; RAJORIYA *et al.*, 2019). Para ampliar a faixa de radiação a ser utilizada, é necessário realizar técnicas que possibilitem estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível.

Essas técnicas incluem a modificação do *bandgap*, criando vacâncias de oxigênio e modificação de estequiometria de oxigênio via materiais orgânicos (PARK *et al.*, 2013; TRUPPI *et al.*, 2017), além da adição de cátions e ânions por *doping* químico ou por métodos físicos de implantação de íons (IVANOV *et al.*, 2016; SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016; WANG *et al.*, 2014) e acoplamento semiconductor (HUANG; TING, 2017). Para essas finalidades, um dos métodos utilizados é a dopagem do TiO_2 .

Na dopagem do TiO_2 pode-se utilizar ânions não metálicos (BARAKAT *et al.*, 2018; MATOS *et al.*, 2010; RAJORIYA *et al.*, 2019); cátions metálicos (MARSCHALL; WANG, 2014; RABHI *et al.*, 2019) e metais nobres (AYATI *et al.*, 2014; PAN; WEN, 2018). A dopagem com elementos não metálicos (PEIGHAMBARDoust *et al.*, 2018) pode trazer vantagens como a diminuição da taxa de recombinação de elétrons (que reduz a geração dos radicais hidroxila) e o aumento da cristalinidade das nanopartículas (MEHRAZ *et al.*, 2019).

A dopagem utilizando elementos não metálicos pode ser feita com carbono, nitrogênio, flúor, boro ou outros elementos que tenham o raio atômico semelhante ao do oxigênio (RAJORIYA *et al.*, 2019). Os dopantes não metálicos influenciam a banda de valência através da interação com orbitais 2p do elemento oxigênio. Os estados localizados ou estados p de dopantes não metálicos geralmente formam os níveis de impurezas e ficam acima da banda de valência, que aumenta a absorção óptica do TiO_2 (LIU *et al.*, 2017b).

A dopagem com esses elementos no TiO_2 forma estados acima da banda de valência, consequentemente diminuindo o *bandgap*. Logo, haverá um aumento da atividade fotocatalítica na região de luz visível, conforme Huang e Ting (2017) e Kalantari *et al.* (2016).

De acordo com Dawson *et al.* (2014) o processo de dopagem para o nitrogênio pode ser intersticial e/ou substitucional, os quais ocorrem quando o nitrogênio ocupa o interstício da molécula de TiO_2 ou quando substitui o oxigênio na rede, respectivamente. Segundo Huang e Ting (2017) e Rajoriya *et al.* (2019), o nitrogênio dopado é considerado mais efetivo por causa da estabilidade química, pequena energia de ionização, formação de centro metaestável e do tamanho atômico quando comparado com o do oxigênio.

Conforme Saharudin; Sreekantan e Lai (2014) e Vaiano *et al.* (2015) a dopagem com carbono, apresenta uma melhora na eficiência de fotoatividade do TiO_2 , que se dá devido ao

número de cargas fotogeradas, pois estas ampliam a banda de absorção na região do visível, além de alterar a taxa de transferência de carga interfacial. O carbono, no processo de dopagem, pode substituir o oxigênio ou o titânio, na estrutura cristalina de TiO_2 , e também pode precipitar na superfície do catalisador (OOYAMA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015). Além disso, apresentam excelentes propriedades de absorção de luz visível e de adsorção de poluentes orgânicos, as quais facilitam a reação de interface da fotocatalise (HE; QUE; HE, 2014).

Segundo Cinelli *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2010) e Gao *et al.* (2013) a utilização de nanomateriais carbonosos podem melhorar a absorção de luz do TiO_2 , em toda a faixa de luz visível, comparada ao TiO_2 puro. Essa absorção aumentada foi atribuída à ligação química (Ti-O-C) entre o TiO_2 e os materiais carbonosos, conforme Lin *et al.* (2011).

Na pesquisa sobre a fotocatalise, desenvolvida por Lee *et al.* (2010), destacam-se os efeitos sinérgicos de materiais formados por TiO_2 e nanoestruturas de carbono. Esses materiais são produzidos com o objetivo de obter novas microestruturas e propriedades de superfície com TiO_2 , em contato com distintas formas de carbono, por exemplo, carvão ativado, que apresenta seus carbonos desordenados (SHARMA; LEE, 2017); carbono grafite (BISWAS *et al.*, 2017); nanotubos de carbono (WONGAREE *et al.*, 2016; NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018), entre outros.

Segundo Kuvarega *et al.* (2018) e Zhou *et al.* (2014), a co-dopagem com diferentes elementos químicos contribui para a melhor atividade fotocatalítica do TiO_2 , pois permite maior eficácia do processo de degradação quando se utiliza luz visível. Dessa forma, o catalisador TiO_2 co-dopado provavelmente terá uma atividade fotocatalítica melhor do que o fotocatalisador dopado, devido ao efeito sinérgico entre os dopantes, de acordo com Devi e Kavitha (2013).

Khani *et al.* (2018) verificaram que o TiO_2/ZnO dopado com cobre apresentou um efeito sinérgico com os íons de cobre diminuindo consideravelmente o *gap* da banda do fotocatalisador sintetizado, quando comparado ao TiO_2/ZnO . Malini e Gnana (2018) afirmam que a utilização do fotocatalisador TiO_2 dopado com carbono, nitrogênio e enxofre (CNS- TiO_2) apresentou maior eficiência no processo de degradação do corante rosa bengala, utilizando luz solar.

Chen *et al.* (2017) reportaram maior atividade fotocatalítica, em luz visível, para a degradação do azul de metileno, para $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{N}$, em relação ao TiO_2/C , TiO_2/N e TiO_2 . Os autores concluíram que esse resultado foi obtido em decorrência da melhoria do efeito

sinérgico, resultante do estreitamento do *bandgap* causado por nitrogênio, substituindo o oxigênio e espécies de carbono de superfície agindo como um fotossensibilizador.

Segundo Leary e Westwood (2011), a rota utilizada para sintetizar os catalisadores de TiO₂ dopados influencia a fotoatividade, pois amplia a banda de absorção na região do visível com melhora significativa na capacidade de absorção de luz visível, e também apresenta baixo custo. De acordo com Ibrahim *et al.* (2017), Natarajan, Bajaj e Tayade (2018), e Rajoriya *et al.* (2019) as técnicas mais utilizadas para sintetizar fotocatalisador TiO₂ dopado são os processos hidrotermal, a precipitação, o ultrassom assistido sol-gel, o solvotérmico e o sol-hidrotérmicos.

Natarajan, Bajaj e Tayade (2018) utilizaram o tratamento hidrotermal para sintetizar nanotubos de titanato puro dopado com carbono. Nesse trabalho, pôde-se observar que os nanotubos dopados apresentaram uma fotoativação maior que os nanotubos não modificados, para a degradação do corante rodamina.

Toe *et al.* (2018) aplicaram o processo solvatérmico para sintetizar mesoporos de TiO₂/NiFe₂O₄ dopado com nitrogênio. Os autores observaram que o fotocatalisador modificado mostrou melhor desempenho, na degradação do azul de metileno (corante catiônico) e do laranja de metila (corante aniônico), sob luz visível ($\lambda > 400$ nm), em comparação com TiO₂ comercial. O mesmo resultado foi observado anteriormente por Matos *et al.* (2010), estudando a degradação do azul de metileno, e Saharudin, Sreekantan e Lai (2014), na degradação de laranja de metila.

Acredita-se que o processo de fotocatalise com dopagem apresenta grande potencial tecnológico com materiais ativos e estáveis tornando possível a degradação de uma variedade de poluentes orgânicos, como corantes (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013). A degradação do corante pode ser observado na cinética reacional em função do tempo segundo Sarkar, Bhattacharjee e Curcio (2015).

2.5 MODELAGEM CINÉTICA

A cinética de degradação de compostos orgânicos utilizando os processos oxidativos avançados, em uma solução aquosa, pode ser representado por modelos de primeira-ordem, pseudo-primeira-ordem ou ordem zero (M'BRA *et al.*, 2019; do NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2018; CHAKMA ; DAS; MOHOLKAR, 2015; SOOD *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018). Este estudo torna-se necessário, pois, a partir dele, é possível observar se a reação

segue o mesmo mecanismo durante todo o tempo estudado ou se existe variação deste. A Equação 13 representa a reação de degradação.



De acordo com Levenspiel (2000), na cinética de ordem zero, a velocidade de reação é uma constante. Logo, se o comportamento da cinética da concentração em função do tempo for linear, o modelo será de ordem zero (Equação 14).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad (14)$$

Assim sendo, r é a taxa de degradação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$); C é a concentração de corante (mg.L^{-1}); k é a constante cinética de velocidade ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$); e t é o tempo (min).

As reações fotocatalíticas de degradação de contaminantes orgânicos, como corantes, são bem representadas pelo modelo cinético de primeira ordem, proposto por Langmuir-Hinshelwood para catálise heterogênea, conforme Aoudjit *et al.* (2018), Alalm Alalm, Tawfik e Ookawara (2016) e Shaban *et al.*, (2013). Esse modelo relaciona a taxa de degradação (r) e a concentração do substrato em meio diluído, no tempo de reação t (C), conforme expresso na Equação 15.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k * k_{ads} * C}{1 + k_{ads}C} \quad (15)$$

Nesse modelo, k é a constante de reação; k_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção; e C é a concentração inicial de corante (mg.L^{-1}).

No processo de fotocatalise, para reagentes suficientemente diluídos, a Equação 15 pode ser simplificada para uma cinética de pseudo-primeira-ordem, como mostra a equação 16 (HIR *et al.*, 2017; CHEKIR *et al.*, 2016; GUPTA *et al.*, 2012). Segundo Levenspiel (2000), em uma reação de pseudo-primeira-ordem a velocidade é proporcional à concentração de reagente. A taxa de degradação do corante, para a reação de pseudo-primeira-ordem é dada pela Equação 16.

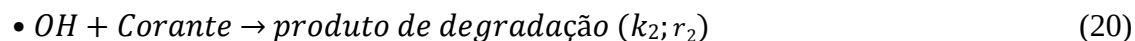
$$= -\frac{dC}{dt} = k * k_{ads} * C = k' * C \quad (16)$$

Integrando a Equação 16 obtém-se a Equação 17:

$$-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = k' * t \quad (17)$$

sendo, C_0 a concentração inicial de corante (mg.L^{-1}); C a concentração de corantes no tempo t (mg.L^{-1}) e $k' = (k * k_{ads})$ a constante cinética de velocidade aparente (min^{-1}).

Nascimento Júnior *et al.* (2018) propôs em seu trabalho um modelo matemático que descrever o comportamento cinético da degradação da mistura dos corantes amarelo tartrazina e azul brilhante (20 mg.L^{-1} de cada corante) utilizando a combinação do oxidante H_2O_2 e o catalisador TiO_2 . De acordo com as condições experimentais utilizadas para os sistemas UV/ H_2O_2 / TiO_2 , foram descritas as reações fotoquímicas e as fotocatalíticas do POA e suas constantes de velocidades (k_0 , k_1 , k_2 e k_3), conforme pode ser observado nas Equações de 18 a 21.



A partir das reações fotoquímicas e fotocatalíticas, foram descritas a taxa de degradação dos corantes (Equação 22 e 23).

$$\frac{dC}{dt} = -r_2 - r_3 \quad (22)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 [\bullet \text{OH}][\text{corantes}] - k_3 [\text{corantes}] \quad (23)$$

A concentração do TiO_2 não é considerada, devido ao seu estado sólido. Dessa forma, o resultado pode ser expresso em termos da concentração de $\text{OH} \bullet$ ($[\text{OH} \bullet]$), Equação 24.

$$\frac{d[\text{OH} \bullet]}{dt} = -k_1 [\text{OH} \bullet][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (24)$$

Reorganizando a Equação 24, obtém-se a Equação 25:

$$\frac{d[\text{OH} \bullet]}{dt} + k_1 [\text{OH} \bullet][\text{H}_2\text{O}_2] = -k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (25)$$

Considerando a concentração de H_2O_2 em excesso, ao longo do tempo, os coeficientes da Equação 25 são tidos como constantes. O desenvolvimento da sua resolução está nas Equações de 26 a 32.

$$\frac{dy}{dt} + p(x)y = q(x) \quad (26)$$

$$y(x) = e^{-\int p(x)dx} \left(\int q(x)e^{\int p(x)dx} dx + C \right) \quad (27)$$

$$p(x) = k_1[H_2O_2] \quad (28)$$

$$q(x) = -k_0[H_2O_2] \quad (30)$$

$$y(x) = e^{-\int k_1[H_2O_2]dx} \left(\int (-k_0[H_2O_2])e^{k_1[OH\bullet][H_2O_2]} d[OH\bullet] + C \right) \quad (31)$$

$$y(x) = e^{-k_1[OH\bullet][H_2O_2]} \left(-\frac{k_0[H_2O_2]}{k_1[H_2O_2]} e^{k_1[OH\bullet][H_2O_2]} + C \right) \quad (32)$$

Reorganizando o resultado obtido na integração da Equação 32 obtém-se a Equação 33.

$$[OH\bullet] = e^{k_1[OH\bullet][H_2O_2]} \left(-\frac{k_0}{k_1} e^{k_1[OH\bullet][H_2O_2]} + C \right) \quad (33)$$

Sendo C_0 a concentração inicial de $OH\bullet$ igual a zero, a Equação 33 terá como resultado a Equação 34.

$$[OH\bullet] = \left(-\frac{k_0}{k_1} \right) \quad (34)$$

Substituindo a Equação 34 na Equação 23, tem-se a Equação 35.

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 \left(-\frac{k_0}{k_1} \right) [Corante] - k_3 [Corante] \quad (35)$$

Agrupando os termos da Equação 35, a degradação de corantes por POA pode ser expressa de acordo com a Equação 36:

$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{k_2 k_0}{k_1} - k_3 \right) [Corante] \quad (36)$$

As constantes de equilíbrio descritas na Equação 36 podem ser simplificadas pela constante de taxa global k (min^{-1}) conforme a Equação 37.

$$\left(\frac{k_2 k_0}{k_1} = k_3\right) = k \quad (37)$$

Substituindo a Equação 37 na 36, obtém-se a Equação 38.

$$-\frac{dC}{dt} = k[Corante] \quad (38)$$

Diante do que foi exposto, é importante realizar o estudo cinético para avaliar a evolução da degradação do corante e determinar os parâmetros de velocidade do processo de degradação do contaminante em questão. Entretanto, a cinética das reações de oxidação de contaminantes orgânicos pode resultar na formação de compostos intermediários tóxicos. Desta forma, os processos oxidativos avançados devem ser cuidadosamente monitorados, e testes de toxicidade devem ser usados para avaliar se a degradação ocorreu de forma eficiente (HUANG *et al.*, 2017; LEITE *et al.*, 2016).

2.6 TESTE DE TOXICIDADE

O perigo dos poluentes no meio ambiente não depende somente da sua concentração, mas também dos seus metabólitos ou intermediários de degradação, os quais, em alguns casos, podem ser mais nocivos que os compostos parentais (BRIENZA *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; KRIBÉCHE *et al.*, 2016). Para caracterizar a toxicidade do efluente após tratamento os parâmetros físico-químicos geralmente são insuficientes (KLAUCK *et al.*, 2015). De acordo com Manenti *et al.* (2015) e Paula *et al.* (2018), a combinação de informação desses parâmetros com o bioensaio fornece uma melhor abordagem em relação ao potencial tóxico. Por esses motivos, testes de toxicidade devem ser realizados antes e após o tratamento de efluente.

Segundo Zhang *et al.* (2016), os testes de toxicidade são baseados nos efeitos colaterais, causados pela presença de substâncias nocivas ao desenvolvimento de organismos vivos, bem como na ocorrência de distúrbios, no metabolismo bioquímico e fisiológico, em diferentes níveis. Esses testes são classificados de acordo com o tempo de exposição (agudo ou crônico), a resposta do efeito (letal ou sub-letal), e o modo do efeito (morte, crescimento ou reprodução) (MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2017).

Diversas espécies de organismos têm sido utilizado em testes de toxicidade como, protozoários, invertebrados e peixes (MA *et al.*, 2018, ALMEIDA; CORSO, 2014); moluscos

e crustáceos (LUMBAQUE *et al.*, 2016; PAULA *et al.*, 2018; LIBRALATO *et al.*, 2016); microrganismos (XU *et al.*, 2018; ZAIDAN *et al.*, 2017; VELOUTSOU; BIZANI; FYTIANOS, 2014); algas e plantas (PAULA *et al.*, 2018; RAWAT *et al.*, 2018) e sementes (SANTOS *et al.*, 2018; NASCIMENTOS JÚNIOR *et al.*, 2018; LUMBAQUE *et al.*, 2018; PAULA *et al.*, 2018). Segundo Priac *et al.* (2017), estudos de bioensaios utilizando vegetais como indicadores vêm aumentando nos últimos anos. Esses bioensaios são chamados de testes de fitotoxicidade.

A fitotoxicidade é o estudo do potencial de inibição da germinação de sementes e do crescimento das plantas cujas substâncias químicas podem interferir no seu desenvolvimento (PAULA *et al.*, 2018; SHEN *et al.*, 2016). A principal causa dessa inibição é a capacidade dos poluentes químicos induzirem a produção intracelular de espécies reativas de oxigênio, as quais resultam na deterioração das células vegetais em diferentes graus (PARLAK, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Em excesso, essas substâncias são absorvidas em altas taxas pelas plantas, alcançando elevadas concentrações sendo evidenciadas em modificações morfológicas e fisiológicas no desenvolvimento do vegetal (AZZI *et al.*, 2017).

Conforme Priac *et al.* (2017), geralmente são utilizados como indicadores de toxicidade as espécies como *Lactuca sativa* L.(alface); *Raphanus* spp (rabanete); *Trifolium pratense* L. (trevo vermelho); *Cucumis sativus* (pepino) e *Triticum aestivum* (trigo). Dentre os bioensaios citados, sementes de alface são as mais utilizadas de acordo com Paula *et al.* (2018); Zortéa *et al.* (2016); Silva; Franco; Jordão (2016).

A utilização da *Lactuca sativa* L. em ensaios de toxicidade de efluentes industriais e domésticos é padronizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), de acordo com Welter *et al.* (2018). Segundo Charles *et al.* (2011), os ensaios de germinação com esse vegetal apresentam informações sobre os efeitos, mesmo com contaminantes em baixas concentrações, constituindo-se em um diferencial em relação aos métodos tradicionais empregados. Os parâmetros normalmente estudados, na investigação toxicológica, são a taxa de germinação; o alongamento das raízes; o ganho de biomassa e os aspectos bioquímicos (RODRIGUES *et al.*, 2013).

Além disso, o método é simples e reprodutível, apresenta custos mínimos de manutenção; requer um volume de amostras pequeno e as sementes podem ser facilmente adquiridas (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017). As sementes de alface têm sido utilizadas para o teste de toxidade em efluentes, tratados por processos oxidativos avançados, contendo compostos, como: corantes (NASCIMENTOS JÚNIOR *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2018;

LUMBAQUE *et al.*, 2017), cosméticos (PAULA *et al.*, 2018), fármacos (REDE *et al.*, 2016), chorume (WELTER *et al.*, 2018).

Santos *et al.* (2018), estudaram a remoção da mistura de corantes azul brilhante e eritrosina (30 mg.L^{-1} de cada corante) utilizando processo UVC/ H_2O_2 / TiO_2 com TiO_2 imobilizado em poliestireno. Foi observada uma redução de 56% para 41% da inibição relativa do crescimento de radículas de alface, com 0,43 cm de variação em relação à amostra de corante sem tratamento. Como resultado, constataram a eficiência no processo de degradação da mistura de corante.

Nascimento Júnior *et al.* (2018) analisaram a toxicidade da mistura de corante amarelo tratazina e azul brilhante (20 mg.L^{-1} de cada corante) utilizando solar/ H_2O_2 / TiO_2 frente ao crescimento da semente de alface. Neste trabalho, a concentração de inibição para 50% do crescimento de radícula no teste (IC_{50}) foi de $7,862 \text{ mg.L}^{-1}$ e $17,546 \text{ mg.L}^{-1}$ para as amostras antes e após o tratamento, respectivamente. O aumento do IC_{50} indica que a solução tratada apresenta uma toxicidade aguda menor que a solução inicial dos corantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse trabalho foi realizado em duas etapas, sendo a primeira etapa realizada na área de biomateriais da unidade de desenvolvimento tecnológico da University of Concepcion, Chile e a segunda no Laboratório de Processos Químicos, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Na primeira etapa foram sintetizando catalisadores de dióxidos de titânio (TiO_2) dopado com carbono (C) e nitrogênio (N) pelo método solvothermal. Os catalisadores sintetizados (C/N/TiO_2 , $\text{C/N/TiO}_2\text{-350-O}_2$, e $\text{C/N/TiO}_2\text{-800-N}_2$) foram comparados com TiO_2 P25 (Degussa) e utilizados na degradação dos corantes (20 mg.L^{-1}) separadamente. Na segunda etapa, o TiO_2 P25 foi suportado em politereftalato de etileno (PET) e em uma malha de alumínio construída com lacres de lata de refrigerante pós-consumo que foram utilizados no processo de fotocatalise para degradação da mistura de corantes vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina (35 mg.L^{-1} de cada corante). A malha de alumínio passou por três processos de tratamento (acidificação (ac); calcinação (cal) e ac+cal) antes da impregnação do TiO_2 , a fim de avaliar o melhor processo.

Os reagentes utilizados no processo de degradação e nos métodos de análise foram de grau analítico. Foram utilizados os corantes alimentícios comerciais, vermelho *bordeaux* (CI 42090) e amarelo tartrazina (CI 45430), cedidos pela empresa F. Trajano Ltda-ME. As soluções aquosas dos corantes foram preparadas utilizando-se água destilada. Estas soluções foram quantificadas antes e após a degradação por meio de equipamento de espectrofotometria UV-Visível, marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S.

3.1 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Soluções de mistura dos corantes vermelho *bordeaux* (VB) e amarelo tartrazina (AT) com concentração de 35 mg.L^{-1} de cada corante, foram submetidos a uma varredura em um espectrofotômetro de UV-Visível. Essa varredura foi realizada para a obtenção de um espectro de absorbância na faixa de 190-800 nm, para identificação dos picos de máxima absorção de cada corante.

As curvas analíticas foram construídas com concentrações de 0,2; 0,5; 2; 10; 20; 30; 35 e 40 mg L^{-1} em cada comprimento de onda (λ) característico de cada corante. Na Tabela 6 estão apresentados os valores do limite de detecção (LD), de quantificação (LQ), coeficiente

de variância (CV) e coeficiente de correlação linear (r), calculado conforme INMETRO (2016).

Tabela 6 - Parâmetros das curvas analíticas para quantificação dos corantes vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina

Parâmetros	Vermelho <i>bordeaux</i>	Amarelo tartrazina
LQ (mg.L ⁻¹)	0,28	0,16
LD (mg.L ⁻¹)	0,06	0,04
CV (%)	0,57	0,33
r	0,9999	0,9999
Equação	$y = 0,0309 x + 0,0003$	$y = 0,0426 x + 0,0018$

Fonte: A Autora (2019).

Como pode ser verificado na Tabela 6, os coeficientes de correlação linear (r), foram superiores a 0,90 estando conforme ao preconizado pela norma do INMETRO (2003). Já em relação ao resultado obtido para o CV (%) pode-se afirmar que o método utilizado é capaz de detectar e quantificar os corantes estudados, pois quanto menor o valor obtido mais precisa é a série de medida, conforme Harris (2005). As leituras das amostras foram realizadas antes e após os ensaios nos comprimentos de onda de máxima absorbância de 427 e 521 nm para o amarelo tartrazina e vermelho *bordeaux*, respectivamente, de acordo com as curvas analíticas que relacionam a concentração da solução aquosa de corantes com a sua absorbância.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção será descrita procedimento da síntese de TiO₂ dopado com carbono e nitrogênio e o método para suportar o TiO₂ em politereftalato de etileno e em alumínio .

3.2.1 Síntese de TiO₂ dopado com carbono e nitrogênio

O catalisador híbrido precursor (C/N/TiO₂) foi sintetizado pelo método solvatérmico, de acordo com o procedimento descrito por Matos *et al.* (2010). A solução precursora foi constituída por 0,06 g de ureia (99 %, Winkler) e 603 µL de isopropóxido de titânio (IV) (97%, Sigma-Aldrich) que foram dissolvidos em 9 mL de etilenoglicol (99,5%, Emsure). Em seguida, a solução resultante foi transferida para um frasco de teflon e colocada em autoclave de inox. A autoclave após vedação foi colocada em uma estufa (marca MEMMERT, modelo UM 110) para que o tratamento solvotérmico ocorresse em temperatura de 180°C por 16 horas. Após a reação, a autoclave foi resfriada à temperatura de 25°C. O sólido branco,

resultante, foi separado da solução por filtração a vácuo utilizando filtro de membrana PES (diâmetro de 47 mm) e lavado com etanol (99,99%, Fermont). O material preparado foi seco em uma estufa a 100°C por 2 horas.

A partir do C/N/TiO₂ foram obtidos dois catalisadores, um calcinado e outro pirolisado utilizando uma mufla (marca BARNSTEAD/ THERMOLYNE, modelo FD1530M) e um forno tubular (marca NABERTHERM, modelo R 50/250/13), respectivamente.

Para obter o catalisador calcinado, o C/N/TiO₂ foi colocado em mufla com uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ até 350°C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas, esse catalisador passou a ser chamado de C/N/TiO₂-350-O₂. Já em relação ao composto C/N/TiO₂-800-N₂, esse foi obtido por pirólise com uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ até 800°C, por 2 horas, com um fluxo de N₂ de 100 mL.min⁻¹. Esses sólidos dopados com carbono e nitrogênio foram comparados a caracterização, cinética de adsorção e fotocatalise com o fotocatalisador padrão TiO₂ (P25 Evonik degussa) comercialmente disponível.

3.2.2 Método para suportar o TiO₂ em politereftalato de etileno

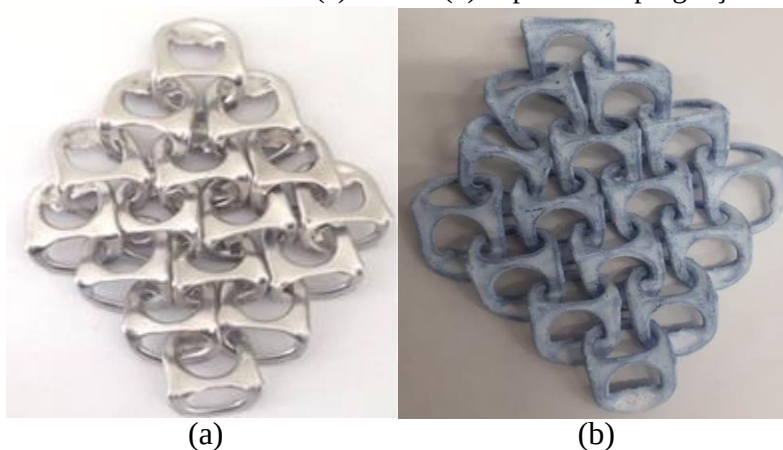
Os filmes de politereftalato de etileno (PET) foram obtidos a partir de recortes de garrafas de água mineral transparente adquirido no comércio local, pós-consumo. O suporte de PET foi confeccionado com a dimensão de 5,0 cm de altura x 6,5 cm de diâmetro. Os suporte de PET foram cuidadosamente lavados com água e detergente neutro, e enxaguados com água destilada. O fotocatalisador foi imobilizado sobre as superfícies do PET, de acordo com o procedimento adaptado de Barros *et al.* (2014).

A suspensão aquosa de TiO₂ (2% m/v) foi acidificada até pH 2,5, com ácido perclórico p.a. (70 %, Química Moderna) e homogeneizada com um agitador magnético (marca FSATOM, modelo 751). Em seguida, foi utilizado banho de ultrassom (UNIQUE, USC-1850A) com 25 kHz de frequência, durante 30 min, para proporcionar uma melhor separação de partículas em suspensão de TiO₂. Em sequência, foi realizado o procedimento de imobilização, quando os filmes de PET foram submersos na suspensão de TiO₂, durante 10 segundos. Posteriormente, foi realizada a secagem dos filmes de PET, na estufa incubadora (QUIMIS Q315M25), durante 1 h, à temperatura de 30°C. O procedimento de impregnação foi repetido de modo a se atingir a massa requerida de TiO₂, na superfície da placa estudada conforme cada experimento.

3.2.3 Método para suportar o TiO_2 em malha de alumínio

Os lacres de alumínio foram obtidos de latas de bebidas adquiridas no comércio local, pós-consumo. Os lacres foram cuidadosamente lavados com água e detergente neutro, e enxaguados com água destilada. Após o processo de limpeza dos lacres de alumínio, foram confeccionados suportes na forma de malhas, contendo 12 anéis, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5 - Malhas de lacres de alumínio (a) antes e (b) depois da impregnação com TiO_2 (100 mg).



Fonte: A Autora (2019).

As malhas da Figura 5(a) passaram por três processos de tratamentos para preparar a superfície do alumínio para o processo de impregnação do catalisador TiO_2 (Figura 5(b)), visando avaliar qual forneceria melhor aderência do catalisador. Os processos foram: acidificação (ac) com o ácido clorídrico p.a. (37%, Química Moderna) por 20 segundos; calcinação (cal) com uma taxa de aquecimento de $8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 490°C em mufla (Linn Elektro Therm modelo UM 110) permanecendo nessa temperatura por 26 horas; e a combinação acidificação + calcinação (ac+cal), nesta ordem.

O procedimento utilizado para impregnar o catalisador TiO_2 seguiu a metodologia adaptada de Barros *et al.* (2014), descrita no item 3.2.2. Após obter a massa desejada de catalisador na malha de alumínio, esta foi calcinada a 490°C por 4 horas, para melhor adesão.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores, antes e após adição de dopantes, em suspensão, antes e após serem suportados em PET e malha de alumínio, foram caracterizados quanto às suas propriedades

morfológicas e estruturais. Essas análises foram realizadas nos Departamentos de Física e de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Para análise da morfologia da superfície das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (marca SHIMADZU, modelo SS-550), para a obtenção das imagens. As amostras foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono, metalizadas com ouro por evaporação de alto vácuo, sendo em seguida submetidas à análise. As imagens foram obtidas com magnificação de 7000 vezes.

3.3.2 Difratometria de raios X

As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X (marca SHIMADZU, modelo XRD-6000), com radiação $K\alpha$ do Cu, potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2θ entre 20° e 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2°s^{-1} . Os picos característicos dos materiais foram confrontados com as cartas cristalográficas 21-1272 e 21-1276 (*International Centre for Diffraction Data*).

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A análise da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar a presença de TiO_2 , nos suportes estudados, e avaliar as eventuais modificações, após a exposição ao processo fotocatalítico do melhor suporte avaliado. As leituras foram realizadas, no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} , usando um espectrômetro (Bruker tensor 27) com detector DLaTGS e uma sonda ATR (refletância total atenuada). Os espectros foram apresentados em uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e 128 varreduras em média, numa temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

3.4 AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Para o TiO_2 dopado com nitrogênio e carbono a degradação foi realizada para cada solução de corantes, com radiação solar artificial (*sunlight*). Já para TiO_2 suportado em PET e

malha de alumínio foram realizados estudos de degradação da mistura dos corantes AT e VB, com radiação UVC e solar natural.

3.4.1 Avaliação dos processos adsorptivo e oxidativo avançados utilizando TiO₂ dopado com nitrogênio e carbono com radiação solar artificial (*sunlight*)

Foram preparadas soluções aquosas na concentração de 20 mg.L⁻¹ de cada um dos corantes (vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina). Os sistemas utilizados para o tratamento foram fotólise, *sunlight*/TiO₂P25, *sunlight*/C/N/TiO₂, *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂ e *sunlight*/C/N/TiO₂-800-N₂, em batelada.

Os experimentos foram realizados utilizando-se células de vidro Pyrex, cilíndricas (5,5 cm de altura, 6,0 cm de diâmetro), com 250 mL de capacidade, sob agitação constante de 600 rpm, para cada processo supracitado. Os volumes de 125 mL da solução aquosa de corante foram transferidos para células de vidro e, em seguida, foram adicionados 62,5 mg de catalisador, em suspensão conforme Matos *et al.* (2010). Foram avaliados os processos adsorptivo e fotocatalítico de cada catalisador.

Inicialmente foi realizado ensaio adsorptivo, no tempo de 60 min. Foram coletadas 2 mL das amostras nos tempos de 5; 10; 15; 20; 30; 45 e 60 min de acordo com o recomendado por Matos *et al.* (2016). As amostras nos tempos de 5, 15, 30 e 60 min e foram retiradas de uma célula e os demais tempos de outra célula. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento fotocatalítico, no intervalo de tempo de 1 a 360 minutos conforme Silva (2016). As amostras foram expostas à radiação utilizando um simulador solar *light* (XPS-330), com uma lâmpada de xênonio (Xe) que emite o espectro solar (fluxo de fótons de cerca de 3,2 fótons.m⁻².s⁻¹), com intensidade de radiação total de 250 W.m⁻². Todas as amostras foram coletadas, filtradas em membrana de acetato de celulose de 45 µm e submetidas à análise por espectrofotômetro UV-Visível. O procedimento de retirada de amostras seguiu o critério do estudo de adsorção. Antes de utilizar os filtros foi realizado um processo de saturação da membrana com a solução estoque de cada corante.

3.4.2 Avaliação da fotocatalise heterogênea utilizando PET e malha de alumínio com radiação ultravioleta

A concentração da solução de cada corante foi determinada em relação a média dos dados obtidos do trabalho de Jodat e Jodat (2014) e Santos *et al.* (2015) que estudaram a degradação do AT, e utilizaram uma concentração do corante de 20 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹, respectivamente. Sendo assim, foi utilizado neste trabalho a concentração de 35 mg.L⁻¹ de cada corante. A solução de trabalho (70 mg.L⁻¹) foi obtida a partir de diluições de uma solução estoque de 1400 mg.L⁻¹, que continha 700 mg.L⁻¹ de cada corante. Os corantes foram pesados e dissolvidos separadamente sendo as soluções transferidas para o mesmo balão de 1 L, tendo seu volume aferido com água destilada. Esta solução foi armazenada sob refrigeração na ausência de luz.

Foram realizados experimentos preliminares de degradação para a mistura dos corantes VB e AT em reator, em batelada, visando a seleção do processo oxidativo avançado que apresentasse maior eficiência de degradação. Na Figura 6(a) está apresentado o reator que consiste de uma câmara de 68 x 14 x 26 cm de dimensões internas, revestida internamente por material metálico refletivo e contendo uma lâmpada UVC (marca Tovalight, 20 W) no teto. Foi medido a intensidade de radiação de 8,3 W.m⁻² que foi aferido com medidor de radiação MRUR-203, da Instrutherm Ltda. Já os experimentos com radiação solar natural (Figura 6(b)) foram realizados em Recife-PE (8°04'03'' S; 34°55'00''W) das 9:00 às 15:00, na faixa de radiação do visível de 14,3 a 16,5 W.m⁻². Também foram realizados sistemas sem exposição à radiação. O reator

Figura 6 – Representação do sistema de tratamento. (a) Reator fotocatalítico de bancada e (b) Design do sistema com catalisador imobilizado.



Fonte: A Autora (2019).

Os experimentos foram realizados utilizando células de vidro Pyrex cilíndricas (5,5 cm de altura e 9,0 cm de diâmetro), com capacidade volumétrica de 400 mL, no sistema e processos supracitados. O volume utilizado para o tratamento foi de 300 mL da solução aquosa de mistura de corantes para cada célula de vidro. Conforme cada sistema, foram adicionados H₂O₂ e TiO₂ em suspensão (TiO₂) ou TiO₂ suportado (TiO_{2Sup}) em PET ou malha de alumínio.

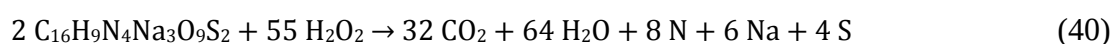
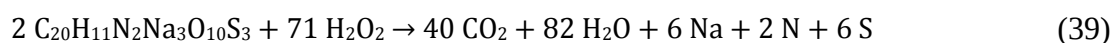
Os sistemas utilizados nos processos de degradação da mistura dos corantes vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7- Sistemas utilizados no processo de degradação da mistura dos corantes nos experimentos preliminares.

Sem radiação	Radiação UVC	Radiação solar natural
TiO₂ suspensão		
• H₂O₂ • TiO₂ • H₂O₂/TiO₂	• UVC • UVC/H₂O₂ • UVC/TiO₂ • UVC/H₂O₂/TiO₂	• Solar • Solar/ H₂O₂ • Solar/TiO₂ • Solar/H₂O₂/TiO₂
TiO₂ suportado no PET		
• TiO_{2Sup} • H₂O₂/TiO_{2Sup}	• UVC/TiO_{2Sup} • UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup}	• Solar /TiO_{2Sup} • Solar/H₂O₂/TiO_{2Sup}
TiO₂ suportado em malha de alumínio		
• H₂O₂/TiO_{2Sup.ac} • H₂O₂/TiO_{2Sup.cal} • H₂O₂/TiO_{2Sup.ac+cal}	• UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup.ac} • UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup.cal} • UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup.ac+cal}	• Solar/H₂O₂/TiO_{2Sup.ac} • Solar/H₂O₂/TiO_{2Sup.cal} • Solar/H₂O₂/TiO_{2Sup.ac+cal}

Fonte: A Autora (2019).

A quantidade de H₂O₂ adicionada aos sistemas foi definida de acordo com o balanço estequiométrico da mistura de corantes vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina (Equações 39 e 40), sendo sua concentração igual a 5,79 mmol.L⁻¹. A padronização da solução de H₂O₂ (50 % v/v, Coremal/ Pochtega) foi realizada com KMnO₄ (1mol.L⁻¹) (99%, química moderna) em meio acidificado com H₂SO₄ (10%), marca química moderna com 98% de pureza.



Para os sistemas contendo TiO_2 foram utilizados 100 mg do fotocatalisador para 300 mL de solução, ou seja, concentração de 333 mg.L^{-1} , visando evitar a turbidez da solução no sistema com o TiO_2 em suspensão conforme Santos *et al.* (2018) e Zangeneh *et al.* (2015). Para os experimentos com TiO_2 foi necessário esperar 60 minutos sem radiação, sob agitação 1000 de rpm, para estabilizar o processo adsorptivo antes do início da retirada das alíquotas de acordo Hadnadjev-kostic *et al.* (2017). Para eliminar a possibilidade de interferência nas análises, esperou-se decantar, e a amostra foi coletada do sobrenadante. Esses ensaios foram realizados em duplicata.

Durante a realização dos experimentos, foram coletados 2 mL da solução. Quantificou-se as amostras das soluções para acompanhamento do processo de degradação, nos tempos de 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 300 e 360 minutos (SILVA, 2016), utilizando-se o espectrofotômetro UV-Visível.

3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OS SISTEMAS COM TiO_2 SUPORTADO EM MATERIAL DE POLITEREFTALATO DE ETILENO E MALHA DE ALUMÍNIO

Após a seleção dos processos que apresentaram maior eficiência frente à degradação da solução da mistura dos corantes AT e VB no teste preliminar foram identificadas as variáveis de maior influência para cada processo. As condições operacionais foram definidas utilizando um planejamento fatorial 2^k para o sistema com radiação UVC e solar natural. De acordo com cada processo, foi escolhido o tipo de planejamento fatorial que determinou a influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo.

3.5.1 Planejamento fatorial para TiO_2 suportado em politereftalato de etileno

As condições operacionais foram definidas utilizando um planejamento fatorial 2^2 (PF 2^2) para radiação solar natural e um planejamento fatorial 2^3 (PF 2^3) para o sistema utilizando radiação UVC conforme descrito nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Os ensaios foram realizados em duplicata para permitir o teste de falta de ajuste do modelo empírico.

Tabela 8 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o sistema selecionado no teste preliminar com radiação solar natural.

Ensaio	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)
1	166,5 (-1)	3,86 (-1)
2	499,5 (+1)	3,86 (-1)
3	166,5 (-1)	117 (+1)
4	499,5 (+1)	117 (+1)
5	166,5 (-1)	3,86 (-1)
6	499,5 (+1)	3,86 (-1)
7	166,5 (-1)	117 (+1)
8	499,5 (+1)	117 (+1)

Fonte: A Autora (2019).

Tabela 9 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 para o sistema selecionado no teste preliminar com radiação UVC.

Ensaio	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	Potência (W.m ⁻²)
1	166,5 (-1)	3,86 (-1)	20 (-1)
2	499,5 (+1)	3,86 (-1)	20 (-1)
3	166,5 (-1)	5,79 (+1)	20 (-1)
4	499,5 (+1)	5,79 (+1)	20 (-1)
5	166,5 (-1)	3,86 (-1)	40 (+1)
6	499,5 (+1)	3,86 (-1)	40 (+1)
7	166,5 (-1)	5,79 (+1)	40 (+1)
8	499,5 (+1)	5,79 (+1)	40 (+1)
9	166,5 (-1)	3,86 (-1)	20 (-1)
10	499,5 (+1)	3,86 (-1)	20 (-1)
11	166,5 (-1)	5,79 (+1)	20 (-1)
12	499,5 (+1)	5,79 (+1)	20 (-1)
13	166,5 (-1)	3,86 (-1)	40 (+1)
14	499,5 (+1)	3,86 (-1)	40 (+1)
15	166,5 (-1)	5,79 (+1)	40 (+1)
16	499,5 (+1)	5,79 (+1)	40 (+1)

Fonte: A Autora (2019).

Os ensaios foram realizados de forma aleatória e a resposta obtida no processo foi o percentual de degradação dos corantes após 120 min, uma vez que no teste preliminar foram constatadas degradações próximas a 100% em 240 min, impossibilitando a visualização dos efeitos. A partir dos dados obtidos, foram estimados os efeitos dos fatores e as interações entre eles, segundo Barros Neto, Scarmínio e Roy (2007) utilizando o programa *Statística* 6.0.

3.5.2 Planejamento fatorial para TiO₂ suportado em malha de alumínio

O PF 2³ foi realizado para os sistemas com radiação solar e UVC selecionados no estudo preliminar. Os parâmetros estudados foram as concentrações de TiO₂ e de H₂O₂ e o tempo, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Matriz do planejamento fatorial 2³ para o sistema selecionado no teste preliminar com radiação UVC e solar.

Ensaio	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	Tempo (min)
1	333 (-1)	1,90 (-1)	60 (-1)
2	333 (-1)	5,79 (+1)	60 (-1)
3	1333 (+1)	1,90 (-1)	60 (-1)
4	1333 (+1)	5,79 (+1)	60 (-1)
5	333 (-1)	1,90 (-1)	120 (+1)
6	333 (-1)	5,79 (+1)	120 (+1)
7	1333 (+1)	1,90 (-1)	120 (+1)
8	1333 (+1)	5,79 (+1)	120 (+1)
9	833 (0)	3,86 (0)	90 (0)
10	833 (0)	3,86 (0)	90 (0)
11	833 (0)	3,86 (0)	90 (0)

Fonte: A Autora (2019).

Os ensaios e os cálculos dos efeitos foram realizados conforme descrito no item 3.5.1.

3.6 CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO

A partir dos resultados dos planejamentos fatoriais as melhores condições para os sistemas avaliados foram utilizadas no estudo cinético. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais através do programa *sigma plot* 11.0 © (AOUDJIT *et al.*, 2018; HIR *et al.*, 2017; SOOD *et al.*, 2015; SHEN; WANG; XIAO, 2016). Foram estimados a constante cinética (Equação 41) e o tempo de meia-vida (Equação 42).

$$-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (41)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (42)$$

Sendo que: C (mg.L^{-1}) é a concentração da mistura de corantes no tempo t (min); C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da mistura de corante; k (min^{-1}) é a constante cinética de velocidade e $t_{1/2}$ (min) é o tempo de meia-vida.

A fim de certificar se o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem descreve os dados experimentais para os processos estudados com TiO_2 suportado também foi aplicado o modelo proposto por Nascimento Júnior *et al.* (2018).

Em seguida, foi realizado um estudo para avaliar o uso sucessivo do TiO_2 suportado no PET e da malha de alumínio. O catalisador suportado foi utilizado em 5 estudos cinéticos consecutivos com radiação UVC monitorando o percentual de degradação conforme Hir *et al.* (2017).

3.7 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E TOXICIDADE

Para o experimento que proporcionou o melhor resultado de degradação, foram avaliadas as soluções antes e após o tratamento, por meio das seguintes análises: pH, cor aparente, turbidez, condutividade e carbono orgânico total (COT). As análises foram realizadas conforme as metodologias estabelecidas pela *American Public Health Association* (2005) (Tabela 11).

Tabela 11 – Métodos analíticos utilizados para análise físico-química da mistura de corantes antes e após tratamento.

Análise	Norma
pH	SMEWW 4500-H ⁺ B
Cor aparente	SMEWW 2120 E: LQ 2 CU
Turbidez	SMEWW 2130 B
Condutividade	SMEWW 2510 B.

Fonte: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (2005).

Os testes de fitotoxicidade foram conduzidos de acordo com o procedimento adotado por Sobrero e Ronco (2004). Para os testes, foram utilizadas sementes de alface (*Lactuca sativa*). As amostras da mistura de corantes antes e depois do tratamento foram realizadas diluições utilizando água destilada. Os percentuais de efluente em cada diluição foram 1,5, 3, 6, 12, 25, 50, 100%. Para os controles negativo e positivo do processo de crescimento das

raízes e das radículas da semente de alface, foram utilizados água destilada e sulfato de mercúrio ($0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$) (99,9%, marca Qhemis), respectivamente. No teste de germinação, 15 sementes foram colocadas em placas de Petri suportadas com papel de filtro que foram umedecidas com 4 mL das diluições supracitadas, em triplicatas, e levadas à incubadora (QUIMIS Q315M25) com temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, no escuro, durante um período de 120 horas. Após o período de incubação, contou-se o número de sementes de alface que germinou e foram medidos os comprimentos das raízes e das radículas. Os resultados foram expresso pelo percentual da concentração de inibição 50 % (IC50) do crescimento da semente de alface.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a caracterização, cinética de adsorção e fotocatalise para os catalisadores dopados (C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂) e sua comparação com o TiO₂ P25. Os estudos adsorptivos e oxidativos foram realizado para cada solução de corantes (20 mg.L⁻¹).

Posteriormente, será feito o mesmo com os resultados obtidos de caracterização e avaliação fotocatalítica do catalisador TiO₂ P25 imobilizado em suportes de politereftalato de etileno (PET) e malhas de alumínio, preparados a partir de material pós-consumo. Entretanto será utilizada uma solução de mistura de corantes AT e VB (35 mg.L⁻¹ para cada corante) no processo de degradação.

4.1 CATALISADOR TiO₂ DOPADO COM CARBONO E NITROGÊNIO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da caracterização dos catalisadores sintetizados, estudo da avaliação dos processos adsorptivos e oxidativos avançados utilizando TiO₂ dopado com nitrogênio e carbono com radiação sunlight.

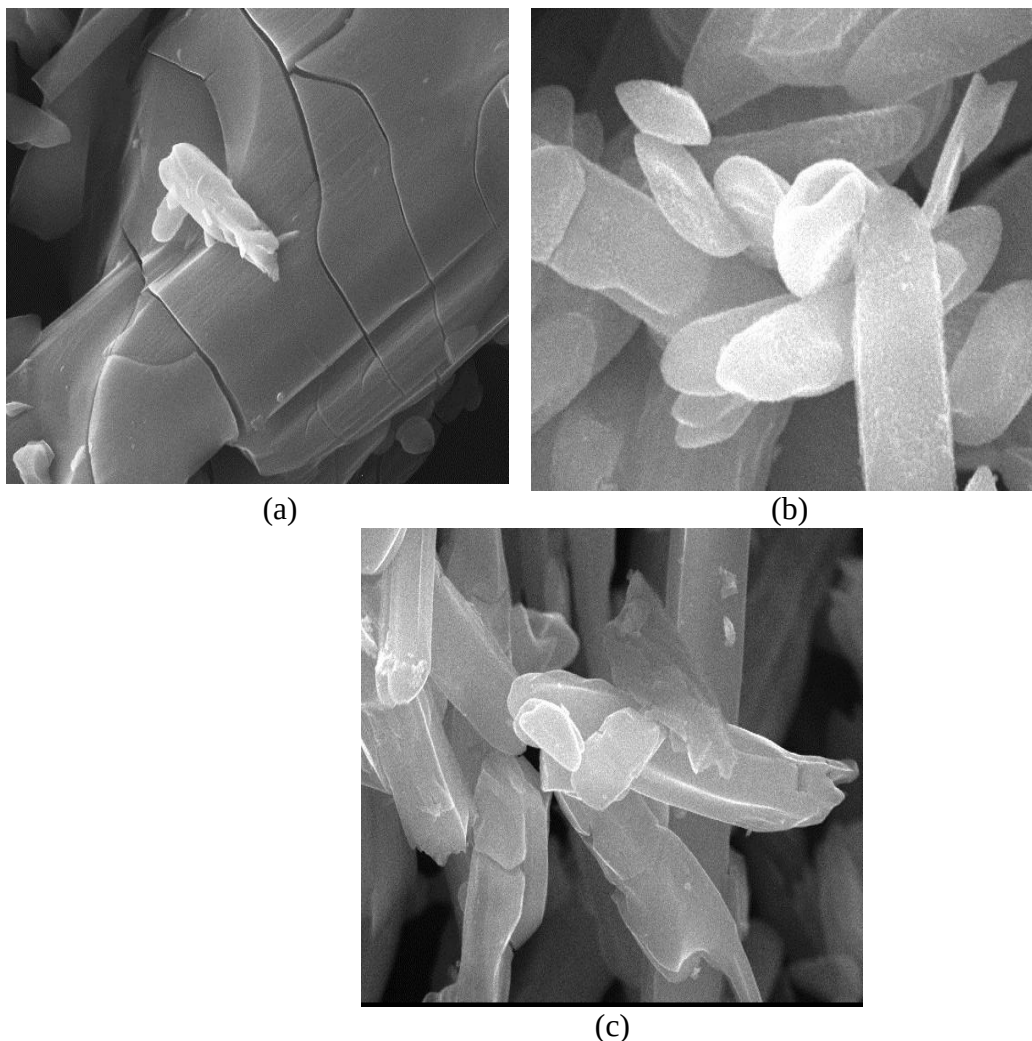
4.1.1 Caracterização dos catalisadores

A seguir, estão apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores dopados com carbono e nitrogênio pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os catalisadores caracterizados foram C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂ (calcinação) e C/N/TiO₂-800-N₂ (pirólise).

4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação da morfologia e das microestruturas das superfícies dos catalisadores preparados foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, pôde-se avaliar o efeito da variação de temperatura na síntese de nanoestruturas dos catalisadores. A Figura 7 apresenta a micrografia por MEV das superfícies dos catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂.

Figura 7- Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores com ampliação de 7000 vezes. (a) C/N/TiO₂, (b) C/N/TiO₂-350-O₂, e (c) C/N/TiO₂-800-N₂.



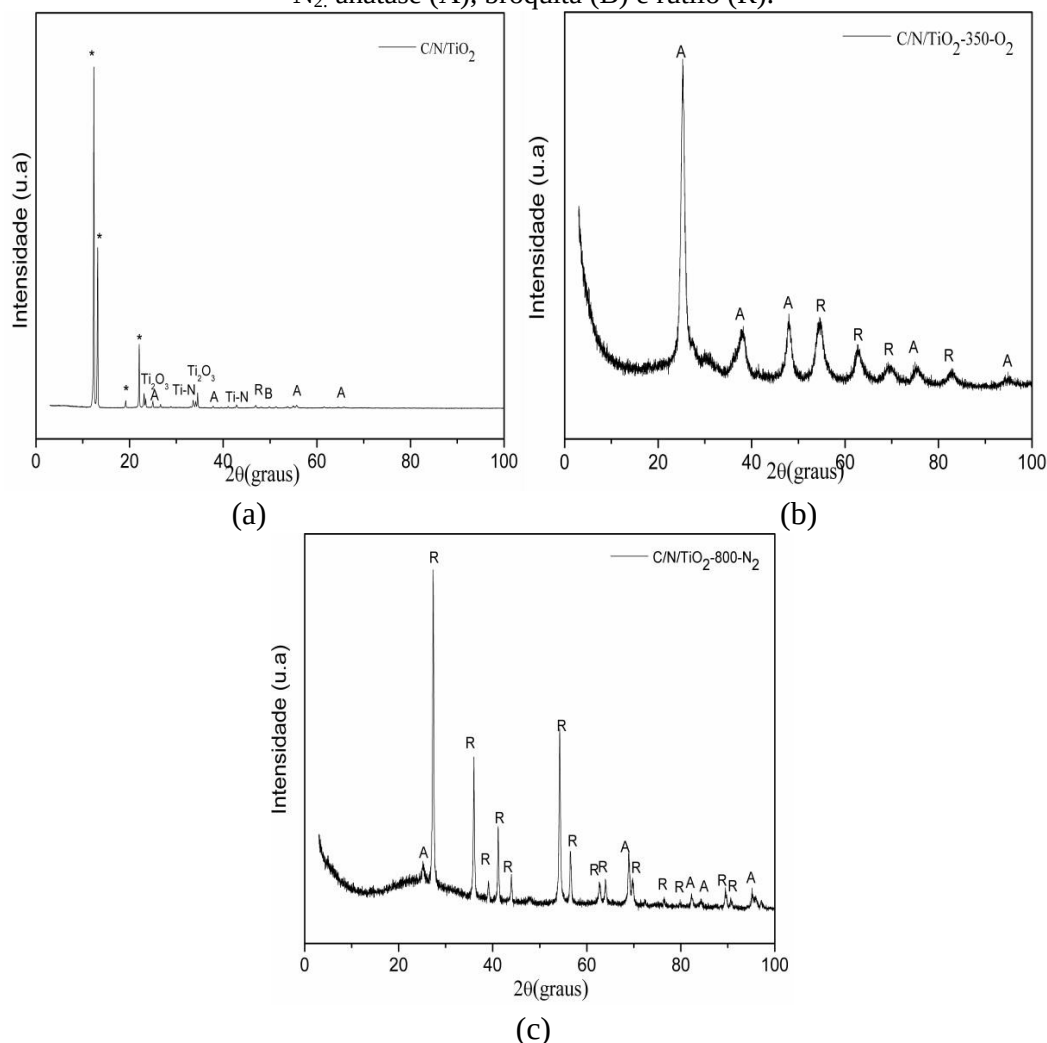
Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 7(a) observa-se a presença de partículas com aspecto denso apresentando um formato tubular irregular. Nas Figuras 7(b) e 7(c) constatou-se que o aumento da temperatura resulta na formação de nanoestruturas mais alongadas e tubulares. Segundo Matos *et al.* (2016), estruturas tubulares em nanoescalas apresentam uma alta área superficial específica, sendo uma propriedade importante no processo de fotocatalise.

4.1.1.2 Difratometria de raios X

Para analisar a estrutura cristalina das amostras, foi realizada a análise de difração de raios X. Os difratogramas das amostras C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂, e C/N/TiO₂-800-N₂ estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Análise de DRX dos catalisadores. (a) C/N/TiO₂, (b) C/N/TiO₂-350-O₂ e (c) C/N/TiO₂-800-N₂. anatase (A), broquita (B) e rutilo (R).



Fonte: A Autora (2019).

O catalisador híbrido C/N/TiO₂ (Figura 8(a)), sintetizado pelo método solvotérmico, apresentou uma baixa concentração de compostos cristalinos da fase anatase, rutilo e brookita de TiO₂. Entretanto, nas Figuras 8(b) e 8(c), pode-se verificar a formação de anatase (A) e rutilo (R), quando a amostra de C/N/TiO₂ é calcinada ou pirolisada, conforme interpretado com auxílio das cartas cristalográficas JCPDS-ICDD N° 894981, para a estrutura tetragonal da anatase e N° 894920, para a estrutura tetragonal do rutilo. Assim sendo, pode-se afirmar que a estrutura cristalina depende da temperatura, para ser formada.

Conforme a Figura 8, dentre os catalisadores estudados, somente o C/N/TiO₂ apresentou presença de picos relacionados ao nitrogênio (Ti-N), no ângulo de 33,57°. Dessa forma, pode-se dizer que, possivelmente, o nitrogênio presente nos catalisadores C/N/TiO₂-350-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂ está em fase sólida entre os cristalitos de anatase e de rutilo, logo, não poderiam ser detectados por essa técnica de caracterização. Segundo Tobaldi *et al.*

(2012), a ausência da fase broquita, nas amostras dopadas, pode ter ocorrido devido à inserção do nitrogênio, que causa distorções na rede, consequentemente, ocorrendo a inibição dessa fase.

Os picos característicos para as fases anatase e rutilo para os catalisadores C/N/TiO₂-350-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂ estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Picos característicos das fases anatase e rutilo dos catalisadores C/N/TiO₂-350-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂

Fases	Catalisador	
	C/N/TiO ₂ -350-O ₂	C/N/TiO ₂ -800-N ₂
Anatase	25,5° (101), 37,9° (004), 48,1° (200), 54,6° (105), 62,8° (204), 69,8° (116) e 75° (215)	25,24° (101), 68,77° (116), 95,13° (411)
Rutilo	54,64° (211), 69,16° (301) e 82,33° (321)	27,26° (110), 35,94° (101), 39,18° (200), 41,14° (111), 54,47° (211), 56,46° (220), 62,73° (002), 64,06° (310), 69,88° (112), 72,32° (311), 76,60° (202), 79,94° (212), 89,52° (222), 90,63° (330)

Fonte: A Autora (2019).

Para o catalisador C/N/TiO₂-350-O₂ (Tabela 12) observou-se que o maior pico de intensidade desse catalisador foi observado em $2\theta = 25^\circ$, seguido pelos picos em $2\theta = 37,9^\circ$ e $48,1^\circ$ na fase anatase. Nos picos encontrados para o catalisador C/N/TiO₂-800-N₂, observou-se maior quantidade de rutilo com maior pico de intensidade em $2\theta = 27,26^\circ$, seguido pelos picos em $2\theta = 35,94^\circ$ e $41,14^\circ$.

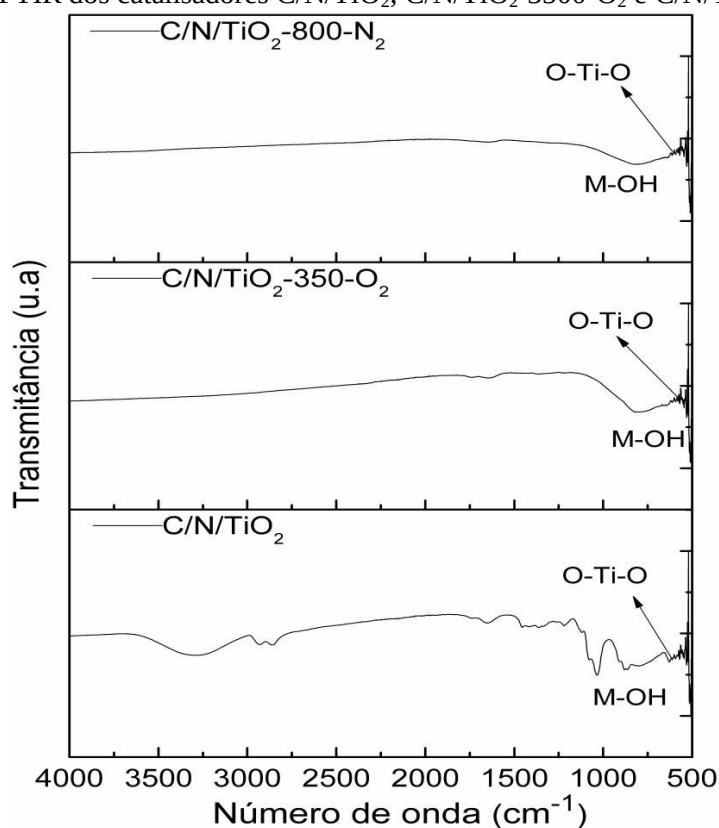
Ainda de acordo com a Tabela 12 as amostras de TiO₂ dopada com carbono e nitrogênio mostraram uma estrutura com fase constituída de anatase e rutilo, com o incremento da fase rutilo com o aumento da temperatura. Isto demonstra que a temperatura afeta a estrutura cristalina das amostras, favorecendo uma maior diversidade de fases cristalinas. Esse resultado é corroborado pelo trabalho Atitar et al. (2015) ao reportar transformação de nanopartículas de anatase em rutilo está associada ao aumento da calcinação temperatura.

4.1.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Com a análise de FTIR, foi possível observar os efeitos da dopagem nos grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores, a partir da variação de intensidade de

frequência vibracional nos grupos funcionais característicos. A Figura 9 apresenta os espectros dos catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-3500-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂.

Figura 9 - FTIR dos catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-3500-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂.



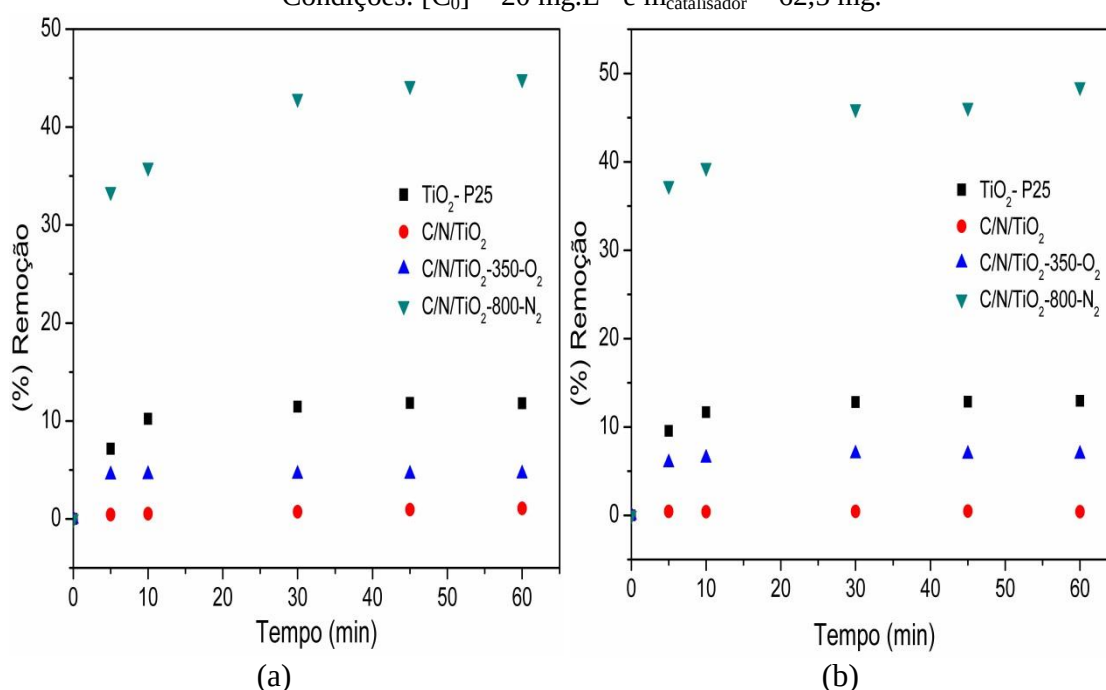
Fonte: A Autora (2019).

Pode-se observar, na Figura 9, que os metais ligados por modos de estiramentos M-OH e M-O-M estão apresentados na região $< 800 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que, na faixa de frequência de 600 cm^{-1} é referente a ligação Ti-O-Ti, conforme Askari *et al.* (2017), Ludwichk *et al.* (2016) e Feng *et al.* (2017). A banda de absorção típica em 600 cm^{-1} mostra que o dióxido de titânio foi formado nos catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-3500-O₂ e C/N/TiO₂-800-N₂. Deste modo, evidencia-se que o processo de síntese dos catalisadores empregando método solvatérmico foi satisfatório para a formação do TiO₂.

4.1.2 Avaliação dos processos adsorptivos e oxidativos avançados utilizando TiO₂ dopado com nitrogênio e carbono com radiação *sunlight*

O estudo cinético monocomponente para a adsorção dos corantes AT e VB foi realizado colocando-se as soluções individuais em contato com os catalisadores. As cinéticas de adsorção dos corantes AT e VB para os catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂, C/N/TiO₂-800-N₂ e TiO₂ P25 estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Cinética de adsorção de corante (a) amarelo tartrazina e (b) vermelho *bordeaux*. Condições: [C₀] = 20 mg.L⁻¹ e m_{catalisador} = 62,5 mg.



Fonte: A Autora (2019)

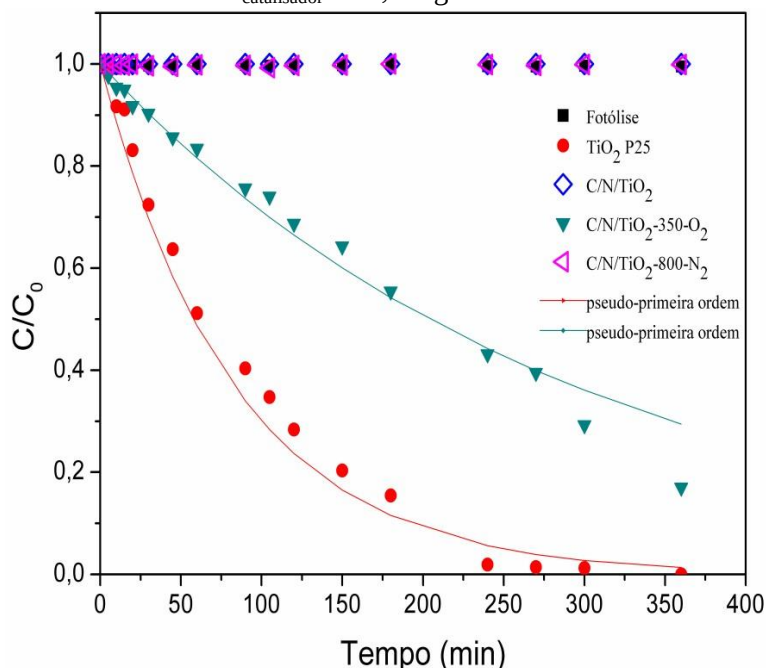
É possível observar na Figura 10, que depois de 30 minutos, todas as amostras alcançaram condições de equilíbrio em estado estacionário de adsorção, mas para assegurar um equilíbrio adequado de adsorção, foi considerado um período mais longo de adsorção sem radiação (60 min) antes dos experimentos de fotodegradação dos corantes AT e VB. O resultado obtido do processo de adsorção para o corante VB foi similar para o corante AT.

Os valores de AT adsorvidos no C/N/TiO₂-800-N₂ (36,21%) foram superiores aos do TiO₂ P25 (11,77%) e muito superiores aos adsorvidos em C/N/TiO₂ (1,27%) e C/N/TiO₂-350-O₂ (5,97%). Já em relação a remoção do corante VB foram obtidos os valores de 0,99%, 6,94%, 46,15% e 12,96% para os sistemas *sunlight*/C/N/TiO₂, *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂, *sunlight*/C/N/TiO₂-800-N₂ e *sunlight*/TiO₂ P-25, respectivamente, durante 60 min sem

radiação. A partir dos resultados pode-se observar que o catalisador C/N/TiO₂-800-N₂ apresentou uma remoção de 1,27 vezes maior para o corante VB em relação o corante AT, possivelmente pode ser devido ao tamanho ou a eletroafinidade da molécula.

As cinéticas de fotodegradação do corante AT para os catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂, C/N/TiO₂-800-N₂ e TiO₂ P25 estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Cinética de degradação de AT sobre a radiação *sunlight*. Condições: [C₀] = 20 mg.L⁻¹ e m_{catalisador} = 62,5 mg.



Fonte: A Autora (2019).

Analisando a Figura 11 permite verificar que é possível notar que não houve uma diferença considerável de degradação do corante AT para os sistemas de fotólise, *sunlight*/C/N/TiO₂ e *sunlight*/C/N/TiO₂-800-N₂. Este resultado parecido foi obtido por Moura *et al.* (2009) que também constataram a ineficiência do processo de fotólise direta para a degradação do contaminante, possivelmente, por causa da estrutura da molécula. Conforme Chekir *et al.* (2016), o processo de fotólise atingiu 2% de degradação do corante tartrazina (10 mg.L⁻¹) após 300 min, sob radiação UVA (365 nm). Sousa *et al.*, (2018) relatam que houve 7% de degradação da concentração inicial desse corante (50 mg.L⁻¹), no processo de fotólise, sob radiação UVC (254 nm).

Conforme a Figura 11, os sistemas *sunlight*/C/N/TiO₂ e *sunlight*/C/N/TiO₂-800-N₂ apresentaram baixa fotodegradação do corante AT, provavelmente, devido à pouca quantidade de cristais da fase anatase, como mostrado na análise de DRX. Os trabalhos de Zangeneh *et al.* (2015), Wang *et al.* (2016b) e Luttrell *et al.* (2014) corroboram para enfatizar

os resultados obtidos neste trabalho ao reportar que um maior percentual da fase anatase na composição cristalográfica do catalisador em relação à fase rutilo apresenta um aumento na atividade fotocatalítica devido à maior área superficial, à alta densidade de sítios ativos, ao tempo de meia vida, e à mobilidade dos portadores de carga fotogerados.

Ainda em relação à Figura 11, os sistemas *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂ e *sunlight*/TiO₂ degradaram 82,71% e 98,36% do corante AT, em 300 min. O uso do catalisador TiO₂ (P25 Degussa) levou a uma maior degradação do corante AT, possivelmente, por apresentar uma maior quantidade de anatase, em relação ao catalisador.

Na Figura 11, pode-se observar que os valores do processo de degradação do corante AT para os catalisadores C/N/TiO₂ e C/N/TiO₂-800-N₂ não apresentaram atividade fotocatalítica, logo, não foi possível o ajuste do modelo de primeira ordem. A Tabela 13 apresenta os resultados dos percentuais de degradação para o processo adsorptivo e os parâmetros cinéticos calculados pelo modelo de pseudo-primeira ordem para o processo *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂ e *sunlight*/TiO₂.

Tabela 13- Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem nos processos de degradação fotocatalítica para o corante AT.

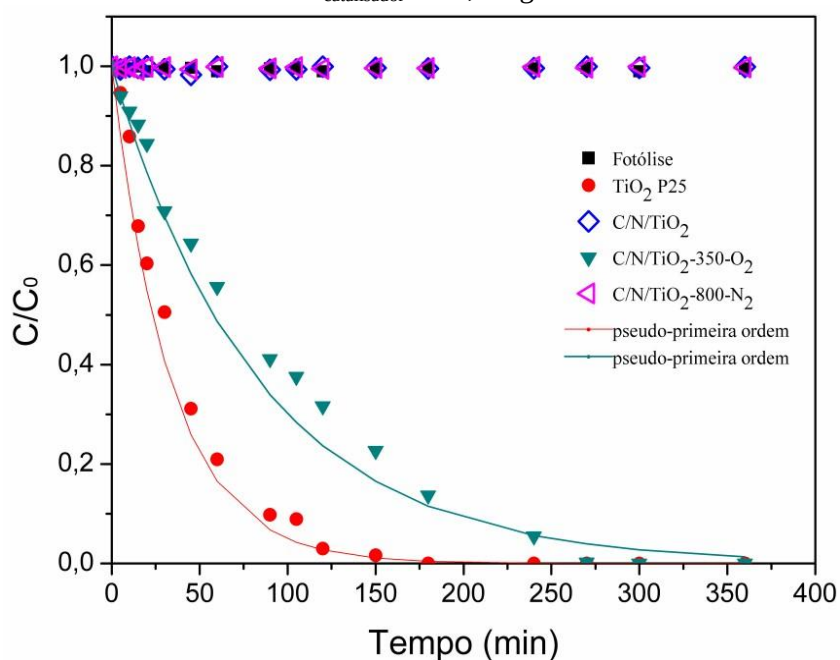
Parâmetro	TiO ₂ P25	C/N/TiO ₂ -350-O ₂
k (min ⁻¹)	0,012	0,003
$t_{1/2}$ (min)	56,35	203,87
R ²	0,99	0,99

Fonte: A Autora (2019).

Os valores das constantes cinéticas, apresentados na Tabela 13, mostraram que a velocidade de degradação do corante AT para os sistemas *sunlight* /TiO₂ é 3,62 maior que o sistema *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂ e o tempo de meia vida é 3,82 menor. Além disso, pode-se observar que o coeficiente de regressão linear (R²) foram superior a 0,90 apresentando um bom ajuste do dados ao modelo de pseudo-primeira ordem.

As cinéticas de fotodegradação do corante VB para os catalisadores C/N/TiO₂, C/N/TiO₂-350-O₂, C/N/TiO₂-800-N₂ e TiO₂ P25 estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 - Cinética de degradação de VB sobre a radiação *sunlight*. Condições: $[C_0] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ e $m_{\text{catalisador}} = 62,5 \text{ mg}$.



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a Figura 12, o percentual de degradação do corante VB para os sistemas de fotólise, *sunlight*/C/N/TiO₂ e *sunlight*/C/N/TiO₂-800-N₂ foram insignificantes. Este resultado está condizente com a degradação do corante AT. Assim sendo, pode-se verificar que os catalisadores C/N/TiO₂ e C/N/TiO₂-800-N₂ não apresentam uma atividade fotocatalítica para os corantes AT e VB a 20 mg.L^{-1} . Deduz-se que o catalisador C/N/TiO₂-800-N₂ estejam saturados com a molécula de corante no processo de adsorção. No entanto, o resultado do processo de degradação do corante VB obteve aproximadamente 100%, em 300 min, para os sistemas *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂ e *sunlight*/TiO₂, conforme observado na Figura 12.

Este resultado condiz com o que foi obtido por Zocolaro *et al.* (2018), que ao empregar um sistema C/TiO₂, encontraram um percentual de degradação do corante de 70%, sendo menor que o TiO₂ P25, que ao ser utilizado levou a 80% de degradação do corante vermelho de fenol, durante 240 min, sob radiação UV (285 nm). Já Nasirian e Mehrvan (2018) avaliaram a atividade fotocatalítica do TiO₂ na forma de P25, anatase e rutilo, para a remoção do corante laranja de metila (30 mg.L^{-1}), com radiação UVC (254 nm) e obteve um percentual de degradação do corante laranja de metila maior para o TiO₂ P25 (96,36%) em relação a TiO₂ anatase (75,88%) e TiO₂ rutilo (25,73%). Dessa forma, pôde-se observar que se os catalisadores estudados apresentassem uma mistura anatase e rutilo semelhante ao TiO₂

P25 poderiam levar a uma maior eficiência fotocatalítica, devido aos sinergismos entre as fases, conforme pontua Wang *et al.* (2016b).

A Tabela 14 apresentam os resultados dos percentuais de degradação para o POA e os parâmetros cinéticos calculados pelo modelo de pseudo-primeira ordem para o processo fotocatalítico.

Tabela 14-Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de pseudo-primeira-ordem nos processos de degradação fotocatalítica para o corante VB.

Parâmetro	TiO₂ P25	C/N/TiO₂-350-O₂
k (min ⁻¹)	0,030	0,012
$t_{1/2}$ (min)	22,33	57,28
R ²	0,99	0,99

Fonte: A Autora (2019).

Na Tabela 14, o sistema *sunlight*/TiO₂ apresentou velocidade de degradação 2,4 vezes maior que o sistema *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂, e o tempo de meia vida 2,55 menor. Como pode ser verificado, que os dados cinéticos apresentou com bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem com os coeficientes de regressão linear (R²), foram superiores a 0,90 para ambos os sistemas.

Comparando com os parâmetros cinéticos de degradação de cada corantes nas Tabelas 13 e 14, as constantes cinética do corante VB é 2,41 e 3,46 maior que a do AT para os sistemas *sunlight*/TiO₂ e *sunlight*/C/N/TiO₂-350-O₂, respectivamente. Esse resultado pode estar atrelado ao tamanho das moléculas dos corantes, sendo mais difícil a degradação. Além disso, o tempo de reação é inversamente proporcional à constante de equilíbrio, e o tempo de meia vida do corante VB é menor que o de corante AT.

Comparando-se com os dados obtidos para TiO₂ P25 e C/N/TiO₂-350-O₂, observa-se que o catalisador não dopado também possuiu maior constante cinética em relação ao catalisador dopado para ambos os corantes estudados. Resultado semelhante foi obtido por Zocoloro *et al.* (2018), quando avaliaram os dados cinéticos da degradação do corante vermelho de fenol e obteve um ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem para os fotocatalisadores C/TiO₂ e TiO₂. A constante cinética do C/TiO₂ foi de 0,00496 min⁻¹, e a do TiO₂ foi de 0,00763 min⁻¹. Entretanto, Wang *et al.* (2018) avaliaram a degradação do fotocatalítica do corante laranja de metila. A constante cinética obtida no processo de degradação foram 0,0016 min⁻¹, 0,0109 min⁻¹, 0,0172 min⁻¹ e 0,0434 min⁻¹ para TiO₂, C/TiO₂, I/TiO₂ e C-I/TiO₂, respectivamente.

Entre os catalisadores estudados, o TiO_2 P25 foi o que apresentou maior eficiência na degradação dos corantes AT e VB. Nas etapas posteriores, foi utilizado o TiO_2 P25 para os estudos com catalisador em suspensão e suportado.

4.2 CATALISADOR TiO_2 SUPORTADO EM POLITEREFTALATO DE ETILENO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do suporte e TiO_2 suportado com intuito de avaliar o métodos imobilização do catalisador TiO_2 e estudos preliminares da degradação da mistura dos corantes AT e VB por processos oxidativos avançados. Nesses experimentos utilizaram o oxidante peróxido de hidrogênio e o catalisador TiO_2 em suspensão, sob radiação UVC e solar. Além disso, também foi realizado um planejamento fatorial para melhorar o processo de degradação da mistura das corantes e, posteriormente, avaliar os dados cinéticos. As amostras antes e após o tratamento foram realizado caracterização físico-química e toxicidade para certificar se estão dentro dos padrões determinado pelo órgão fiscalizador o CONAMA.

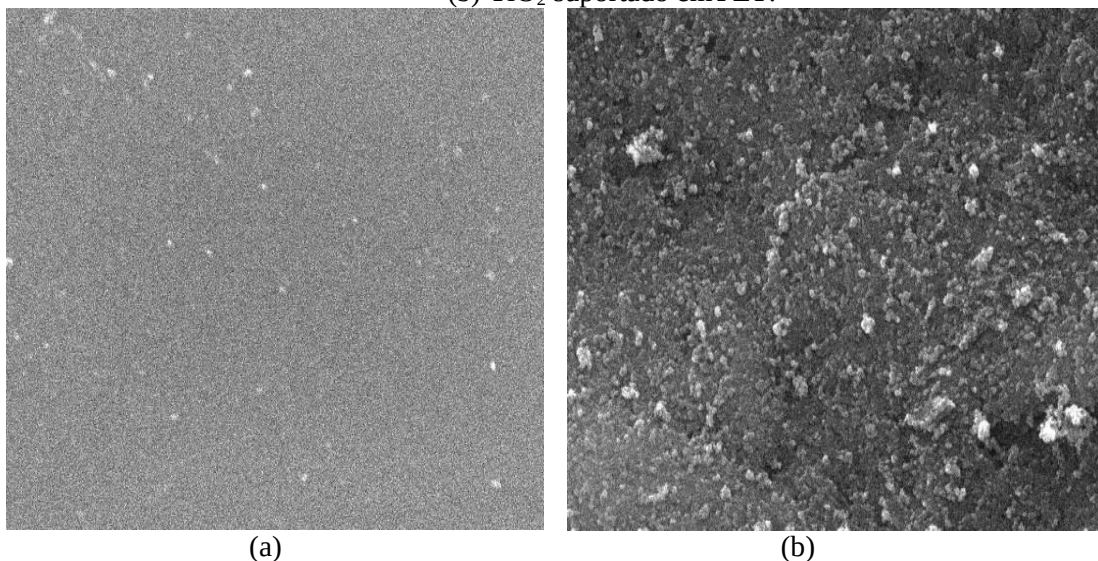
4.2.1 Caracterizações do Suporte PET e TiO_2 suportado

A seguir, estão apresentados os resultados de caracterização do suporte PET e TiO_2 suportado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação da morfologia e das microestruturas da superfície do material é observada pela microscopia eletrônica de varredura. A Figura 13 apresenta a micrografia por MEV com as superfícies de PET sem e com TiO_2 .

Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 7000 vezes: (a) suporte de PET e (b) TiO_2 suportado em PET.



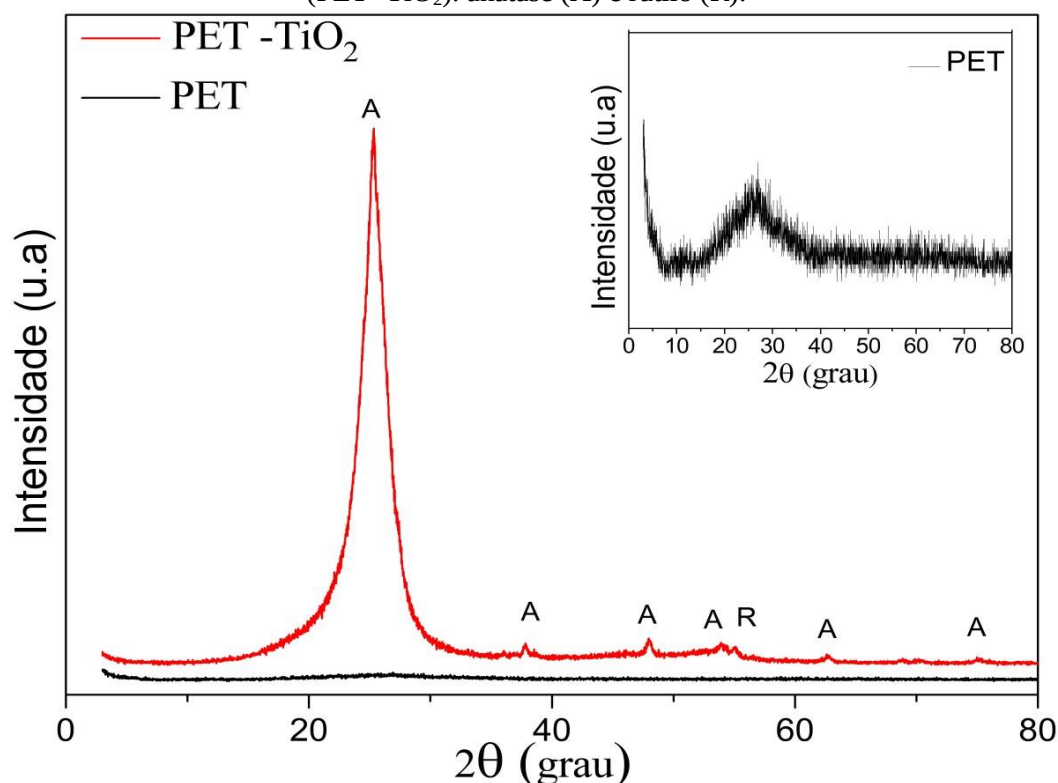
Fonte: A Autora (2019).

Comparando as Figuras 13(a) e 13(b), é possível observar modificações na superfície do material após o processo de imobilização. Na Figura 13(a), observa-se a superfície lisa do material de PET. Após o processo de imobilização com 100 mg de TiO_2 (Figura 1(b)), observa-se que a placa possui irregularidades que difere da estrutura uniforme da placa de PET. As irregularidades se referem à aglomeração de partículas de TiO_2 no material, mostrando que este foi bem aderido à superfície. No trabalho de Barros *et al.* (2014), observou-se a formação de irregularidades em placas de PET após diferentes ciclos de imobilização com TiO_2 .

4.2.1.2 Difratometria de raios X

Para analisar a estrutura cristalina das amostras, foi realizada a análise de difração de raios X. O padrão de DRX das amostras do suporte de PET sem e com TiO_2 pode ser observada na Figura 14.

Figura 14- Difratomogramas de raios-X. Suporte de PET sem TiO_2 (PET) e suporte de PET com TiO_2 (PET- TiO_2). anatase (A) e rutilo (R).



Fonte: A Autora (2019).

Foi observado, na Figura 14, que o difratograma do PET- TiO_2 apresenta um pico evidente em $2\theta = 25,31^\circ$, que é característico da anatase. Após a adição de TiO_2 na matriz polimérica, vários picos característicos da anatase TiO_2 (JCPDS 00-021-1272) a 2θ de $25,24^\circ$ (101), $37,84^\circ$ (004), $48,13^\circ$ (200), $53,88^\circ$ (105), $55,02^\circ$ (211), $62,82^\circ$ (204) e $75,29^\circ$ (215) e um pico atribuído ao rutilo TiO_2 (JCPDS 00-021-1276) a 2θ de $56,46^\circ$ (002) foram observados no padrão DRX do filme Suporte- TiO_2 . Estes dados foram indicativos da imobilização bem sucedida de TiO_2 na matriz polimérica do suporte de PET.

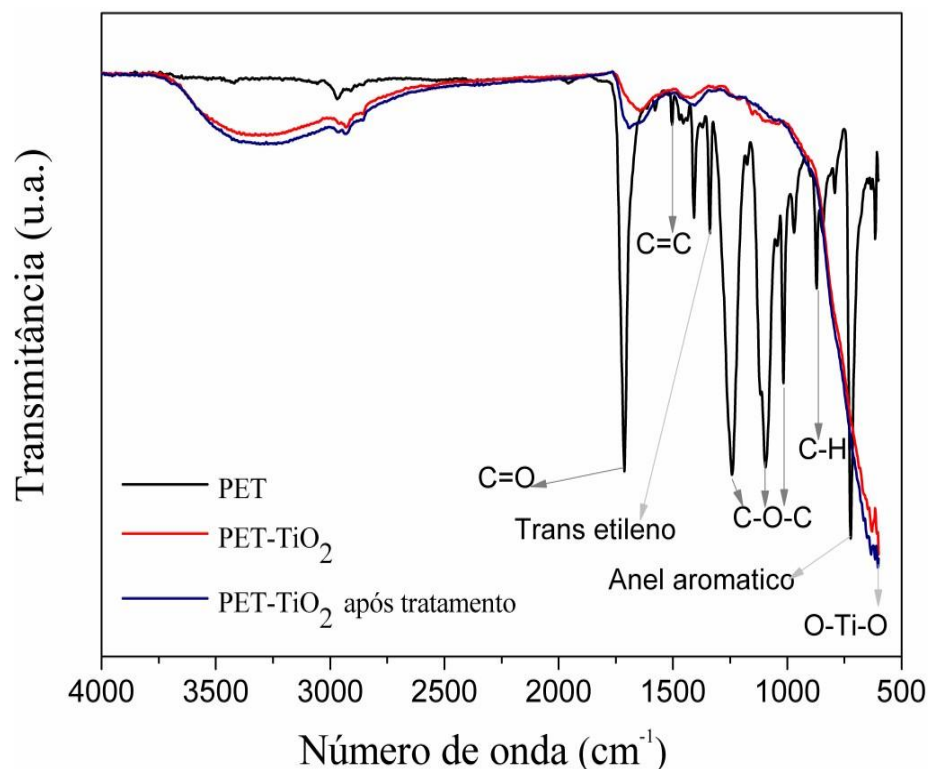
Segundo Tasbihi *et al.* (2017) e Xing *et al.* (2018) quando o catalisador TiO_2 não passa por processos de tratamento térmico não é possível notar mudanças na estrutura do TiO_2 P25 de forma significativa, consequentemente, permanecendo em maior concentração de anatase no material imobilizado.

4.2.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada por Fourier (FTIR) das amostras foi conduzida na gama de números de onda de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros com

a identificação dos grupos químicos no Suporte PET, no PET-TiO₂ e no PET-TiO₂ após sua utilização no tratamento da mistura dos corantes AT e VB estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - FTIR do Suporte PET, do PET-TiO₂, e do PET-TiO₂ após o processo de tratamento da mistura dos corantes



Fonte: A Autora (2019).

No espectro da matriz do suporte PET, na Figura 15, foram identificados os principais bandas característicos das ligações presentes na molécula do PET, como 1712 cm⁻¹, a banda de forte intensidade associado ao estiramento do grupo carboxila (C=O) e em 1500 cm⁻¹ são ilustrados as bandas de intensidade média associada estiramento de C=C em vibração no anel aromático, segundo Solomons e Fryhle (2007). A bandas em 1340 cm⁻¹ refere-se aos dobramentos e balanços da vibração trans de etileno com segmento glicol de acordo Solomons e Fryhle (2007). Já em relação a 1245, 1095 e 1017 cm⁻¹, apresenta forte intensidade e estão associados ao estiramento do grupo éster (C-O-C). Conforme Ioakeimidis *et al.* (2016) as bandas 870 e 724 cm⁻¹ estão associados à vibração dos compostos aromáticos (C-H) e ao anel benzênico, respectivamente.

A amostra de PET-TiO₂, quando comparada com a matriz do suporte PET, foi observado o desaparecimento bandas exceto no comprimento de 1500 cm⁻¹ que apresentou uma diminuição da intensidade, constatando a eficiência do processo de imobilização, devido ao depósito do TiO₂ na superfície da placa. A banda de absorção típicas, referente à ligação

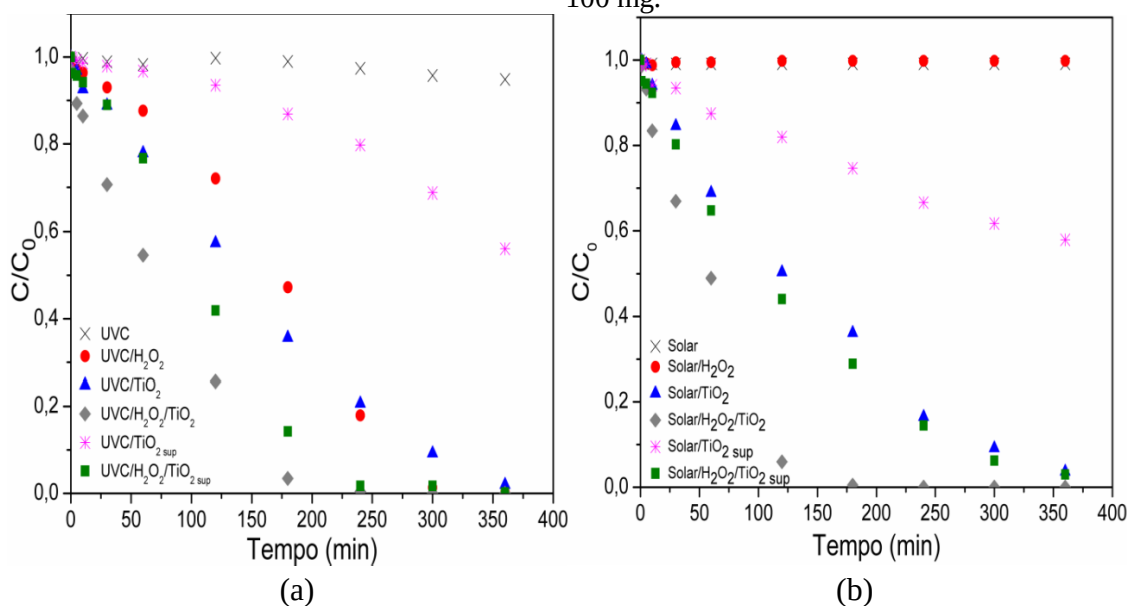
O-Ti-O foi em torno de 600 cm^{-1} , o que está em conformidade com a experiência de Ludwichk *et al.* (2016). Além disso, foi observado no espectro, após a utilização do PET-TiO₂, que o catalisador permaneceu aderido no suporte após o processo de tratamento da mistura dos corantes.

4.2.2 Avaliação da fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ suportado em politereftalato de etileno com radiação ultravioleta

Os experimentos realizados na ausência de radiação não atingiram degradação significativa após 360 minutos em quaisquer dos sistemas estudados. Na ausência de radiação provavelmente não ocorreu a formação do radical hidroxila que é responsável pela degradação de moléculas orgânicas que apresentam uma alta resistência e estabilidade, como, por exemplo, os corantes. O mesmo resultado foi observado por Santos *et al.* (2018) e Nascimento Júnior *et al.* (2018) quando estudaram a degradação da mistura de corantes utilizando dióxido de titânio.

A evolução cinética para a degradação dos corantes nos testes preliminares para radiação UVC e solar, são apresentadas na Figura 16. Nos tratamentos utilizando somente fotólise foi observado um decréscimo inferior a 5% em ambas radiações.

Figura 16- A evolução cinética para a degradação da mistura de corantes vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina em solução aquosa por processos de oxidação com duração de 360 min: (a) radiação UVC e (B) radiação solar. $[C_0] = 35\text{ mg L}^{-1}$ de cada corante; $[H_2O_2] = 5,79\text{ mmol L}^{-1}$; $m_{TiO_2} = 100\text{ mg}$.



Fonte: A Autora (2019).

Ao analisar as curvas de degradação representadas na Figura 16, observa-se que os processos fotoquímicos UVC/H₂O₂ e solar/H₂O₂ degradaram 82,1% e 0,18% da solução aquosa de corantes, respectivamente, no período de 240 min. Segundo Lin *et al.* (2016), Zourro e Lavecchia *et al.* (2014) e Rubio *et al.* (2013) a degradação de contaminantes através do processo UV/H₂O₂ com radiação UVC normalmente é maior do que com a radiação solar, pois, a quebra homolítica da molécula de H₂O₂ para formar radicais livres apresenta um extensão em $\lambda > 290$ nm. Segundo Lin *et al.* (2016) e Adak *et al.* (2015) a radiação solar é composta por raios que apresentam uma menor intensidade energética quando comparada com a radiação UVC, e portanto, menos susceptíveis à promover a degradação dos compostos orgânicos altamente estáveis a partir da quebra de ligações quando se utiliza o H₂O₂.

Os sistemas UVC/TiO₂ (79%) e solar/TiO₂ (83,5%) degradaram 3,9 e 2,5 vezes a mais a mistura de corante em relação aos sistemas UVC/TiO_{2Sup} (20,2%) e solar/TiO_{2Sup} (33,34%), respectivamente, em 240 min. Quando foi utilizado o TiO_{2Sup} o contato entre o catalisador e a solução foi reduzido. Este fato ocorre devido a área superficial ser menor o que reduz a eficiência na atividade fotocatalítica devido a diminuição da captura de radiação, este comportamento também foi observado por Shen Wang e Xiao (2016) e Rostami-Vartooni *et al.* (2016). Embora o processo de degradação seja menor em experimentos com TiO₂ suportado em relação ao sistema com TiO₂ em suspensão, esta apresenta vantagem devido a favorecer a recuperação do TiO₂ após o tratamento de acordo com Hir *et al.* (2017).

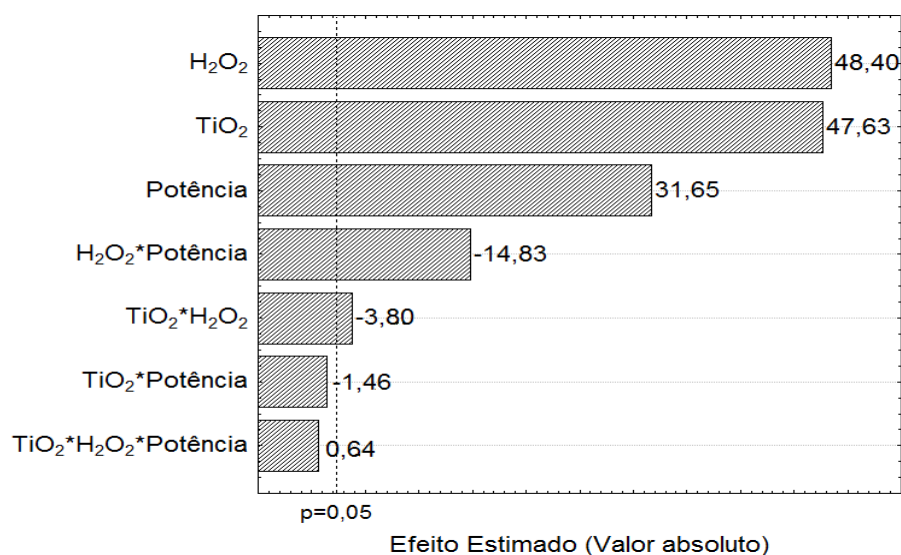
Os percentuais de degradação obtidos para a mistura dos corantes foram 99,56% e 98,24% para os processos UVC/H₂O₂/TiO₂ e UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup}, e 99,91% e 85,54% para os processos solar/H₂O₂/TiO₂ e solar/H₂O₂/TiO_{2Sup}, respectivamente, em 240 min. Esses sistemas foram os que apresentaram maior eficiência na degradação da solução aquosa de corantes. Também foi observado que a combinação de TiO₂ e H₂O₂ pode facilitar o aumento da atividade fotocatalítica. A literatura reporta que ocorre uma supressão da recombinação de e/h^+ resultando na elevação da taxa global de geração dos radicais OH• no sistema (SALAEH *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016; ABELEDO-LAMEIRO *et al.*, 2017).

Embora a degradação seja menor em estudos realizados com TiO₂ suportado é considerado vantajoso por causa do custo operacional no processo de separação do catalisador em suspensão. Além disso, a utilização do suporte feito com PET tem um baixo custo por ser um material reciclável, sendo uma vantagem em relação a outros suportes reportados na literatura. Sendo assim, dentre os sistemas avaliados o UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup} e o solar/H₂O₂/TiO_{2Sup} foram selecionados para os estudos posteriores.

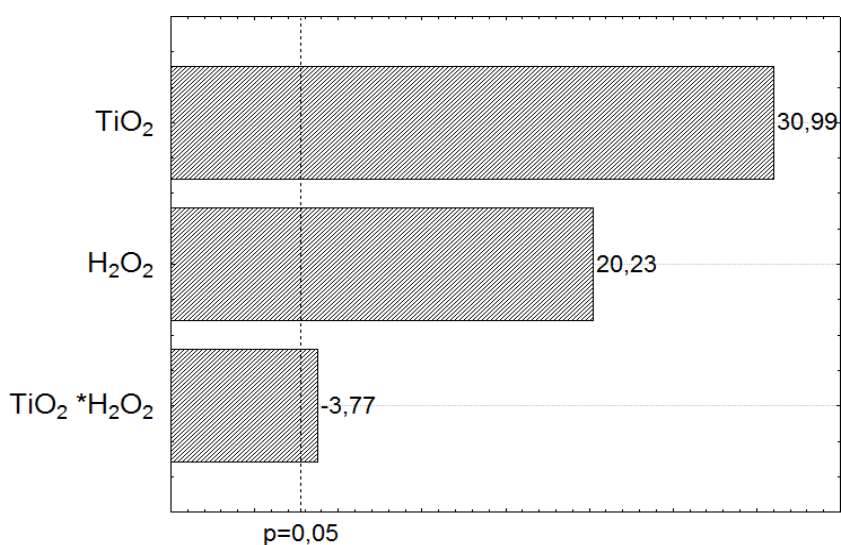
4.2.3 Planejamento fatorial para TiO_2 suportado em politereftalato de etileno

Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 para o sistema UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ e um 2^2 para o sistema solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$. Com base nos resultados experimentais obtidos a partir do planejamento experimental, os efeitos principais e as suas interações de 2 e 3 fatores, e seus respectivos erros padrão (s), foram calculados a um nível de confiança de 95%, utilizando-se o programa *Statística* 6.0. A Figura 17 apresenta as cartas de Pareto (efeitos significativos apresentaram $p > 0,05$) obtidos para cada caso.

Figura 17 - Cartas de Pareto para os resultados do planejamento fatorial (a) UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ erro puro = 0,093 e (b) solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ erro puro = 0,5149



(a)

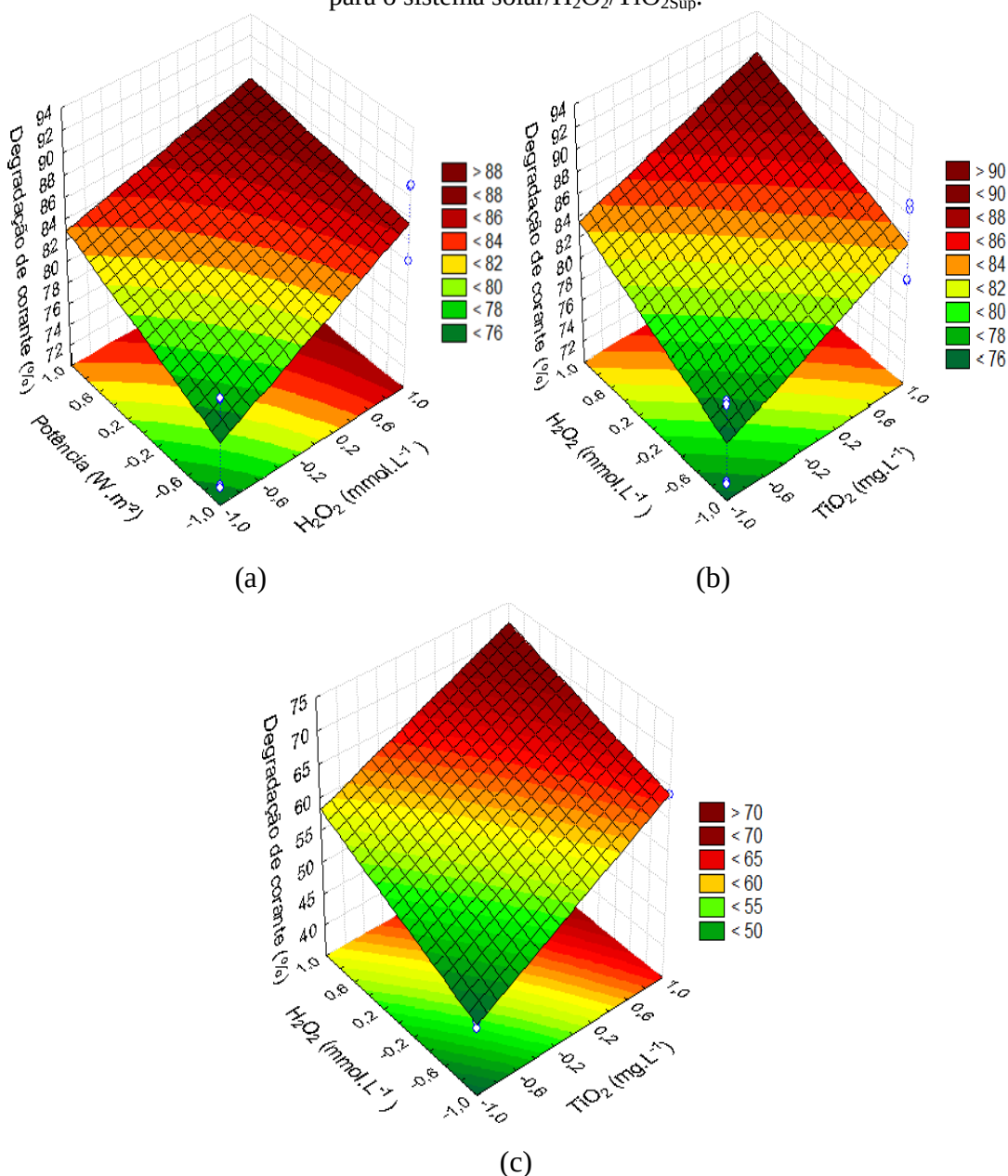


(b)

Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 17 observa-se que todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos para o processo de degradação da mistura de corantes, a um nível de confiança de 95%, bem como as interações dos fatores H_2O_2 *Potência e TiO_2 * H_2O_2 para o sistema UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ (Figura 17a) e TiO_2 * H_2O_2 para o sistema solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ (Figura 17b). Tendo em vista que os efeitos de interação supracitados foram estatisticamente significativos, sua interpretação deve ser realizada conjuntamente através das superfícies de resposta, apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Superfícies de resposta para a degradação de corantes de acordo com as variáveis: (a) Potência versus H_2O_2 e (b) TiO_2 versus H_2O_2 para o sistema UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$; (c) TiO_2 versus H_2O_2 para o sistema solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$.



Fonte: A Autora (2019).

Ao analisar os gráficos da Figura 18 para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e solar/H₂O₂/TiO₂Sup, maiores percentuais de degradação foram obtidos ao combinar os maiores níveis das variáveis: 150 mg de TiO₂ e 5,79 mmol.L⁻¹ de H₂O₂, nas condições estudadas, com percentual de degradação de 90,79% para UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e 72,53% para o sistema solar/H₂O₂/TiO₂Sup.

Resultados semelhantes foram obtidos por Shen, Wang e Xiao (2016), quando uma maior quantidade de H₂O₂ aumentava a eficiência do processo de degradação de corantes; e por Benjelloun *et al.* (2017) que investigaram o efeito do aumento da quantidade de H₂O₂ para concentrações fixas de corante e catalisador. Já para o sistema solar/H₂O₂/TiO₂Sup os resultados obtidos são corroborados por Lee, Ku e Pak (2016) e Borges *et al.*, (2016) que afirmam em seus trabalhos que a variável TiO₂ foi a mais significativa, provavelmente devido ao semicondutor apresentam uma melhor eficiência sob a radiação solar porque necessita de menos energia para excitar o elétron na camada de valência.

A partir dos coeficientes obtidos nos cálculos dos efeitos foram propostos modelos empíricos como descrito nas Equações 43 e 44 para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e solar/H₂O₂/TiO₂Sup, respectivamente, utilizando o *software Statistica 6.0*. Estes modelos descrevem a eficiência da degradação dos corantes (*D* (%)), dentro da faixa de estudo, para as variáveis significativas.

$$D_{uvc}(\%) = 83,0593 + 3,64353X_{TiO_2} + 3,70297X_{H_2O_2} + 2,42128X_{potência} - 0,29138X_{TiO_2}X_{H_2O_2} - 1,13486X_{H_2O_2}X_{potência} \quad (43)$$

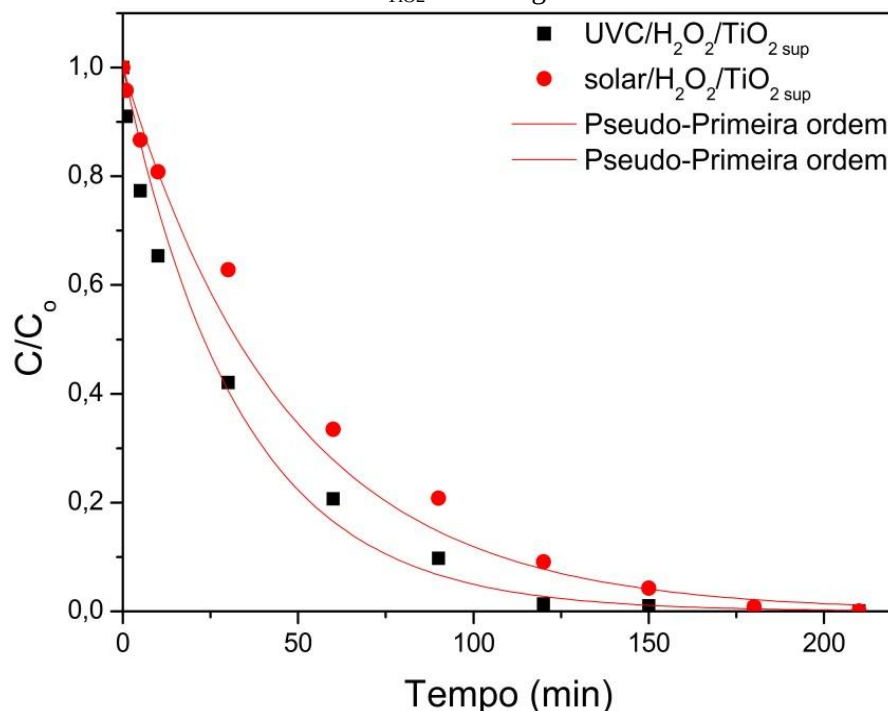
$$D_{solar}(\%) = 59,9199 + 7,86406X_{TiO_2} + 5,13395X_{H_2O_2} - 0,95657X_{H_2O_2}X_{TiO_2} \quad (44)$$

Os modelos empíricos propostos representam os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e solar/H₂O₂/TiO₂Sup, podendo prever seu comportamento, nos níveis estudados, com um nível de 95% de confiança, com coeficientes de determinação de 0,998 e 0,997, respectivamente.

4.2.4 Cinética da degradação para TiO₂ suportado em politereftalato de etileno

Com base nos resultados obtidos dos planejamentos fatoriais foram realizados estudos cinéticos de degradação da mistura dos corantes AT e VB para os processos fotocatalíticos UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e solar/H₂O₂/TiO₂Sup, como mostra a Figura 19.

Figura 19- Cinética de degradação da mistura de corantes VB e AT para os processos UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e solar/H₂O₂/TiO₂Sup. [C₀] = 35 mg L⁻¹ de cada corante; [H₂O₂] = 5,79 mmol L⁻¹; m_{TiO₂} = 150 mg.



Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 19 observou-se que os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e solar/H₂O₂/TiO₂Sup no tempo 120 min, tempo em que o PF foi realizado, as degradações foram de 98,68 e 87,92% respectivamente. Entretanto, esses valores subiram para 99,47% e 99,14% no tempo de 180 min. Constatando-se que em 180 min os sistemas não tiveram uma diferença significativa em seus resultados de degradação, logo é preferível a utilização da fonte de radiação solar por ser renovável, baixo custo e alta disponibilidade no nordeste do Brasil.

A análise de regressão linear para o modelo de pseudo-primeira ordem aplicado aos dados experimentais da degradação da mistura dos corantes permitiu o cálculo dos parâmetros do modelo que estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem nos processos de degradação fotocatalítica para a mistura de corante AT e VB.

Parâmetro	UVC/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup	Solar/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup
k (min ⁻¹)	0,03	0,0213
t _{1/2} (min)	23,10	32,54
R ²	0,99	0,99

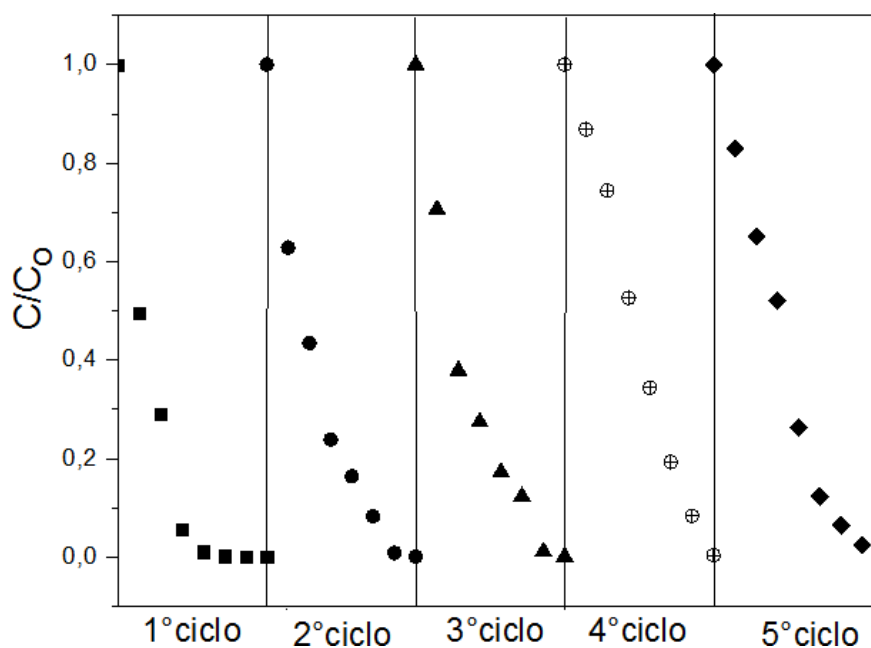
Fonte: A Autora (2019).

Com base nos dados da Tabela 15, pode-se observar que a velocidade de degradação da mistura de corante para o sistema UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup} é 1,4 vezes maior que no sistema solar/H₂O₂/TiO_{2Sup}, enquanto que o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) é 1,4 vezes menor. Desta forma, verifica-se que o sistema UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup} é mais eficiente que o sistema solar/H₂O₂/TiO_{2Sup} para o tratamento da mistura dos corantes. Além disso, pode-se constatar que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve o comportamento de degradação dos corantes pelos processos UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup} e solar/H₂O₂/TiO_{2Sup}, já que os valores de R² superior a 0,90.

4.2.5 Reuso do TiO₂ suportado em politereftalato de etileno

A vantagem de utilizar um sistema com o catalisador suportado é devido a reutilização prolongada da placa fotocatalítica, possibilitando que o efluente tratado seja despejado diretamente, pois não há a necessidade de uma unidade de filtração dispendiosa. O reuso do TiO_{2Sup} para degradação dos corantes AT e VB foi testado no sistema UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup} devido a disponibilidade de luz de forma contínua durante os 5 ciclos. Foi utilizando solução na concentração de 35 mg.L⁻¹ de cada corante, por 210 min (3,5 h) de radiação para cada ciclo, conforme a Figura 20.

Figura 20 - Estudo da eficiência do reuso do TiO_{2Sup} em 5º ciclo na degradação da solução de corante para sistema UVC/H₂O₂/TiO_{2Sup}. [C₀] = 35 mg L⁻¹ de cada corante; [H₂O₂] = 5,79 mmol L⁻¹; m_{TiO₂} = 150 mg.



Fonte: A Autora (2019).

Como indicado na Figura 20, pode-se observar que a impregnação do TiO_2 na matriz do PET foi eficiente com possibilidade de reutilização na degradação da mistura de corantes, ao longo de, pelo menos, 5 repetições do processo de tratamento. Essa eficiência foi constatada devido à redução de apenas 0,9% no percentual de degradação da mistura de corante do primeiro (99,2%) para o quinto (98,1%) ciclo.

De acordo com trabalhos apresentados na literatura pode-se observar que o TiO_2 -PET suportado apresentou bom desempenho no reuso do catalisador, com baixo decaimento no percentual de degradação ao longo dos ciclos. O trabalho de Hir *et al.* (2017), avaliou a reutilização do TiO_2 imobilizado em filme de polietersulfona (PES) e obteve um desempenho de degradação equivalente em cinco ciclos consecutivos no tratamento do corante laranja de metila, por 9 horas de irradiação para cada ciclo. Já comparando com os resultados obtidos por Shen, Wang e Xiao (2016), apresentou uma redução 11,98% no percentual de degradação o corante utilizando um catalisador TiO_2/CF após cinco ciclos consecutivos, esta redução do percentual de degradação foi superior ao encontrado neste trabalho.

4.2.6 Análises físico-químicas e toxicidade das amostras antes e após tratamento com TiO_2 suportado em politereftalato de etileno

Os resultados das análises físico-químicas e de toxicidade das soluções antes e após os tratamentos $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ e $\text{solar}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$, estão apresentados na Tabela 16. Pode-se verificar uma diminuição da cor aparente, turbidez e COT após o tratamento de ambos os sistemas estudados.

Tabela 16 – Resultado das análises da mistura de corantes antes (A) e após o tratamento $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ (B) e $\text{solar}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ (C)

Parâmetros	(A)	(B)	(C)	CONAMA (430/2011)
pH	6,2	4,7	4,9	5-9
Cor aparente (UH)	239	9,3	8,7	75
Turbidez (NTU)	4,36	0,5	0,4	100
Nitrato (mL.L^{-1})	ND	ND	ND	10
Condutividade elétrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	64,55	211,9	209,8	-
COT (mg.L^{-1})	184,85	3,818	3,579	-
IC50 (mg.L^{-1})	116,8 $\pm$ 0,07	154,1 $\pm$ 0,03	167,9 $\pm$ 0,02	-

ND= não detectado

Fonte: A Autora (2019).

Conforme pode ser observado na Tabela 16, houve uma redução no valor do pH provavelmente devido a oxidação da molécula de corante pelos radicais hidroxila tendo como produtos alguns compostos intermediários, CO_2 , H_2O , íons inorgânicos e ácidos minerais, de acordo com Zangeneh *et al.* (2015), Navarro; Gabald; Gomez-Lopez (2017) e Kribéche *et al.* (2016). O valor obtido do pH está um pouco abaixo do valor permitido pela legislação vigente.

O aumento da condutividade elétrica no processo de degradação do corante, é justificado pela possível presença de íons, como NO_3^- e SO_4^{2-} , oriunda da oxidação da molécula do contaminante em questão. Os resultados corroboram com os resultados obtidos por Garcia *et al.* (2009) e Ajmal *et al.* (2014), mostrando que o mecanismo de ação do catalisador rompeu ligações centrais na estrutura dos corantes.

Já em relação a cor aparente e a turbidez ocorreu um decréscimo de 96,11% e 88,53%, respectivamente. O que significa que o processo de degradação da mistura dos corantes foi eficiente, resultando em uma amostra translúcida. Pode-se constatar na Tabela 16 que os valores obtidos após o tratamento para as análises de cor aparente e de turbidez estão conforme o padrão estabelecido pela Resolução N° 430/2011 do CONAMA. A redução de 97,93% de COT indica uma efetiva oxidação das espécies orgânicas a CO_2 e outros subprodutos, indicando a redução da matéria orgânica oxidável, melhorando como consequência, a qualidade da amostra.

Comparando os resultados de COT deste trabalho com o da literatura pode observar que o tratamento de degradação da mistura de corantes AT e VB foi eficiente apresentando um percentual de redução da matéria orgânica. Oliveira *et al.* (2012) estudando a degradação do corante Ponceau 4R com TiO_2/ZnPc observou uma diminuição 50% do COT em 120 min. Já Oancea e Meltzer (2013) degradando corante tartrazina obteve 80% de degradação do COT utilizando $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ por 120min.

Por meio dos testes de ecotoxicidade aguda realizadas com sementes de alface (*Lactuca sativa*), foi verificado que no controle negativo todas as sementes germinaram, porém no controle positivo não houve germinação da mesma. Este teste verifica que as sementes estavam em condições adequadas para determinar a toxicidades da solução de mistura de corantes e das amostras tratadas pelos sistemas $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ e $\text{solar}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_{2\text{Sup}}$.

Pode ainda ser observado na Tabela 16 os valores da concentração de inibição de 50% de crescimento das radículas da semente de alface (IC_{50}) apresentou uma considerável redução na fitotoxicidade das sementes após ambos os tratamentos, uma vez que o IC_{50} para

as amostras pós-tratamento foram maiores que para a mistura dos corantes. Observou-se também que o tratamento solar foi mais eficiente na redução da fitotoxicidade em relação ao tratamento UVC. No trabalho de Nascimento Junior *et al.* (2018), a degradação dos corantes azul brilhante e amarelo tartrazina também apresentou aumento de 39,31% (v/v) para 87,73% (v/v) no valor do IC50 após o tratamento pelo sistema UVC/H₂O₂/TiO₂, em comparação a solução inicial.

4.3 CATALISADOR TiO₂ SUPORTADO EM LACRE DE ALUMÍNIO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do suporte e TiO₂ suportado para constatar a eficiência do métodos imobilização do catalisador e avaliar a evolução cinética da degradação da mistura dos corantes AT e VB por processos oxidativos avançados. Nesses experimentos foram utilizados o oxidante peróxido de hidrogênio e o catalisador TiO₂ em suspensão e suportado, sob radiação UVC e solar. Além disso, foi avaliado os dados cinéticos do melhor resultado obtino no planejamento fatorial e, posteriormente, realizado caracterização físico-química e toxicidade.

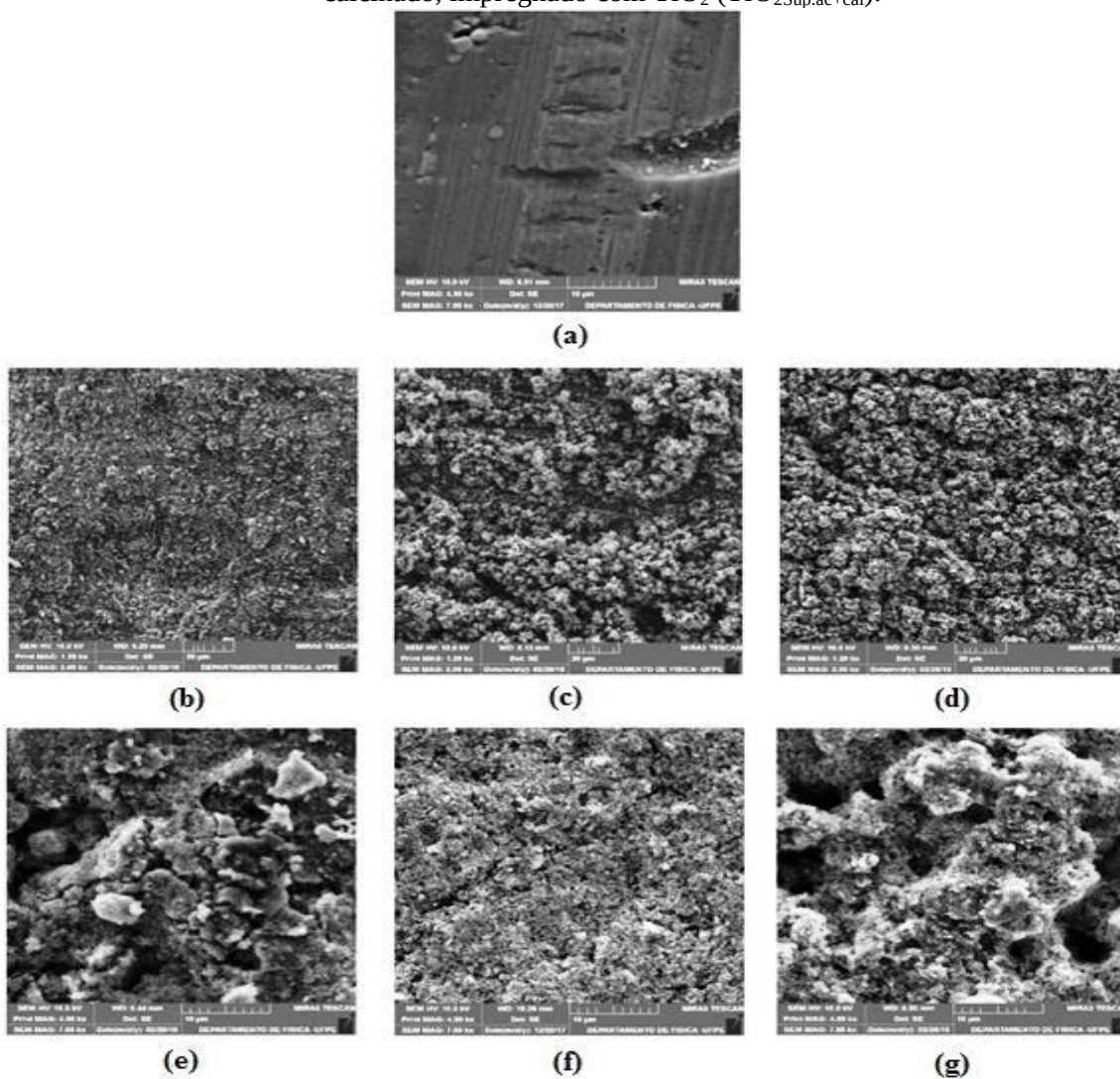
4.3.1 Caracterizações do suporte de alumínio e TiO₂ suportado

A seguir, estão apresentados os resultados de caracterização do suporte de alumínio e TiO₂ suportado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

4.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação da morfologia e das microestruturas da superfície do material pode ser realizada pela microscopia eletrônica de varredura. A Figura 21 apresenta a micrografia por MEV das superfícies dos suportes acidificado (ac), calcinado (cal), acidificado+calcinado (ac+cal), e cada suporte impregnado com TiO₂.

Figura 21- Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 7000 vezes. (a) suporte de alumínio, (b) suporte acidificado (Sup.ac), (c) Sup.ac com TiO_2 ($\text{TiO}_{2\text{Sup.ac}}$), (d) Suporte calcinado (Sup.cal), (e) Suporte acidificado e calcinado (Sup.ac+cal) (f) Suporte acidificado impregnado com TiO_2 ($\text{TiO}_{2\text{Sup.ac}}$), (g) Suporte calcinado impregnado com TiO_2 ($\text{TiO}_{2\text{Sup.cal}}$) e (g) Suporte acidificado e calcinado, impregnado com TiO_2 ($\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$).



Fonte: A Autora (2019).

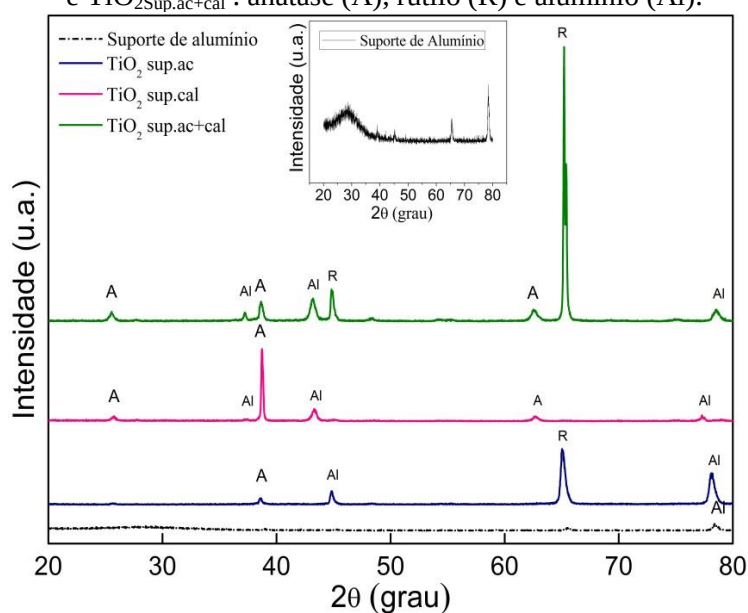
A superfície da malha de alumínio (Figura 21(a)) foi modificada por processos físicos e químicos, com o intuito de aumentar a sua área superficial. Com o tratamento por acidificação e calcinação a superfície apresentou uma característica rugosa e áspera para os três tratamentos (Figuras 21(b), 21(d) e 21(f)), confirmando a eficiência do processo. As superfícies dos suportes supracitados foram revestidas com 100 mg de catalisador TiO_2 , as quais apresentaram um filme irregular, como pode ser observado nas Figuras 21(c), 21(e) e 21(g). Além disso, pode ser observado aglomeração de partículas de TiO_2 no material,

mostrando que este foi bem aderido à superfície e constatando que o método utilizado no processo de imobilização do catalisador foi eficiente.

4.3.1.2 Difratometria de raios X

O estudo dos padrões de DRX das amostras permite analisar a fase e a estrutura do material. Na Figura 22, está representada a difratometria de raio X do suporte de malha de alumínio e dos suportes impregnados com o TiO_2 .

Figura 22 - Difratomogramas de raios-X: suportes de alumínio, Suporte de alumínio TiO_2 Sup.ac, TiO_2 Sup.cal e TiO_2 Sup.ac+cal . anatase (A), rutilo (R) e alumínio (Al).



Fonte: A Autora (2019).

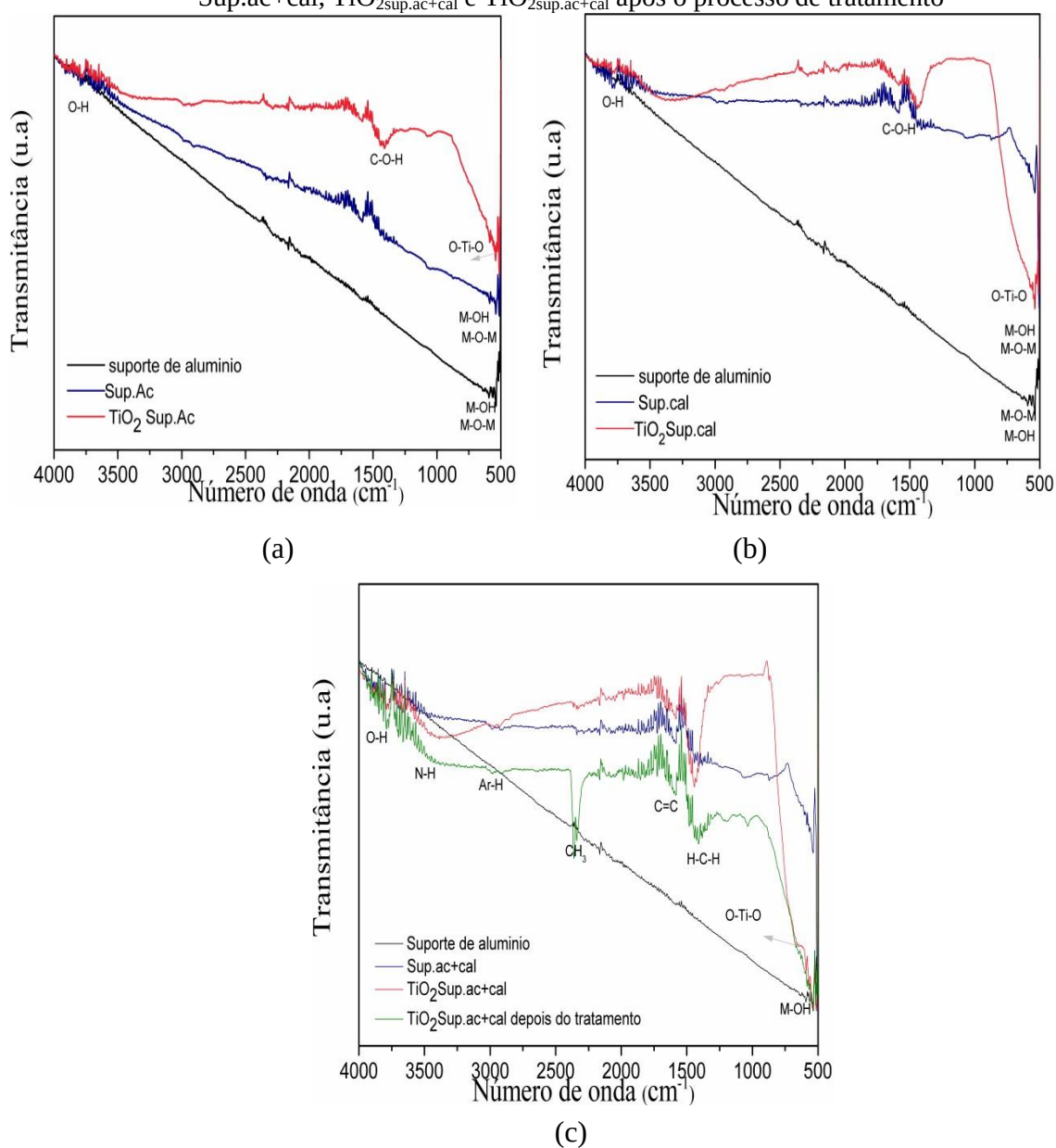
Constatou-se pela Figura 22 que os picos cristalinos dos componentes anatase e rutilo do TiO_2 são visíveis para todas as amostras de suporte impregnadas. Além disso, foi observado nos difratogramas de raios X que o processo TiO_2 sup.ac+cal apresentou picos mais intensos quando comparado aos demais processos de tratamento da malha de alumínio.

Os picos a $37,15^\circ$, $43,22^\circ$, $44,84^\circ$, $77,24^\circ$ e $78,37^\circ$ referente ao Al na Figura 22, provavelmente são relativos à presença do substrato metálico de alumínio da malha. Após a adição de TiO_2 na matriz de alumínio, foram verificados vários picos característicos da anatase TiO_2 (JCPDS 00-021-1272) a 2θ de $25,24^\circ$ (101), $38,6^\circ$ (112), $48,13^\circ$ (200), e $62,82^\circ$ (204). Nesses espectros os picos atribuídos ao rutilo TiO_2 (JCPDS 00021-1276) a 2θ de $44,77^\circ$ (210) e $65,12^\circ$ (221) foram observados no padrão DRX do fotocatalisador TiO_2 no suporte. A análise dos dados apresentados indica a imobilização bem sucedida de TiO_2 na matriz de alumínio.

4.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada por Fourier (FTIR) das amostras foi conduzida na faixa de $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Os espectros do suporte acidificado (ac), calcinado (cal), acidificado+calcinado (ac+cal), do suporte impregnado com TiO_2 , e do suporte $\text{TiO}_{2\text{sup.ac+cal}}$ utilizados no processo de fotocatalise da solução aquosa de corante AT e VB estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 - FTIR dos suportes de alumínio. (a) Sup.ac e $\text{TiO}_{2\text{sup.ac}}$; (b) Sup.cal e $\text{TiO}_{2\text{sup.cal}}$ e (c) Sup.ac+cal, $\text{TiO}_{2\text{sup.ac+cal}}$ e $\text{TiO}_{2\text{sup.ac+cal}}$ após o processo de tratamento



Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 23, os espectros referentes a malha de alumínio e aos suportes permitiu observar a banda por modos de estiramentos M-OH e M-O-M na região $< 800 \text{ cm}^{-1}$, conforme apresentado por Feng *et al.* (2017). Após a imobilização com TiO_2 , observou-se que os picos característicos do metal desapareceram. A banda de absorção típica em 600 cm^{-1} , referente à ligação O-Ti-O, foi identificada conforme Askari *et al.* (2017) e Ludwichk *et al.* (2016), o que mostra que o dióxido de titânio recobriu o filme do suporte.

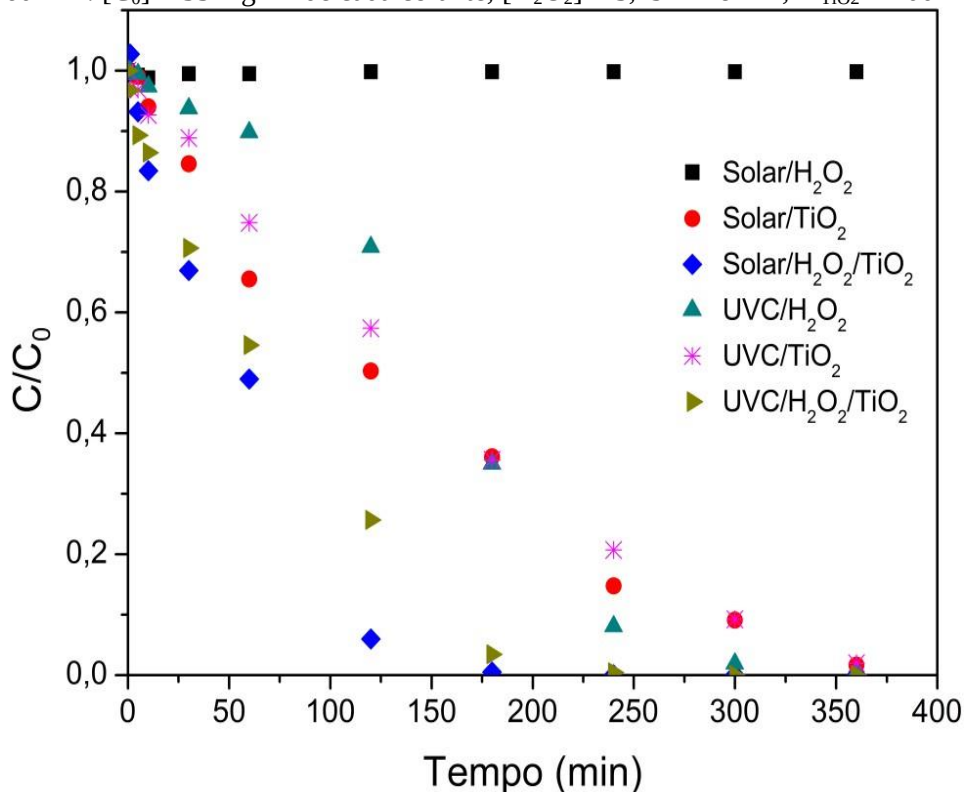
Ainda na Figura 23(c), pode-se observar o espectro do suporte TiO_2 sup ac+cal, após o tratamento da solução da mistura de corante, o qual exibiu frequências de estiramento de grupos envolvendo hidrogênio. Nota-se a ocorrência de frequências relativamente altas, tais como O-H ($3590\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$), N-H ($3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$) e o estiramento do anel aromático ($\sim 3030 \text{ cm}^{-1}$). A presença de um grupo amino e do anel aromático já era esperada, devido às estruturas das moléculas dos corantes AT e VB. Em $2300\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$ são ilustrados as bandas associados com o estiramento das ligações simples covalentes em $-\text{CH}_2$, na banda de 1600 cm^{-1} tem-se o estiramento das ligações C-C dos anéis de benzeno, e em $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ a torção na superfície da ligação em $-\text{CH}_2$, segundo Solomons e Fryhle (2007).

Os resultados obtidos do FTIR, na Figura 23(c), confirmam a existência de TiO_2 , após a degradação dos corantes, certificando a eficiência do processo de imobilização do TiO_2 nos suportes feitos com lacre de alumínio de latas de bebidas pós-consumo.

4.3.2 Avaliação da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 suportado em malha de alumínio com radiação ultravioleta

Nos testes preliminares, utilizando o TiO_2 em suspensão, não houve degradação efetiva em nenhum dos experimentos realizados sem radiação, pois radicais livres não são formados efetivamente na ausência de radiação. Os sistemas de fotólise direta não apresentaram bons resultados, o que já era esperado, em razão da alta estabilidade dos corantes sintéticos quando expostos à luz. Apenas 9,48 e 9,91% da mistura dos corantes foram degradados em 360 minutos quando expostas às radiações UVC e solar, respectivamente. O comportamento dos demais sistemas avaliados no teste preliminar apresentou taxas de degradação, conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24 - A evolução cinética para a degradação da mistura de corantes vermelho *bordeaux* e amarelo tartrazina em solução aquosa por processos de oxidação com o TiO_2 em suspensão duração de 360 min: $[C_0] = 35 \text{ mg L}^{-1}$ de cada corante; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,79 \text{ mmol L}^{-1}$; $m_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ mg}$.

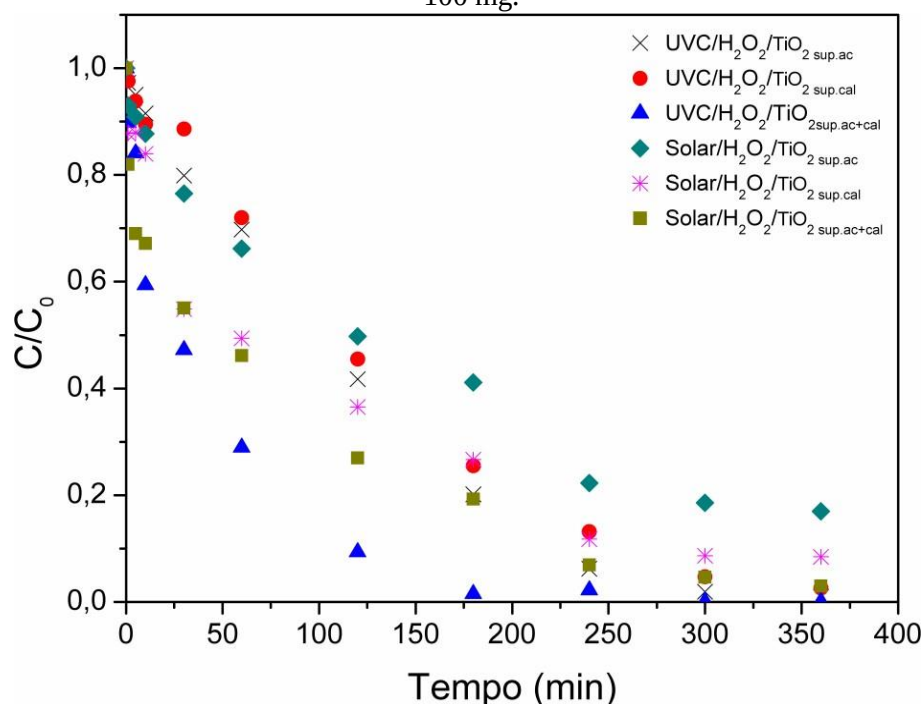


Fonte: A Autora (2019).

Como pode ser observado na Figura 24 todos os sistemas apresentaram mais de 95% de degradação da mistura de corantes, em 360 minutos, com exceção do sistema solar/ H_2O_2 . Os sistemas mais eficientes foram o UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ e o solar/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, alcançando 97,17% e 95,52% de degradação, respectivamente, em 180 minutos, como pode ser visto na Figura 24. Segundo Salaeh *et al.* (2016) esse resultado pode ser devido a combinação do TiO_2 e do H_2O_2 , uma vez que o peróxido de hidrogênio pode causar a foto geração de radicais na superfície do TiO_2 , evitando a recombinação elétron-lacuna e o aumento da taxa de geração de $\text{OH}^\bullet$, consequentemente, tornando elevadas as taxas de degradação.

Com base nesse resultado, foi realizado um teste preliminar para ambos os sistemas (UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ e o solar/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$) utilizando o TiO_2 suportado. O resultado deste teste está apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Experimentos POA para os sistemas com radiação UVC e solar para os três suportes (suporte acidificado (Sup.ac), suporte calcinado (Sup.cal) e suporte acidificado e calcinado (Sup. Ac+cal)) imobilizados com TiO_2 : $[C_0] = 35 \text{ mg L}^{-1}$ de cada corante; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,79 \text{ mmol L}^{-1}$; $m_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ mg}$.



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a Figura 25, os melhores resultados foram obtidos pelo TiO_2 Supac+cal para os sistemas UVC e solar, atingindo 98,0% e 78,7% de degradação para as duas radiações, respectivamente, após 180 minutos. Tratamentos térmicos, como a calcinação, são capazes de criar poros de maior tamanho em estruturas polidas, melhorando a aderência do TiO_2 na superfície do metal, explicando o aumento da eficiência, quando o material passa por prévio tratamento térmico (RYU *et al.*, 2013). Conforme Ovaysi e Piri (2014) alguns relatos também mostraram que, dependendo do substrato, o meio ácido pode causar alteração do espaço poroso, melhorando a superfície do suporte.

De acordo com a literatura, a maioria dos sistemas POA tende a seguir um modelo de pseudo-primeira ordem, em virtude da grande diferença da concentração do poluente em relação as espécies oxidantes (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015; SOOD *et al.*, 2015; SHEN; WANG; XIAO, 2016). Os estudos da cinética de degradação para os sistemas POA, com TiO_2 Sup.ac+cal, foram ajustados para modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, e seus parâmetros cinéticos foram calculados, como mostra a Tabela 17.

Tabela 17- Parâmetros do modelo pseudo-primeira ordem para os de POA com TiO_2 e $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$.

Sistema	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	% degradação
UVC/ H_2O_2 / TiO_2	0,94	0,0208	33,32	97,17
UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$	0,99	0,0231	30,01	98,00
Solar/ H_2O_2 / TiO_2	0,94	0,0236	29,37	95,52
Solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$	0,99	0,0094	73,74	78,70

Fonte: A Autora (2019).

Pode ser observado na Tabela 17 que todos os sistemas apresentaram um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando valores de R^2 superiores a 0,90. O sistema UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ apresentou dados das constantes cinéticas 1,1 vezes maior e tempo de reação meia-vida ($t_{1/2}$) 1,11 vezes menor em relação ao sistemas UVC/ H_2O_2 / TiO_2 , constatando-se eficiência do processo de degradação da mistura dos corantes quando utilizado o TiO_2 suportado. Embora o resultado do solar (78,7%) seja inferior ao processo com radiação UVC (98,0%), para os sistemas com TiO_2 suportado, o experimento solar natural está associado a custos de demanda de energia muito menores e ainda apresenta eficiência relativamente boa.

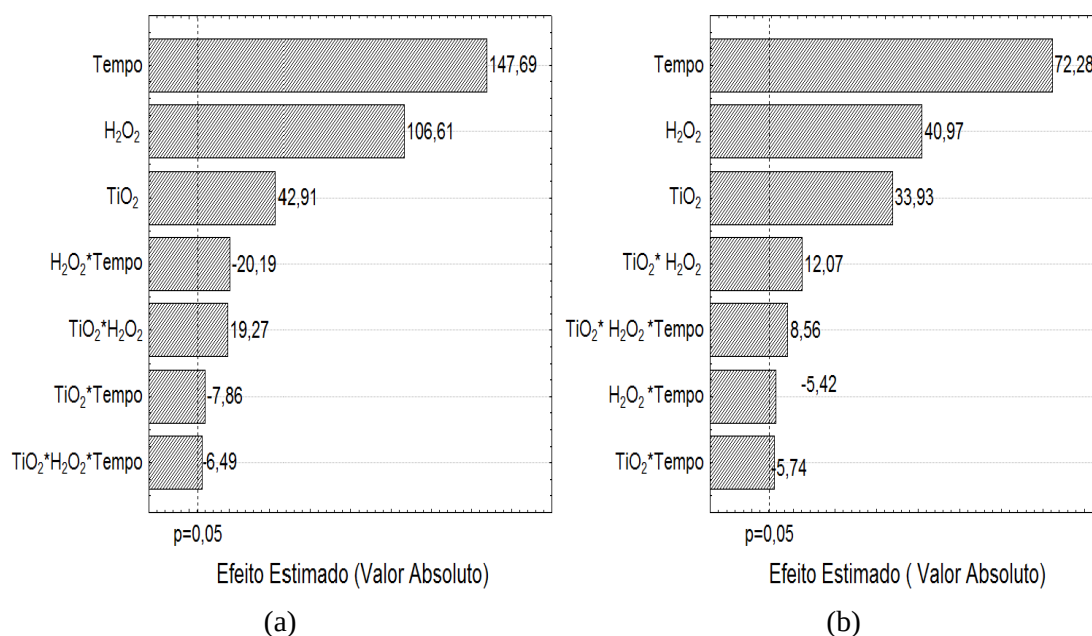
O sistema solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ apresentou aproximadamente 40% da eficiência quando comparado ao sistema solar/ H_2O_2 / TiO_2 , no entanto, o percentual de degradação foi superior a 75%. Esse resultado é provavelmente devido aos sistemas com filmes de TiO_2 suportados que apresentam uma estrutura densa, com área de superfície menor, possuindo menor eficiência de captura de radiação e maior resistência ao transporte. Sendo assim, tem-se uma limitação da atividade fotocatalítica, quando comparado com o catalisador em suspensão, o que também foi observado por Shen, Wang e Xiao (2016) e Rostami-Vartooni *et al.* (2016).

Embora a transferência de massa seja menor em experimentos imobilizados com TiO_2 , ainda assim, justifica-se a sua utilização, devido aos custos de separação do catalisador em suspensão, por provocar em alguns casos, inviabilidade no processo de tratamento do contaminante, conforme Hir *et al.* (2017). Dessa forma, os resultados para UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ foram considerados satisfatórios para o processo de degradação da mistura dos corantes, sendo assim, ambos foram utilizados nos estudos posteriores.

4.3.3 Planejamento fatorial para TiO_2 suportado em malha de alumínio

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado para os sistemas com TiO_2 suportado, UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$, por ter apresentado melhores resultados de degradação da mistura de corante no estudo preliminar. A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial, foram obtida as cartas de Pareto pelo *software Statistic 6.0*, para avaliar a significância das variáveis (Figura 26). O erro puro do experimento foi estimado em 0,056 e 0,145 para os sistemas UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ e solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$, respectivamente.

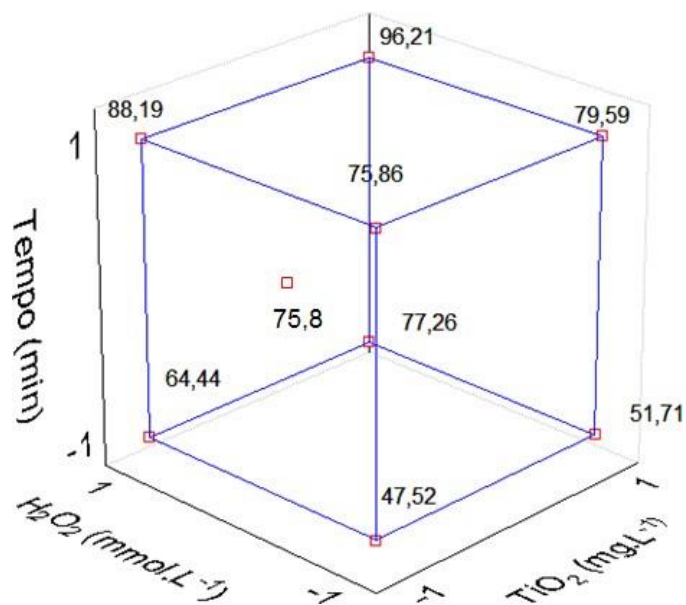
Figura 26 - Cartas de Pareto geradas a partir dos resultados do planejamento fatorial 2^3 . (a) UVC/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$ e (b) solar/ H_2O_2 / $\text{TiO}_{2\text{Sup.ac+cal}}$



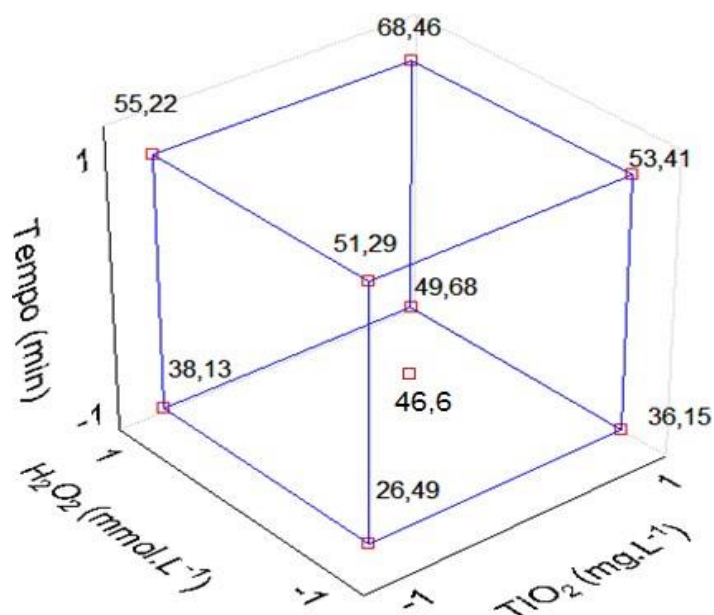
Fonte: A Autora (2019).

De acordo com as cartas de Pareto, é possível verificar que todos os efeitos principais e de interação têm significância estatística em um nível de 95% de confiança ($p > 0,05$), para os níveis estudados. Como todos os efeitos de interação de foram estatisticamente significativos os efeitos devem ser interpretados conjuntamente através das gráfico cubo apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Cubo mostrando os resultados em termo de % para a degradação da mistura de corantes de acordo com as variáveis TiO_2 versus H_2O_2 versus tempo: (a) sistema UVC/ H_2O_2 / TiO_2 sup.ac+cal, e (b) sistema solar/ H_2O_2 / TiO_2 sup.ac+cal.



(a)



(b)

Fonte: A Autora (2019).

A partir dos resultados apresentados, na Figura 27, para os sistemas UVC/ H_2O_2 / TiO_2 Sup.ac+cal e solar/ H_2O_2 / TiO_2 Sup.ac+cal pode-se afirmar que, à medida que os valores das variáveis aumentaram, ocorreu um aumento no percentual de degradação da mistura dos corantes de 46,28% para 94,96% e de 26,71% para 68,69%, respectivamente. A

partir da análise dos dados do planejamento fatorial verificou-se que o melhor resultado obtido, para ambos os sistemas estudados, foi para o maior nível avaliado de todas as variáveis estudadas, ou seja, 1333 mg.L⁻¹ de TiO₂, 5,79 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ em 120 min. Em relação a variação da concentração de H₂O₂ avaliada os resultados corroboram com Shen, Wang e Xiao (2016), que estudaram a otimização do processo de degradação de corantes com aumento da quantidade de H₂O₂.

Comportamento similar foi observado por Barros *et al.* (2014) e Santos *et al.* (2018), os quais verificaram que o aumento da massa de TiO₂ imobilizado em politereftalato de etileno (PET) e poliestireno (PS), respectivamente, aumentava a atividade fotocatalítica do sistema estudado. Resultados semelhantes também foram obtidos por Hir *et al.* (2017), quando investigaram o aumento de massa de TiO₂ suportado em polietersulfona. Segundo Alalm, Tawfik e Ookawara (2016), maiores quantidades de catalisadores contribuem para o aumento na produção de pares eletro-lacuna na superfície do TiO₂, e, conseqüentemente, geram aumento na produção de radicais hidroxila.

A análise estatística realizada permitiu obter modelos empíricos, como mostrado nas Equações 45 e 46, para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/ TiO₂Sup.ac+cal, respectivamente. O modelo linear descreveu a eficiência da degradação de corantes (D(%)), dentro do intervalo de estudo, para as variáveis com significância estatística.

$$D_{UVC}(\%) = 72,59848 + 12,36561X_{time} + 3,59300X_{TiO2} + 8,92669X_{H2O2} - 0,65852X_{TiO2}X_{time} + 1,61364X_{H2O2}X_{TiO2} - 1,69080X_{H2O2}X_{time} - 0,54354X_{H2O2}X_{TiO2}X_{time} \quad (45)$$

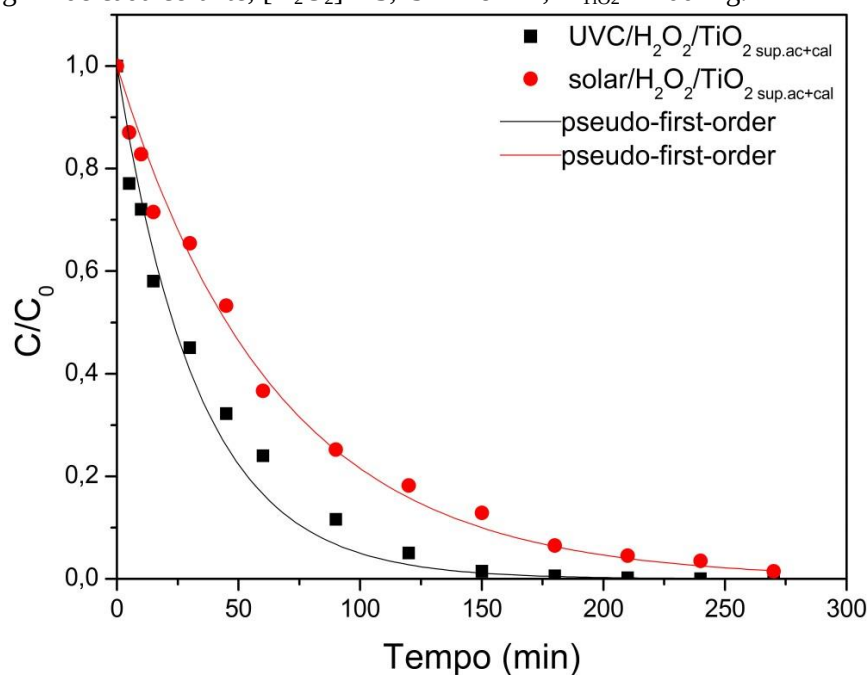
$$D_{Solar}(\%) = 47,35410 + 9,74109X_{time} + 4,57280X_{TiO2} + 5,52164X_{H2O2} - 0,73050X_{TiO2}X_{time} + 1,62641X_{H2O2}X_{TiO2} - 0,77387X_{H2O2}X_{time} + 1,15471X_{H2O2}X_{TiO2}X_{time} \quad (46)$$

De acordo com resultados do planejamento fatorial pode-se constatar que modelos empíricos propostos foram capazes de prever seu comportamento em um nível de 95% de confiança, para os níveis estudados, com coeficiente de determinação de 0,992 e 0,989, respectivamente.

4.3.4 Cinética da degradação para TiO₂ suportado em malha de alumínio

Os estudos cinéticos foram conduzidos nas condições do melhor ensaio do planejamento fatorial, para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal. A Figura 28 apresenta os gráficos de degradação da mistura dos corantes em reatores de bateladas.

Figura 28 - Estudos cinéticos de degradação da mistura de corantes para sistemas de radiação UVC e solar. [C₀] = 35 mg L⁻¹ de cada corante; [H₂O₂] = 5,79 mmol L⁻¹; m_{TiO₂} = 200 mg.



Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 28, observou-se que os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal degradaram da mistura dos corantes 99,44 e 93,44%, no tempo de 180 min, respectivamente. Ambos os sistemas obtiveram um tempo menor de degradação, em relação ao teste preliminar das malhas após o planejamento fatorial. Pode-se verificar que os sistemas empregando radiação solar precisaram de mais tempo para que se obtivesse maior degradação alcançando 100% de degradação em 270 min. Isso pode ser devido a intensidade de radiação ao longo do tempo, entretanto a utilização desta fonte de radiação é mais econômico e tendo uma grande disponibilidade no território Brasileiro.

Os dados foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira-ordem e seus parâmetros estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18- Parâmetros calculados para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal

Sistema	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
UVC/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal	0,988	0,030	25,29
Solar/H ₂ O ₂ /TiO ₂ Sup.ac+cal	0,990	0,015	47,80

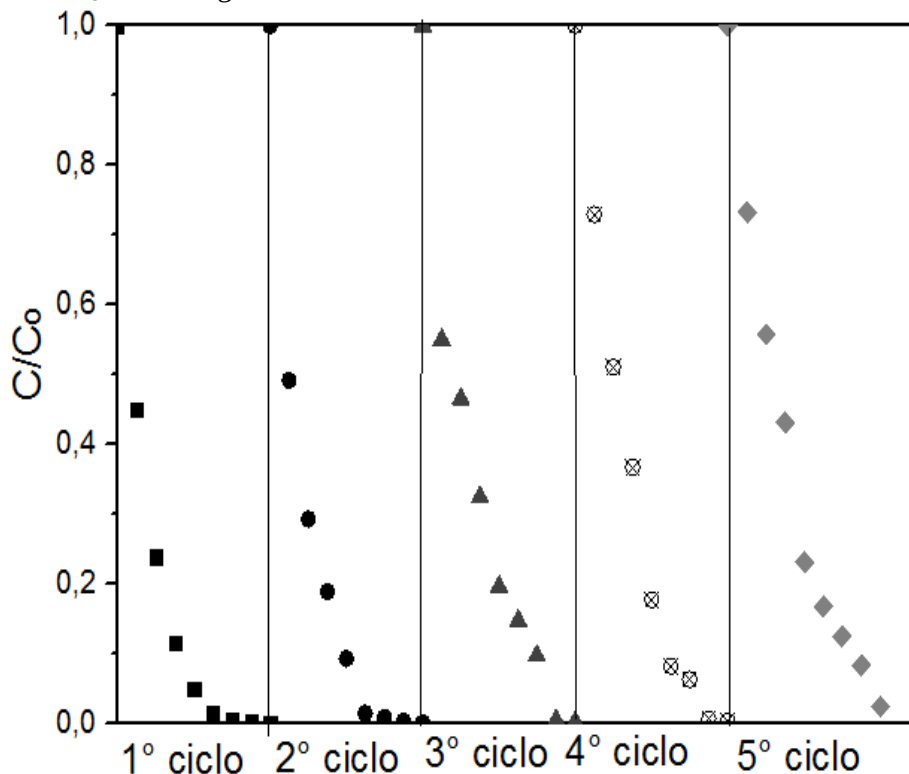
Fonte: A Autora (2019).

Os valores das constantes cinéticas, apresentadas na Tabela 18, mostraram que a velocidade de degradação dos corantes é maior para o sistema UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal que para o solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal, como já constatado na Figura 28. Comparando os resultados obtidos no estudo cinético e nos testes preliminares da malha de alumínio acidificada e calcinada, pode-se observar que houve um aumento da constante cinética de 18,61% e 54,25% para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e sistemas solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal, respectivamente. Em referência aos tempos de meia- vida (t_{1/2}), diminuíram de 30,01 min para 25,29 min e de 73,74 min para 47,8 min para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal, respectivamente. Para ambos os sistemas os dados apresentaram um bom ajuste ao modelado de pseudo-primeira ordem apresentando os coeficientes de regressão linear (R²) superiores a 0,90. Desse modo, pode-se constatar que a definição das condições de trabalho para os processos pelo planejamento fatorial foi eficiente. Esse mesmo comportamento foi observado por Barros *et al.* (2014) que quando aumentou a massa de TiO₂, no suporte de PET, obteve um aumento na constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem.

4.3.5 Reuso do TiO₂ suportado em malha de alumínio

O reuso do TiO₂Sup.ac+cal para degradação da mistura dos corantes AT e VB, foi testado no sistema UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal utilizando 35 mg.L⁻¹ de cada solução, por 5 h de irradiação, para cada ciclo, conforme ilustra a Figura 29. Foi utilizado o estudo do reuso com a radiação UVC devido o processo de degradação da mistura dos corantes ser de forma continua.

Figura 29- Estudo da eficiência do reuso do suporte em 5 ciclos de 5 h cada para a degradação da mistura de corantes para o sistema UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal. [C₀] = 35 mg L⁻¹ de cada corante; [H₂O₂] = 5,79 mmol L⁻¹; m_{TiO₂} = 200 mg.



Fonte: A Autora (2019).

Foi constatado pela Figura 29 que o sistema UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal manteve degradação superior a 98% mesmo após 5 ciclos de reuso consecutivos de 5 horas cada, ratificando a eficiência o processo de confecção do suporte com TiO₂.

Esse resultado foi melhor do que os apresentados por Aoudjit *et al.* (2018) que descrevem em seu trabalho que houve uma perda de 10% na eficiência na degradação de tartrazina, após 2 ciclos de reuso, utilizando uma membrana de TiO₂/P(VDF-TrFE) e radiação solar e por Škorić *et al.* (2016) que estudaram o TiO₂ imobilizado em micropartículas à base de quitosana e foi mantida praticamente a mesma eficiência na remoção de corantes têxteis, após 3 ciclos.

4.3.6 Análises físico-químicas e toxicidade das amostras antes e após tratamento com TiO₂ suportado em malha de alumínio

As análises foram realizadas com a mistura de corantes antes e após tratamento UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal para verificar a eficiência do processo e seus resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados das análises da mistura de corantes antes (A) e após o tratamento UVC/H₂O₂/ TiO₂Sup.ac+cal. (B) e solar/H₂O₂/ TiO₂Sup.ac+cal. (C)

Parâmetros	(A)	(B)	(C)	CONAMA (430/2011)
pH	6,2	4,6	4,8	5-9
Cor aparente (UH)	239	10,3	9,7	75
Turbidez (NTU)	4,36	0,4	0,3	100
Nitrato (mL.L ⁻¹)	ND	ND	ND	10
Condutividade elétrica (µs.cm ⁻¹)	64,5	265,6	264,8	-
COT (mg.L ⁻¹)	184,8	4,2	3,9	-
IC50(mg.L ⁻¹)	148,01±0,06	179,65±0,05	180,03±0,09	-

ND= não detectado

Fonte: A Autora (2019).

A partir das análises físico-químicas (Tabela 19), verificou-se uma diminuição do pH, da cor aparente, da turbidez e do COT, após o tratamento das amostras. Pôde-se observar que não houve diferença relevante entre os tratamentos UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal. e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal. Isso posto, para fins de comparação com a solução inicial da mistura dos corantes, foi utilizado o tratamento UVC/H₂O₂/ TiO₂Sup.ac+cal.

A referida análise permitiu comprovar que houve uma redução de aproximadamente 4 vezes na cor aparente e de 11 vezes na turbidez, indicando que o processo de degradação da mistura dos corantes foi eficiente. De acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2011) os valores obtidos para cor aparente e turbidez estão dentro do padrão estabelecido. Em relação à condutividade da amostra final, constatou-se um aumento de 4 vezes em relação à amostra inicial. Esse fato pode ter ocorrido devido à formação de espécies iônicas, após o processo de degradação das moléculas orgânicas, segundo Rozas *et al.* (2016).

No que se refere ao valor do pH, para a amostra foi de 6,23, antes do tratamento, e 4,6 para a amostra, após o tratamento, devido a oxidação da molécula de corantes pelos radicais hidroxila, promovendo à geração de espécies iônicas, supracitadas na análise de condutividade elétrica. Este fato explica porque o pH encontrado está um pouco abaixo do que permitido pela legislação.

Para estimar a mineralização da solução de corante, foi realizada a análise de carbono orgânico total (COT). Por meio da análise dos dados, verificou-se uma conversão de 97,7%

do COT da misturas dos corantes, após o tratamento indicando uma melhora na qualidade da água. Segundo as observações de Hir *et al.* (2017), o processo de descoloração é muito mais rápido do que aquele empregado na mineralização do corante. Esse fenômeno acontece devido à formação de subprodutos intermédios estáveis, os quais exigem mais tempo para que ocorra a mineralização total.

O teste de ecotoxicidade/aguda foi realizado com a semente de alface (*Lactuca sativa*). Primeiramente, foram realizados os testes de controle para verificar as condições das sementes. No controle negativo, utilizou-se de água destilada e observou-se que todas as sementes germinaram, porém, no controle positivo empregando sulfato de mercúrio ($0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$), não houve germinação das sementes. Após os testes, foi determinada a toxicidades da mistura de corantes e das amostras tratadas pelos sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal. Continuando a avaliar a Tabela 19, verificou-se uma diminuição da fitotoxicidade aguda, após aplicação do tratamento da solução do corante com o aumento do IC50. Desta forma, constatou-se que é preciso uma concentração maior do corante, para poder inibir 50 % do crescimento da raiz, ou seja, o processo de remoção do contaminante no meio foi eficiente, pois o sistema estudado apresentou menor toxicidade.

4.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O TiO₂ SUPORTADO COM A LITERATURA

A Tabela 20 apresenta alguns resultados encontrados na literatura para degradação de corantes, bem como os resultados obtidos neste trabalho a respeito de fotodegradação.

Tabela 20 - Processos fotocatalíticos usando TiO₂ suportado

Corante	[C ₀] (mg.L ⁻¹)	Radiação/ Catalisador	Degradação (%)	Tempo (min)	k (min ⁻¹)	Referência
Amarelo tartrazina	10	Solar/TiO ₂ / PVDF-TRFE	77,77	300	0,3	Aoudjit <i>et al.</i> (2018)
	20		57,72		0,18	
	30		46,57		0,12	
Mistura eritrozina e azul brilhante	60	UVC/TiO ₂ poliestireno / H ₂ O ₂	98	180	0,0194	Santos <i>et al.</i> (2018)
Vermelho <i>bordeaux</i>	10	UVC/GO/ TiO ₂ -Ag	99,8	240	0,0191	Roşu <i>et al.</i> (2016)
		Solar/ GO / TiO ₂ -Ag	100		0,0552	
Vermelho <i>bordeaux</i>	2	Solar/ Tungstênio - TiO ₂	93,25	180	-	Shahmoradi <i>et al.</i> (2011)
Azul brilhante			74,31			
Mistura amarelo tartrazina (AT) e vermelho <i>Bordeaux</i> (VB)	35 de cada corante	UVC/H ₂ O ₂ / TiO ₂ Sup	99,14	180	0,030	Autor
		Solar/H ₂ O ₂ / TiO ₂ Sup	99,85		0,022	
		UVC/H ₂ O ₂ / TiO ₂ Sup.ac+cal	99,44		0,030	
		Solar/H ₂ O ₂ / TiO ₂ Sup.ac+cal	93,44		0,015	

¹PVDF-TrFE= Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoetileno); GO= Oxido de grafeno
Fonte: A Autora (2019).

Como pode ser observado na Tabela 20, dos processos estudados com TiO₂ suportados nesses trabalho o sistema solar/H₂O₂/TiO₂Sup (99,85%) apresentou maior degradação da mistura de corantes. Comparando o percentual de degradação da mistura de corantes para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup (99,14%) e UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal (99,44%) pode-se verificar que a diferença foi pequena. Já em relação aos resultados obtidos para os sistemas solar/H₂O₂/TiO₂Sup (99,85%) e solar/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal (93,44) houve uma maior diferença no percentual de degradação da mistura de corantes, provavelmente, devido variação da

incidência de luz do dia em que foi realizado os experimentos, ou ainda a forma geométrica do suporte de PET ter possibilitado uma melhor captação da radiação solar.

Esses resultados corroboram com Aoudjit *et al.* (2018) e Shahmoradi *et al.* (2011) os quais observaram que a utilização de catalisador suportado pode-se ser eficiente no processo de degradação de contaminante, mesmo com a diminuição da área superficial e da transferência de massa. Já comparando os resultados obtidos por Santos *et al.* (2018), em relação a taxa de degradação da mistura de corante em 180 min, o valor da constante de degradação (k) foi menor do que os valores encontrados neste trabalho para os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂Sup e UVC/H₂O₂/TiO₂Sup.ac+cal.

Entretanto, os resultados obtidos por Roşu *et al.* (2016) apresentaram percentual de degradação um pouco maior do que o obtido neste trabalho, isso pode ser devido ao maior tempo de exposição fotocatalítica e menor concentração de corante utilizado no processo de degradação. Já em relação às constantes de equilíbrio apresentaram resultados inferiores para radiação UVC e superiores para radiação solar quando comparado com os valores experimentais deste trabalho.

Dentre a maioria dos processos citados na Tabela 20, o processo de imobilização do TiO₂ no suporte PET e em malha de lacre de alumínio apresentaram a vantagem de ser um material reciclado tornando, possivelmente, um processo de baixo custo. Além disso, a técnica utilizada para imobilizar o catalisador é simples, e apresentou uma boa eficiência da adesão do TiO₂ na superfície do suporte. Sendo assim é recomendado a utilização desses suportes para processos fotocatalíticos na degradação da mistura de corantes estudadas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O catalisador sintetizado que apresentou melhor atividade fotocatalítica para a degradação dos corantes AT e VB separadamente foi o C/N/TiO₂-350-O₂. Entretanto, quando comparado com o TiO₂ P25 comercial, o primeiro apresentou um maior tempo de degradação das amostras.

O processo de imobilização de TiO₂ P25 sobre a superfície do PET e da malha de lacre de alumínio foram eficientes como demonstrado nas caracterizações por DRX e FTIR, proporcionando uma alternativa de reutilização dos materiais.

Dentre os POA estudados nos testes preliminares, os que apresentaram melhores desempenhos na degradação foram UVC/H₂O₂/TiO₂^{Sup}, solar/H₂O₂/TiO₂^{Sup}, UVC/H₂O₂/TiO₂^{sup.ac+cal} e solar/H₂O₂/TiO₂^{sup.ac+cal}, podendo observar o efeito sinérgico da associação do TiO₂ com o H₂O₂. Contudo, o processo empregando radiação UVC proporcionou melhores resultados do que o solar, quando o TiO₂ foi imobilizado. Porém, o processo solar ainda representa uma boa estratégia energética na degradação da solução de corantes, devido ao baixo custo, renovável e alta disponibilidade no Brasil, principalmente nordeste.

Os dados experimentais apresentaram um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem da cinética de degradação dos processos UVC/H₂O₂/TiO₂^{Sup}, solar/H₂O₂/TiO₂^{Sup}, UVC/H₂O₂/TiO₂^{sup.ac+cal} e solar/H₂O₂/TiO₂^{sup.ac+cal}. Verificou-se ainda que o TiO₂^{Sup} e o TiO₂^{sup.ac+cal} podem ser utilizados até 5 ciclos com perda inferior a 1% no percentual de degradação.

Os testes de fitotoxicidade asseguraram a eficiência do tratamento na redução do potencial tóxico da amostra, aumentando a IC₅₀ para as amostras tratadas em comparação com a solução inicial, e também obteve redução nas análises de cor aparente, COT e turbidez sendo verificada a qualidade da amostra tratada. A partir destes resultados, os sistemas UVC/H₂O₂/TiO₂^{Sup}, solar/H₂O₂/TiO₂^{Sup}, UVC/H₂O₂/TiO₂^{sup.ac+cal} e solar/H₂O₂/TiO₂^{sup.ac+cal} apresentaram eficiência na degradação de soluções aquosas dos corantes amarelo tartrazina e vermelho *bordeaux*.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante do que foi exposto neste trabalho as perspectivas a seguir foram formuladas visando melhorar os catalisadores e, conseqüentemente, o processo de degradação da mistura

de corantes. Além disso, propor uma ampliação escalar do processo de degradação visando à aplicabilidade industrial do tratamento desses efluentes oriundos da indústria de alimentos.

- Realizar estudos de síntese dos catalisadores dopados com variação de temperatura de calcinação com intuito de melhorar o que foi desenvolvido neste trabalho;
- Suportar os catalisadores de TiO_2 dopado com N e C em PET e malha de alumínio;
- Fazer experimentos com a mistura de corantes para estes catalisadores suportados em PET e malha de alumínio e avaliar o comportamento de degradação da mistura de corantes;
- Avaliar o processo de degradação em efluente real de indústria alimentícia utilizando os sistemas com $\text{TiO}_{2\text{Sup}}$ e $\text{TiO}_{2\text{Sup}\cdot\text{ac}+\text{cal}}$; e
- Efetuar uma avaliação técnico-econômica dos processos que apresentaram maior eficiência na degradação dos corantes.

REFERÊNCIAS

- ABELEDIO-LAMEIRO, M. J.; REBOREDO-FERNÁNDEZ, A.; POLO-LÓPEZ, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; ARES-MAZÁS, E.; GÓMEZ-COUSO, H. Photocatalytic inactivation of the waterborne protozoan parasite *Cryptosporidium parvum* using $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ under simulated and natural solar conditions. **Catalysis Today**, v. 280, p. 132–138, 2017.
- ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**, 2017. Arquivo em PDF. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/download-panorama-2017/>. Acesso em: 01 dezembro de 2018.
- ADAK, A.; MANGALGIRI; LEE, J.; BLANEY, L. UV irradiation and UV- H_2O_2 advanced oxidation of the roxarsone and nitarosone organoarsenicals. **Water Research**, v. 70, p. 74–85, 2015.
- AHMADI, M.; RAMEZANI MOTLAGH, H.; JAAFARZADEH, N.; MOSTOUFI, A.; SAEEDI, R.; BARZEGAR, G.; JORFI, S. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/ TiO_2 nano-composite. **Journal of Environmental Management**, v. 186, n. 2016, p. 55–63, 2017.
- AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1929–1937, 2016.
- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317–322, 2014.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington DC, 2005.
- AOUDJIT, L.; MARTINS, P. M.; MADJENE, F.; PETROVYKH, D. Y.; LANCEROS-MENDEZ, S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 408–416, 2018.
- ARTIGA-ARTIGAS, M.; ACEVEDO-FANI, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Improving the shelf life of flow-fat cut cheese using nano emulsion-based edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. **Food Control**, v. 76, p. 1–12, 2017.
- ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 826–838, 2015.
- ASKARI, M. B.; TAVAKOLI BANIZI, Z.; SEIFI, M.; BAGHERI DEHAGHI, S.; VEISI, P. Synthesis of TiO_2 nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO_2 nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO_2 /MWCNT nanocomposite. **Optik**, v. 149, p. 447–454, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS (ABIA). **Relatório anual** 2014. Disponível em: [http:// www.abia.org.br/anexos/relarotirioanualABIA2014](http://www.abia.org.br/anexos/relarotirioanualABIA2014). Acesso em: 25 de janeiro de 2016.

ATITAR, M. F.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; BAHNEMANN, D.; AFANASEV, D.; EMELINE, A. V. Mesoporous TiO₂ nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 417–424, 2015.

AYATI, A.; AHMADPOUR, A.; BAMOHARRAM, F. F.; TANHAEI, B.; MÄNTTÄRI, M.; SILLANPÄÄ, M. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. **Chemosphere**, v. 107, p. 163–174, 2014.

AZZI, V.; KANSO, A.; KAZPARD, V.; KOBEISSI, A.; LARTIGES, B.; SAMRANI, A. EL. Lactuca sativa growth in compacted and non-compacted semi-arid alkaline soil under phosphate fertilizer treatment and cadmium contamination. **Soil and Tillage Research**, v. 165, p. 1–10, 2017.

BAGHERI, M.; MOHSENI, M. Impact of hydrodynamics on pollutant degradation and energy efficiency of VUV/UV and H₂O₂/UV oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 114–120, 2015.

BAHADORI, E.; VAIANO, V.; ESPOSITO, S.; ARMANDI, M.; SANNINO, D.; BONELLI, B. Photo-activated degradation of tartrazine by H₂O₂ as catalyzed by both bare and Fe-doped methyl-imogolite nanotubes. **Catalysis Today**, v. 304, p. 199–207, 2018.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.

BARAKAT, N. A. M.; AHMED, E.; AMEN, M. T.; ALI, M.; FARGHALI, A. A. N-doped Ni /C/TiO₂ nanocomposite as effective photocatalyst for water splitting. **Materials Letters**, v. 210, p. 317–320, 2018.

BARROS, A. L. DE; DOMINGOS, A. A. Q.; FECHINE, P. B. A.; KEUKELEIRE, D. DE; NASCIMENTO, R. F. DO. PET as a support material for TiO₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 9, p. 1–9, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, B. R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4^o ed. Porto Alegre: 2010.

BENJELLOUN, Y.; LAHRICHI, A.; BOUMCHITA, S.; IDRISSE, M.; MIYAH, Y.; ANIS, K.; NENOV, V.; ZERROUQ, F. Removal of crystal violet by wet oxidation with H₂O₂ over an Iron oxide catalyst synthesized from Fly ash. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 8, n. 7, p. 2259–2269, 2017.

BISWAS, A.; SALUNKI, G.; KHAMDELWAI, P.; DAS, R.; PODDAR, P. Surface disordered rutile TiO₂-graphene quantum dot hybrids: a new multifunctional material with superior photocatalytic and biofilm eradication properties. **New Journal Chemistry**, v. 41, p. 2693–2701, 2017.

BHARATI, R.; SUNDARAMURTHY, S.; THAKUR, C. Nanomaterials and food- processing

wastewater. **Water Purification**, p. 479-516, 2017.

BORGES, M. E.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R. D.; ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527–535, 2016.

BRASIL. Ministério da saúde. Agência Nacional de vigilância Sanitária. **Resolução 44**, de 25 de novembro de 1977. Condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas. Diário oficial da República Federativa do Brasil, DF, 1978.

BRASIL. Ministério da saúde. Agência Nacional de vigilância Sanitária. **Portaria 540, de 27 de outubro de 1997**. Aprova o regulamento técnico: Aditivos alimentares- definições, classificações e emprego. Diário oficial da República Federativa do Brasil, DF, 1997.

BRASIL. Agência de Vigilância Sanitária, **Resolução nº387, 05 de Agosto de 1999**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 1999.

BRASIL. Ministério da saúde. Agência nacional de vigilância sanitária. **Resolução RDC nº 340, de 13 de dezembro de 2002**. As empresas fabricantes de alimentos que contenham na sua composição o corante tartrazina (INS 102) devem obrigatoriamente declarar na rotulagem, na lista de ingredientes, o nome do corante tartrazina por extenso.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. **Lei nº 12.305, 2010**, Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução. nº 430, 16 maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa a resolução nº 357, de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente.

BRIENZA, M.; MAHDI AHMED, M.; ESCANDE, A.; PLANTARD, G.; SCRANO, L.; CHIRON, S.; BUFO, S. A.; GOETZ, V. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. **Chemosphere**, v. 148, p. 473–480, 2016.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Descontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods - An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.166, p. 603-643, 2015.

CAÑAMARES, M. V.; REAGAN, D. A.; LOMBARDI, J. R.; LEONA, M. TLC-SERS of mauve, the first synthetic dye. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 1147–1152, 2014.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MACHULEK, A. Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 111–122, 2016.

CHAKMA, S.; DAS, L.; MOHOLKAR, V. S. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: A mechanistic investigation. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 596–607, 2015.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P. M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 2011.

CHEKIR, N.; TASSALIT, D.; BENHABILES, O.; KASBADJI MERZOUK, N.; GHENNA, M.; ABDESSEMED, A.; ISSAADI, R. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 2017.

CHEN, Y.; WU, Q.; JIN, Q.; LIU, K. A facile sol-gel method for the fabrication of nitrogen doped TiO₂/NiFe₂O₄/diatomite composite with enhanced photoactivity. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 9, p. 2225–2231, 2017.

CHENCHANA, A.; NEMAMCHA, A.; MOUMENI, H.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; ARAÑA, J.; NAVÍO, J. A. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂(B)/anatase nanobelts and Au-TiO₂ (B) / anatase nanobelts. **Applied Surface Science**, v. 468, p. 1076–1087, 2019.

CHOWDHARY, P.; RAJ, A.; NARESH, R. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. **Chemosphere**, v. 194, p. 229–246, 2018.

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: A review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, p. 233–261, 2016.

CINELLI, G.; CUOMO, F.; AMBROSONE, L.; COLELLA, M.; CEGLIE, A.; VENDITTI, F.; LOPEZ, F. Photocatalytic degradation of a model textile dye using Carbon-doped titanium dioxide and visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 71–77, 2017.

CORRADINI, M. G. Synthetic Food Colors. **University of Massachusetts Amherst**, p. 1-6 2018.

CUNHA, D. L.; KUZNETSOV, A.; ACHETE, C. A.; MACHADO, A. E. DA H.; MARQUES, M. Immobilized TiO₂ on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration process. **PeerJ**, v. 6, p. 44-64, 2018.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 10, p. 3581–3599, 2013.

DAI, H.; SUN, Y.; NI, P.; LU, W.; JIANG, S.; WANG, Y.; LI, Z.; LI, Z. Three-dimensional TiO₂supported silver nanoparticles as sensitive and UV-cleanable substrate for surface enhanced Raman scattering. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 242, p. 260–268, 2017.

DAMODAR, R. A.; YOU, S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 44-49, 2010.

DAS, S.; BHATTACHARYYA, B.K. Optimization of municipal solid waste collection and transportation routes. **Water Management**, v. 43, p. 888-895, 2015.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55–72, 2015.

DAWODU, M. O.; AKPOMIE, K. G. Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 4, p. 3211–3218, 2016.

DAWSON, M.; SOARES, G. B.; RIBEIRO, C. Influence of calcination parameters on the synthesis of N-doped TiO₂ by polymeric precursors method. **Journal of solid State Chemistry**, v. 215, p. 211–218, 2014.

DEVI, L.G.; KAVITHA, R. A. A review on non metal ion doped titânia for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, p. 559–587, 2013.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; HACHICHA, M. A.; KNANI, S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment. **Food Chemistry**, v. 171, p. 1–7, 2015.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium international. **Journal of Food Science and Technology**, v.35, p. 5–22, 2000.

ELBANNA, K.; MOHAMED, O.; KHIDER, M. Evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 25, n. 3, p. 667–680, 2017.

ERJAVEC, B.; HUDOKLIN, P.; PERC, K.; TIŠLER, T.; DOLENC, M. S.; PINTAR, A. Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 149–158, 2016.

FENG, L.; LI, A.; LI, Y.; LIU, J.; WANG, L.; HUANG, L.; WANG, Y.; GE, X. A Highly Active CoFe Layered Double Hydroxide for Water Splitting. **ChemPlusChem**, v. 82, n. 3, p. 483–488, 2017.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; LUCAS-GRANADOS, B.; GARCÍA-ZAMORA C. S.; GARCÍA-ANTÓN, J. Customized WO₃nanoplatelets as visible-light photoelectrocatalyst for the degradation of a recalcitrant model organic compound (methyl orange). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 46–56, 2018.

FERNÁNDEZ, I. E.; RODRÍGUEZ- PÁEZ, J. E. Wet-chemical preparation of TiO₂- nanostructures using different solvents: Effect of CTAB concentration and tentative mechanism of particle formation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, p. 756–771, 2019.

FERREIRA, L. G. B.; FARIA, R. X.; FERREIRA, N. C. S.; SOARES-BEZERRA, R. J. Brilliant Blue Dyes in Daily Food: How Could Purinergic System Be Affected? **International Journal of Food Science**, v. 2016, p. 1–13, 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Global food losses and food waste** – Extent, causes and prevention. Roma: FAO, 2011.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION- FDA. **Center for food safety e applied nutrition**. 2006. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/colorfac.html>. Acesso em: 18 dezembro de 2018.

FRANCO, J. H.; DA SILVA, B. F.; DIAS, E. F. G.; DE CASTRO, A. A.; RAMALHO, T. C.; ZANONI, M. V. B. Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 160, p. 114–126, 2018.

GAMA, D. N.; POLÔNIO, M. L. T. Corantes alimentares presentes em alimentos ultraprocessados consumidos por universitários / Food dyes present in ultra-processed foods consumed by university students. **Revista de Pesquisa: Cuidado é Fundamental Online**, v. 10, n. 2, p. 310, 2018.

GAO, H.; LI, X.; LV, J.; LIU, G. Interfacial charge transfer and enhanced photocatalytic mechanism for the hybrid graphane/anatase TiO₂ (001) nanocomposites. **Journal of physical chemistry**, v. 117, p. 16022-16027, 2013.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. DE C.; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F. L.; SCHNEIDER, M. V.; SOUZA, N. E. DE. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E.; KIRCHAIN, R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 58, p. 79–87, 2012.

GAUTAM, R. K.; GAUTAM, P. K.; BANERJEE, S.; RAWAT, V.; SONI, S.; SHARMA, S. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of *Lantana camara*: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 79–88, 2015.

GENÇ, N. Photocatalytic oxidation of a reactive azo dye and evaluation of the biodegradability of photocatalytically treated and untreated dye. *Water S.A.*, v. 30, p. 399-405, 2004.

GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 249, p. 259–264, 2015.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A. Review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v.10, n. 2, p. 279-294, 2012.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous

suspensions. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 1, p. 12–17, 2012.

HADNADJEV-KOSTIC, M.; VULIC, T.; MARINKOVIC-NEDUCIN, R.; LONČAREVIĆ, D.; DOSTANIĆ, J.; MARKOV, S.; JOVANOVIĆ, D. Photo-induced properties of photocatalysts: A study on the modified structural, optical and textural properties of TiO₂–ZnAl layered double hydroxide based materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 1–18, 2017.

HARRIS, DANIEL C. **Análise Química Quantitativa**, 6ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005.

HE, Z.; QUE, W.; HE, Y. Enhanced photocatalytic performance of sensitized mesoporous TiO₂ nanoparticles by carbon mesostructures. **RSC Advances**, v.4, p. 3332-3339, 2014.

HENG, I.; LAI, C. W.; JUAN, J. C.; NUMAN, A.; IQBAL, J.; TEO, E. Y. L. Low-temperature synthesis of TiO₂ nanocrystals for high performance electrochemical supercapacitors. **Ceramics International**, v. 45, p. 4990- 5000, 2018.

HENRIQUES, R.M.; OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Geração de energia com resíduo sólidos urbanos: Análise custo benefício. Instituto virtual internacional de mudanças globais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, v. 1, p. 1-25, 2014.

HIR, Z. A. M.; MORADIHAMEDANI, P.; ABDULLAH, A. H.; MOHAMED, M. A. Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, p. 157–165, 2017.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HSIEH, B. J.; TSAI, M. C.; PAN, C. J.; SU, W. N.; RICK, J.; CHOU, H. L.; LEE, J. F.; HWANG, B. J. Tuning metal support interactions enhances the activity and durability of TiO₂-supported Pt nanocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 452–459, 2017.

HUANG, N.; WANG, T.; WANG, W-L.; WU, Q-Y.; LI, A.; HU, H-Y. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. **Water Research**, v. 114, p. 246-253, 2017.

HUANG, W. C.; TING, J-M. Noval nitrogen-doped anatase TiO₂ mesoporous bead photocatalysts for enhanced visible light response. **Ceramics International**, v. 43, p. 9992-9997, 2017.

IBRAHIM, A.; MEKPRASART, W.; PECHARAPA, W. ScienceDirect Anatase / Rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 5, p. 6159–6165, 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – (INMETRO). **DOC-CGCRE-008** *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Revisado, 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – (INMETRO). **DOC-CGCRE-008** *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. 2003.

IOAKEIMIDIS, C.; FOTOPOULOU, K. N.; KARAPANAGIOTI, H. K.; GERAGA, M.; ZERI, C.; PAPATHANASSIOU, E.; GALGANI, F.; PAPATHEODOROU, G. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. **Scientific Reports**, v. 6, n. March, p. 1–8, 2016.

IVANOV, S.; BARYLYAK, A.; BESAHA, K.; BUND, A.; BOBITSKI, Y.; WOJNAROWSKA-NOWAK, R.; YAREMCHUK, I.; KUS-LIŚKIEWICZ, M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur and Carbon Codoped TiO₂ Nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 140-152, 2016.

JIAO, J.; WANG, J.; LI, M.; LI, J.; LI, Q.; QUAN, Q.; CHEN, J. Simultaneous determination of three azo dyes in food product by ion mobility spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1025, p. 105–109, 2016.

JODAT, A.; JODAT, A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol and tartrazine using Ag/TiO₂ nanopaticles. **Desalination and Water Treatment**, v.52, p. 13-15, 2014.

KALANTARI, K.; KALBASI, M.; SOHRABI, S.; ROYAEE, J. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14834-14842, 2016.

KAUR, S.; SHARMA, S.; UMAR, A.; SINGH, S.; MEHTA, S. K.; KANSAL, S. K. Solar light driven enhanced photocatalytic degradation of brilliant green dye based on ZnS quantum dots. **Superlattices and Microstructures**, v. 103, p. 365–375, 2017.

KHAN, J. A.; HE, X.; KHAN, H. M.; SHAH, N. S.; DIONYSIOU, D. D. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/Fe²⁺ and UV/Fe²⁺ processes: a comparative study. **Chemical Engineering**, v. 218, 376–383, 2013.

KHANI, M. R. D.; SHAFEEYAN, M.S.; RAMAM, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 354-365, 2018.

KHEDR, T. M.; EL-SHEIKH, S. M.; ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Highly efficient solar light-assisted TiO₂ nanocrystalline for photodegradation of ibuprofen drug. v. 88, p. 117–127, 2019.

KHEMILA, B.; MERZOUK, B.; CHOUDER, A.; ZIDELKHIR, R.; LECLERC, J. P.; LAPICQUE, F. Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 27–35, 2018.

KLAUCK, C.; RODRIGUES, M.; SILVA, L.; KLAUCK, C.; RODRIGUES, M.; SILVA, L. Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, p. 57–62, 2015.

KLAYISRI, R.; PREECHAWAN, V.; THAMMACHAI, N. Photocatalytic activity of

Nitrogen and Silica doping on TiO₂ nanocatalyst and grafted onto PMMA film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 211, p. 420–427, 2018.

KORZUN, T.; MUNHENZVA, I.; ESCOBEDO, J. O.; STRONGIN, R. M. Dyes and Pigments Synthetic food dyes in electronic cigarettes. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 509–513, 2019.

KRIBÉCHE, M. E. A.; SEHILI, T.; LESAGE, G.; MENDRET, J.; BROSILLON, S. Insight into photochemical oxidation of Fenuron in water using iron oxide and oxalate: The roles of the dissolved oxygen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 120–129, 2016.

KUHN, D. D.; LAWRENCE, A. L.; CROCKETT, J.; TAYLOR, D. Evaluation of bioflocs derived from confectionary food effluent water as a replacement feed ingredient for fishmeal or soy meal for shrimp. **Aquaculture**, v. 454, p. 66–71, 2016.

KUVAREGA, A. T.; KHUMALO, N.; DLAMINI, D.; MAMBA, B. B. Separation and Purification Technology Polysulfone/Ni, Pd co-doped TiO₂ composite membranes for photocatalytic dye degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 191, p. 122–133, 2018.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, p. 741–772, 2011.

LEE, K.; KU, H.; PAK, D. OH radical generation in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanotube plates. **Chemosphere**, v. 149, p. 114–120, 2016.

LEE, Y.-F.; CHANG, K.-H.; HU, C.-C.; LIN, K.-M. Synthesis of activated carbon-surrounded and carbon-doped anatase TiO₂ nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 5682–5688, 2010.

LEITE, L. S.; MASELLI, B. S.; UMBUZEIRO, G. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v. 148, p. 511–517, 2016.

LENG, Z.; PADHAN, R. K.; SREERAM, A. Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 682–688, 2018.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 3a ed. Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2, 2000.

LI, G.; LIAO, C.; JIANG, G. Hollow TiO₂ spheres with improved visible light photocatalytic activity synergistically enhanced by multi-stimulative: Morphology advantage, carbonate-doping and the induced Ti³⁺. **Journal of Environmental Sciences**, v. 72, p. 153–165, 2018.

LI, H.; SHIYU, L.; ZHAO, J.; FENG, N. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 222–227, 2016.

LI, X.; ZHOU, M.; PAN, Y.; XU, L.; TANG, Z. Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe⁰ for wastewater treatment. **Separation and**

Purification Technology, v. 178, p. 49–55, 2017.

LI, G.; NANDGAONKAR, A. G.; WANG, Q.; ZHANG, J.; KRAUSE, W. E.; WEI, Q.; LU, K.; XIN, X.; ZHANG, N. Photoredox catalysis over graphene aerogel-supported composites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 4590–4604, 2018.

LIBRALATO, G.; PRATO, E.; MIGLIORE, L.; CICERO, A. M.; MANFRA, L. A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 35–49, 2016.

LIN, C.; LIN, H.; HSU, L. Degradation of ofloxacin using UV/H₂O₂ process in a large photoreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 57–61, 2016.

LIN, X.; RONG, F.; JI, X.; FU, D. Carbon-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous**, v. 142, p. 276–281, 2011.

LIPSIKH, O. I.; KOROTKOVA, E. I.; KHRISTUNOVA, Y. P.; BAREK, J.; KRATOCHVIL, B. Electrochimica Acta Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 974–985, 2018.

LIU, M.; CHEN, Q.; LU, K.; HUANG, W.; LÜ, Z.; ZHOU, C.; YU, S.; GAO, C. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 135–143, 2017a.

LIU, Z.; ZHANG, J.; LV, Y.; ZHOU, X.; LI, S. Impact of non-metal dopants on band-gap engineering and photocatalytic ability of 1 -Ta₂O₅ from a hybrid density functional study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 700, p. 1–11, 2017b.

LIU, B.; LIU, L-M; LANG, X-F; WANG, H-Y; LOU, X. W. D.; AYDIL, E. S. Doping high-surface-area mesoporous TiO₂ microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2592–2597, 2014.

LUDWICHK, R.; HELFERICH, O. K.; KIST, C. P.; LOPES, A. C.; CAVASOTTO, T.; SILVA, D. C.; BARRETO-RODRIGUES, M. Characterization and photocatalytic treatability of red water from Brazilian TNT industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 81–86, 2015.

LUMBAQUE, E. C.; GOMES, M. F.; DA, V.; CARVALHO, S.; FREITAS, A. M. DE; REGINA, E.; TIBURTIUS, L. Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016.

LUNA, L. A. V. DE; SILVA, T. H. G. DA; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332–338, 2014.

LUTTERBERCK, C. A.; WILDE, M.L.; BAGINSKA, E.; LEDER, C.; MACHADO, E.L.; KÜMMERER, K. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo) oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/ Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ – Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 232–245, 2015.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.

M'BRA, C. I.; GARCÍA-MUÑOZ, P.; DROGUI, P.; KELLER, N.; TROKOUREY, A.; ROBERT, D. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO₂ immobilized on SiC foams. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 368, p. 1–6, 2019.

MA, W.; HAN, Y.; XU, C.; HAN, H.; ZHU, H.; LI, K.; ZHENG, M. Science of the Total Environment Biotoxicity assessment and toxicity mechanism on coal gasification wastewater (CGW): A comparative analysis of effluent from different treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 637–638, p. 1–8, 2018.

MALINI, B.; GNANA, G. A. Journal of Environmental Chemical Engineering C, N and S-doped TiO₂-characterization and photocatalytic performance for rose bengal dye degradation under day light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5763–5770, 2018.

MANAVI, N.; KAZEMI, A. S.; BONAKDARPOUR, B. The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 375–384, 2017.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Z. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Cataysis Today**, v. 225, p. 111-135, 2014.

MARTÍNEZ SUÁREZ, J. F. **Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuesto afines en solución de solventes no-acuosos**. 2017. 324 f Tese- Curso de doctorado em ciências exatas, Facultad de ciências exatas. Universidad Nacioanl de la plata, Buenos Aires. 2017.

MATOS, J.; FIERRO, V.; MONTAÑA, R.; RIVERO, E.; DE YUSO, A. M.; ZHAO, W.; CELZARD, A. High surface area microporous carbons as photoreactors for the catalytic photodegradation of methylene blue under UV–vis irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 517, p. 1–11, 2016.

MATOS, J.; GARCÍA, A.; ZHAO, L.; MAGDALENA, M. Applied Catalysis A: General Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. **Applied Catalysis A, General**, v. 390, n. 1–2, p. 175–182, 2010.

MATOS, J.; NAHAS, C.; ROJAS, L.; ROSALES, M. Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood . 1 . Physical activation and pyrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 360–369, 2011.

MEHRAZ, S.; KONGSONG, P.; TALEB, A.; DOKHANE, N.; SIKONG, L. Large scale and facile synthesis of Sn doped TiO₂ aggregate using hydrothermal synthesis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 189, p. 254-262, 2019.

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.

MENEDES, Y.; STRATTON, J.; FLORES, R. A. Water reconditioning and reuse in the food processing industry: Current situation and challenges. **Trends in Food Science and Technology**, v. 61, p. 72-79, 2017.

MICIC, R. J.; MITIC, S. S.; PAVLOVIC, A. N.; KOSTIC, D. A.; MITIC, M. N. Application of tartrazine for sensitive and selective kinetic determination of Cu (II) Traces. **Journal of Analytical Chemistry**, v.12, p. 1147-1152, 2014.

MIRALLES-CUEVA, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; LLORCA, M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J.A.; MALATO, S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real 72 municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v.323, p.442-451, 2017.

MISHRA, S.; CHOWDHARY, P.; BHARAGAVA, R. N. **Conventional Methods for the Removal of Industrial Pollutants , Their Merits and Demerits**. Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management, 2019.

MOHAMED, A. A. R.; GALAL, A. A. A.; ELEWA, Y. H. A. Comparative protective effects of royal jelly and cod liver oil against neurotoxic impact of tartrazine on male rat pups brain. **Acta Histochemica**, v. 117, n. 7, p. 649–658, 2015.

MORADI, S.; ABEROOMAND-AZAR, P.; RAEIS-FARSHID, S.; ABEDINI-KHORRAMI, S.; GIVIANRAD, M. H. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 373-378, 2016.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

NANDI, B. K.; PATEL, S. Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 2961–2968, 2017.

NASCIMENTO JÚNIOR, W. J. DO; ROCHA, O. R. S. DA; DANTAS, R. F.; SILVA, J. P. DA; BARBOSA, A. A. Kinetic study of food dyes removal from aqueous solutions by solar heterogeneous photocatalysis with artificial neural networks and phytotoxicity assessment. **Desalination and Water Treatment**, v. 104, p. 304–314, 2018.

NASIKHUDIN; DIANTORO, M.; KUSUMAATMAJA, A.; TRIYANA, K. Study on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticle in various pH condition. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1011, p. 1-7, 2018.

NASIRIAN, M.; MEHRVAR, M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 66, p. 81–93, 2018.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 65, p. 201–222, 2018.

NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by

a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 887–892, 2017.

NGUYEN, C. H.; FU, C-C.; JUANG, R-S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 413–427, 2018.

NGUYEN-TRONG, K.; NGUYEN-THI-NGOC, A.; NGUYEN-NGOC, D.; DINH-THI-HAI, V. Optimization of municipal solid waste transportation by integrating GIS analysis, equation-based, and agent-based model. **Waste Management**, v. 59, p. 14–22, 2017.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.

NOUKEU, N. A.; GOUADO, I.; PRISO, R. J.; NDONGO, D.; TAFFOUO, V. D.; DIBONG, S. D.; EKODECK, G. E. Characterization of effluent from food processing industries and stillage treatment trial with *Eichhornia crassipes* (Mart.) and *Panicum maximum* (Jacq.). **Water Resources and Industry**, v. 16, p. 1–18, 2016.

NYAMUKAMBA, P.; TICHAGWA, L.; OKOH, O.; PETRIK, L. Visible active gold/carbon co-doped titanium dioxide photocatalytic nanoparticles for the removal of dyes in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 76, p. 25–30, 2018.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 990–994, 2013.

OBLAK, R.; KETE, M.; TASBIHI, M. Alternative support materials for titania photocatalyst towards degradation of organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 142–150, 2018.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANA, M. D.; SOUZA, D. R. DE; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563–572, 2012.

OLIVEIRA, A. P. S.; JACQUES, G. F.; NERY, V. V. C.; ABRANTES, S. M. P. Consumo de corantes artificiais em balas e chicletes por crianças de seis a nove anos. **Analytica**, São Paulo, v. 8, n. 44, p. 79–85, 2010.

OOYAMA, Y.; INOUE, S.; NAGANO, T.; KUSHIMOTO, K.; OHSHITA, J.; IMAE, I.; KOMAGUCHI, K.; HARIMA, Y. Dye-sensitized solar cells based on donor–acceptor π -conjugated fluorescent dyes with a pyridine ring as an electron-withdrawing anchoring group. **Angewandte Chemie International**, v. 50, p. 7429–7433, 2011.

ORTIZ, E.; GÓMEZ-CHÁVEZ, V.; CORTÉS-ROMERO, C. M.; SOLÍS, H.; RUIZ-RAMOS, R.; LOERA-SERNA, S. Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study. **Journal of Environmental Protection**, v. 07, n. 12, p. 1693–1706, 2016.

OVAYSI, S.; PIRI, M. Pore-space alteration induced by brine acidification in subsurface

geologic formations. **Water Resources Research**, v. 50, n. 1, p. 440–452, 2014.

PAJOOTAN, E.; RAHIMDOKHT, M.; ARAMI, M. Carbon and CNT fabricated carbon substrates for TiO₂ nanoparticles immobilization with industrial perspective of continuous photocatalytic elimination of dye molecules. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, p. 149–163, 2017.

PALAS, B.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S. Photo Fenton-like oxidation of Tartrazine under visible and UV light irradiation in the presence of LaCuO₃ perovskite catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 270–282, 2017.

PAN, Y.; WANG, Y.; ZHOU, A.; WANG, A.; WU, Z.; LV, L.; LI, X.; ZHANG, K.; ZHU, T. Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 454–461, 2017.

PAN, Y.; WEN, M. Noble metals enhanced catalytic activity of anatase TiO₂ for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 20055–20063, 2018.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Reviews Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1–20, 2013.

PARLAK, K. U. Effect of nickel on growth and biochemical characteristics of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Wageningen Journal of Life Sciences**, v. 76, p. 1–5, 2016.

PAULA, M. S.; RIBEIRO, R. P. M.; CERQUEIRA, A. A.; MERÇON, F.; MAIA, D.; FELIX, C.; MARQUES, M. R. C. Use of reverse osmosis as a polish for the cationic surfactant after electro-oxidative treatment: Acute and chronic toxicity assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 521–527, 2018.

PAVA-GÓMEZ, B.; VARGAS-RAMÍREZ, X.; DÍAZ-URIBE, C. Physicochemical study of adsorption and photodegradation processes of methylene blue on copper-doped TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 360, p. 13–25, 2018.

PEIGHAMBARDoust, N. S.; KHAMENEH ASL, S.; MOHAMMADPOUR, R.; ASL, S. K. Band-gap narrowing and electrochemical properties in N-doped and reduced anodic TiO₂ nanotube arrays. **Electrochimica Acta**, v. 270, p. 245–255, 2018.

PIASINI, A.; STULP, S.; DAL BOSCO, S. M.; ADAMI, F. S. Análise da concentração de tartrazina em alimentos consumidos por crianças e adolescentes. **Revista Uningá**, v. 19, p. 14–18, 2014.

POURAKBAR, M.; MOUSSAVI, G.; SHEKOOHIYAN, S. Homogenous VUV advanced oxidation process for enhanced degradation and mineralization of antibiotics in contaminated water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 125, p. 72–77, 2016.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, n. 2, p. 237–250, 2003.

PRASAD, A. R.; RUGMINI AMMAL, P.; JOSEPH, A. Effective photocatalytic removal of different dye stuffs using green synthesized zinc oxide nanogranules. **Materials Research**

Bulletin, v. 102, p.116–121, 2018.

PRESSMAN, P.; CLEMENS, R.; HAYS, W.; REDDY, C. Food additive safety: A review of toxicologic and regulatory issues. **Toxicology Research and application**, v.1, p. 1-22, 2017.

PRIAC, A.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Évaluation de la phytotoxicité d'eaux de rejets via *Lactuca sativa*: paramètres des tests de germination et d'élongation. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 340, n. 3, p. 188–194, 2017.

QIU, X.; LU, L.; LENG, J.; YU, Y.; WANG, W.; JIANG, M.; BAI, L. An enhanced electrochemical platform based on graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for sensitive determination of Sunset Yellow and Tartrazine. **Food Chemistry**, v. 190, p. 889–895, 2016.

RABHI, S.; BELKACEMI, H.; BOUOUDINA, M.; KERRAMI, A.; BRAHEM, L. A.; SAKHER, E. Effect of Ag doping of TiO₂ nanoparticles on anatase-rutile phase transformation and excellent photodegradation of amlodipine besylate. **Materials Letters**, v. 236, p. 640–643, 2019.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; KUMAR, V.; GOGATE, P. R. Synthesis and characterization of samarium and nitrogen doped TiO₂ photocatalysts for photo-degradation of 4-acetamidophenol in combination with hydrodynamic and acoustic cavitation. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 254–269, 2019.

RANGEL-MENDEZ, J. R.; MATOS, J.; CHÁZARO-RUIZ, L. F.; GONZÁLEZ-CASTILLO, A. C.; BARRIOS-YÁ, G. Applied Surface Science Microwave-assisted synthesis of C-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructured materials as quantum-dots sensitized solar cells. v. 434, p. 744–755, 2018.

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 528–537, 2018.

RAY, S.; LALMAN, J. A. Fabrication and characterization of an immobilized titanium dioxide (TiO₂) nanofiber photocatalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 1582–1591, 2016.

RAYAROTH, M. P.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Sonochemical degradation of Coomassie Brilliant Blue: Effect of frequency, power density, pH and various additives. **Chemosphere**, v. 119, p. 848–855, 2015.

REDDY, P.; OMAR, F.; IYENGAR, A. Ruthenium Chloride Catalyzed Oxidation of Fast Green FCF Dye with 1-Chlorobenzotriazole in HCl Medium: A Spectrophotometric Kinetic and Mechanistic Study. **Journal of Physical Chemistry & Biophysics**, v. 7, n. 1, p. 1–7, 2017.

REDE, D.; SANTOS, L. H. M. L. M.; RAMOS, S.; OLIVA-TELES, F.; ANTÃO, C.; SOUSA, S. R.; DELERUE-MATOS, C. Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds. **Chemosphere**, v. 159, p. 193–198, 2016.

REZA, K. M.; KURNY, A.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1569–1578,

2017.

RYU, T. K.; OH, M. J.; MOON, S. K.; PAIK, D. H.; KIM, S. E.; PARK, J. H.; CHOI, S. W. Uniform tricalcium phosphate beads with an open porous structure for tissue engineering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 112, p. 368–373, 2013.

RODRIGUES, C.; OLIVEIRA, J.; BIER, M. C. J.; ROSSI, S. C.; CARVALHO, J. C.; VANDERBERGHE, L. P. S.; SPIER, M. R.; MEDEIROS, A. B. P.; SOCCOL, C. R. Bioprocessos na produção de aditivos alimentares. **Biotecnologia Aplicada á AgroIndústria**, v. 4, p. 249-282, 2017.

RODRIGUES, L.C.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B.S.; BEIJO, L.A.; KUMMROW, F. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, p.1099–1108, 2013.

ROSTAMI-VARTOONI, A.; NASROLLAHZADEH, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; ATAROD, M. Photocatalytic degradation of azo dyes by titanium dioxide supported silver nanoparticles prepared by a green method using *Carpobrotus acinaciformis* extract. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 689, p. 15–20, 2016.

ROŞU, M. C.; SOCACI, C.; FLOARE-AVRAM, V.; BORODI, G.; POGĂCEAN, F.; COROŞ, M.; MĂGERUŞAN, L.; PRUNEANU, S. Photocatalytic performance of graphene/TiO₂-Ag composites on amaranth dye degradation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 179, p. 232–241, 2016.

ROZAS, O.; VIDAL, C.; BAEZA, C.; JARDIM, W. F.; ROSSNER, A.; MANSILLA, H. D. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment. **Water research**, v. 98, p. 109–118, 2016.

RUBIO, D.; NEBOT, E.; CASANUEVA, J. F.; PULGARIN, C. Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV–Vis/H₂O₂/Fe^{2+,3+}) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. **Water Research**, v. 47, p. 6367-6379, 2013.

SAQIB, N. U.; ADNAN, R.; SHAH, I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of waste water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 15941-1595, 2016.

SAHARUDIM, K. A.; SREEKANTAN, S.; LAI, C. W. Fabrication and photacatalysis of nanotubular C-doped TiO₂ arrays: Impact of annealing atmosphere on the degradation efficiency of methyl orange. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 20, p. 1-4, 2014.

SALAEH, S.; JURETIC PERISIC, D.; BIOSIC, M.; KUSIC, H.; BABIC, S.; LAVRENCIC STANGAR, U.; DIONYSIOU, D. D.; LONCARIC BOZIC, A. Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 289–302, 2016.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

SANT'ANNA, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Ed. Interciência. 2ed. Rio de Janeiro - RJ. 418p. 2013.

SANTI, C. R.; CORREA, C. A. Identificação de oportunidades de negócio na cadeia de valor dos resíduos plásticos de fontes pós-consumo através da reciclagem. **UNISANTA Bioscience**, v. 7, p. 144–156, 2018.

SANTOS, L. M.; AMORIM, K. P.; ANDRADE, L. S.; BATISTA, P. S.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 9, p. 1817–1823, 2015.

SANTOS, M. M. DE M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E. DO; SOUZA, N. B. G. DE; ROCHA, O. R. S. DA. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 3330, p. 1–14, 2018.

SAQUIB, M.; TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 301-311, 2008.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S.; Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 121, p. 154-163, 2015.

SELISHCHEV, D. S.; KOLOBOV, N. S.; PERSHIN, A. A.; KOZLOV, D. V. TiO₂ mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 503–513, 2017.

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P.; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, v. 30, n. 3, p. 112–133, 2016.

SHABAN, Y. A.; SAYED, M. A. EL; MARADNY, A. A. EL; KH, R.; FARAWATI, A.; ZOBIDI, M. I. Chemosphere Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 307–313, 2013.

SHAHMORADI, B.; MALEKI, A.; BYRAPPA, K. Photocatalytic degradation of Amaranth and Brilliant Blue FCF dyes using in situ modified tungsten doped TiO₂ hybrid nanoparticles. **Catalysis Science and Technology**, v. 1, n. 7, p. 1216–1223, 2011.

SHARMA, A.; LEE, B. K. Growth of TiO₂ nano-wall on activated carbon fibers for enhancing the photocatalytic oxidation of benzene in aqueous phase. **Catalysis Today**, v. 287, p. 113–121, 2017.

SHEN, W.; ZHU, N.; SHANG, R.; WANG, H.; DANG, Z. Ecotoxicity monitoring and plant bioindicators screening of oil-contaminated soil during bioremediation. **Huanjing Kexue Xuebao/Acta Scientiae Circumstantiae**, v. 36, n. 1, p. 232–242, 2016.

SHEN, Y.; WANG, W.; XIAO, K. Synthesis of three-dimensional carbon felt supported TiO₂ monoliths for photocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1259–1266, 2016.

SHEN, Y.; ZHANG, X.; PRINYAWIWATKUL, W.; XU, Z. Simultaneous determination of red and yellow artificial food colourants and carotenoid pigments in food products. **Food Chemistry**, v. 157, p. 553–558, 2014.

SHIN, W. J.; GRANADOS, A. H.; HUANG, W-H., HU, H.; TAO, M. Sulfunization of hematite Fe_2O_3 and anatase TiO_2 by an nealing in H_2S . **Materials Chemistry and Physics**, v. 222, p. 152-158, 2019.

SHIRALIPOUR, R.; LARKI, A. Pre-concentration and determination of tartrazine dye from aqueous solutions using modified cellulose nanosponges. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 123–129, 2017.

ŠKORIĆ, M. L.; TERZIĆ, I.; MILOSAVLJEVIĆ, N.; RADETIĆ, M.; ŠAPONJIĆ, Z.; RADOIČIĆ, M.; KALAGASIDIS KRUŠIĆ, M. Chitosan-based microparticles for immobilization of TiO_2 nanoparticles and their application for photodegradation of textile dyes. **European Polymer Journal**, v. 82, p. 57–70, 2016.

SILVA, E. S. C. DE A.; PINTO, B. C.; LIMA, A. S.; OLIVEIRA, M. A. DE; SILVA BEZERRA, A. C. DA; SOUZA, T. S. F.; RODRIGUES, C. G.; MACHADO, A. R. T. Equilíbrio De Adsorção Do Corante Rodamina B Em Carvão Ativado Obtido Dos Resíduos Do Coco Verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051–1058, 2017.

SILVA, C. P. DA; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 73–77, 2008.

SILVA, C. T.; FRANCO, T. D.; JORDÃO, C. O. Análise fitoquímica e ensaio toxicológico do extrato hidroalcoólico de *Morindacitrifolia* (NONI). **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v. 19, n. 1, p. 67-76, 2016.

SILVA, S. E. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais e degradação de Corantes da Indústria Alimentícia por Processos Oxidativos e Redutivos: Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS)**. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis), Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-support titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 178-195, 2013.

SOBRERO, M.C., RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. (Acute toxicity test with lettuce seeds *Lactuca sativa* L.)** In: G. Castillo, Eds., *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas*; Ottawa, Canada, pp. 65-71, 2004.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: 2012.

SOOD, S.; KUMAR, S.; UMAR, A.; KAUR, A.; MEHTA, S. K.; KANSAL, S. K. TiO_2 quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 193–198, 2015.

SOUZA, I. P. A. F.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; MELO, S. A. R.; SOUZA, L. S.; SILVA, M. C.; ALMEIDA, V. C. Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12292–12300, 2018.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376–385, 2008.

SUGIYANA, D.; HANDAJANI, M.; KARDENA, E.; NOTODARMOJO, S. Photocatalytic degradation of textile wastewater containing reactive black 5 azo dye by using immobilized TiO₂ nanofiber-nanoparticle composite catalyst on glass plates. **Journal of JSCE**, v. 2, p. 69–76, 2014.

TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; SAQUIB, M.; MUNEER, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 358–364, 2008.

TASBIHI, M.; KOČÍ, K.; TROPPOVÁ, I.; EDELMANNOVÁ, M.; RELI, M.; LIBOR, Č.; SCHOMÄCKER, R. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2, 2017.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

THIAM, A.; ZHOU, M.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 116–125, 2014.

TIKHOMIROVA, T. I.; RAMAZANOVA, G. R.; APYARI, V. V. Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects. **Microchemical Journal**, v. 143, p. 305–311, 2018.

TOBALDI, D. M.; GAO, L.; GUALTIERI, A. F.; ŠKAPIN, A. S.; TUCCI, A.; GIACOBBE, C. Mineralogical and Optical Characterization of SiO₂, N⁺, and SiO₂/N-Co-Doped Titania Nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 5, p. 1709–1716, 2012.

TOE, E. D.; KURNIAWAN, W.; MARIQUIT, E. G.; HINODE, H. Journal of Environmental Chemical Engineering Synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ by facile one-step solvothermal process for visible light photocatalytic degradation of organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5125–5134, 2018.

TRUPPI, A.; PETRONELLA, F.; PLACIDO, T.; STRICCOLI, M.; AGOSTIANO, A.; CURRI, M. L.; COMPARELLI, R. Visible-Light-Active TiO₂-Based hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. **Catalysts**, v. 7, n. 4, p. 1–33, 2017.

UDDIN, M.M.; HASNAT, M. A.; SAMED, A. J. F.; MAJUMDAR, R.K. Influence of TiO₂ and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behaviour of Erythrosine. **Dyes and Pigments**, v. 75, n.1, p. 207–212, 2007.

VAIANO, V.; IERVOLINO, G.; RIZZO, L.; SANNINO, D. Advanced Oxidation Processes

for the Removal of Food Dyes in Wastewater. **Current Organic Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 1068–1073, 2017.

VAIANO, V.; SACCO, O.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P. Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170, p. 153–161, 2015.

VELOUTSOU, S.; BIZANI, E.; FYTIANOS, K.; Photo-Fenton decomposition of β -blockers atenolol and metoprolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates. **Chemosphere**, v. 107, p. 180–186, 2014.

XING, X.; DU, Z.; ZHUANG, J.; WANG, D. Removal of ciprofloxacin from water by nitrogen doped TiO₂ immobilized on glass spheres: Rapid screening of degradation products. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 359, p. 23–32, 2018.

XU, Z.; SHAN, C.; XIE, B.; LIU, Y.; PAN, B. Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H₂O₂ : Efficiency and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 439–447, 2017.

WANG, H.; HUANG, X.; LI, W.; GAO, J.; XUE, H.; LI, R. K. Y.; MAI, Y. W. TiO₂ nanoparticle decorated carbon nanofibers for removal of organic dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 549, p. 205–211, 2018.

WANG, J.; QIN, L.; LIN, J.; ZHU, J.; ZHANG, Y.; LIU, J.; BRUGGEN, B. VAN DER. Enzymatic construction of antibacterial ultrathin membranes for dyes removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 56–63, 2017.

WANG, L.; WANG, X.; YIN, J.; ZHU, Y.; WANG, C. Silica induced oxygen vacancies in supported mixed-phase TiO₂ for photocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 87, p. 98–101, 2016a.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 26, n. 11, p. 2139–2177, 2014.

WANG, Y.; ZHANG, S.; ZENG, Y.; OU, M.; ZHONG, Q. Photocatalytic oxidation of NO over TiO₂-Graphene catalyst by UV/H₂O₂ process and enhanced mechanism analysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 339–346, 2016b.

WAWRZKIEWICZ, M.; WIŚNIEWSKA, M.; GUN'KO, V. M.; ZARKO, V. I. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide. **Powder Technology**, v. 278, p. 306–315, 2015.

WELTER, J. B.; SOARES, E. V.; ROTTA, E. H.; SEIBERT, D. Journal of Environmental Chemical Engineering Bioassays and Zahn-Wellens test assessment on land fill leachate treated by photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1390–1395, 2018.

WONGAREE, M.; CHIARAKORN, S.; CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T. Photocatalytic performance of electrospun CNT/TiO₂ nanofibers in a simulated air purifier under visible light irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 21395–21406, 2016.

YANG, B.; KOOKANA, R. S.; WILLIAMS, M.; DU, J.; DOAN, H.; KUMAR, A. Removal of carbamazepine in aqueous solutions through solar photolysis of free available chlorine. **Water Research**, v. 100, p. 413–420, 2016.

YANG, Y.; JAVED, H.; ZHANG, D.; LI, D.; KAMATH, R.; MCVEY, K.; ALVAREZ, P. J. J. Merits and limitations of TiO₂-based photocatalytic pre treatment of soils impacted by crude oil for expediting bioremediation. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 11, p. 387–394, 2017.

ZAIDAN, L. E. M. C., SALES, R. V. L., SALGADO, J. B. A., SILVA, A. M. R. B., NAPOLEÃO, D. C., RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M., MARQUES, O. M., BENACHOUR, M., SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and biological toxicity analysis. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 6002-6012, 2017.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 341p.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; HASNAIN ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

ZARRIN, S.; HESHMATPOUR, F. Photocatalytic activity of TiO₂/Nb₂O₅/PANI and TiO₂/Nb₂O₅/RGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 351, p. 147–159, 2018.

ZHANG, N.; YANG, M.; LIU, S.; SUN, Y.; XU, Y. Waltzing with the Versatile Platform of Graphene to Synthesize Composite Photocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 18, p. 10307-10377, 2015.

ZHANG, Y.; XIAO, Y.; ZHANG, J.; CHANG, V. W. C.; LIM, T. T. Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil in water using UV and UV/H₂O₂: Kinetics investigation, pathways and energetic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1133–1139, 2017.

ZHANG, Y.; TANG, Z.; FU, X.; XU, Y. Supporting information for TiO₂-Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant : Is TiO₂-Graphene Truly Different from. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 1–7, 2010.

ZHANG, Y.; ZHUANG, Y.; GENG, J.; REN, H.; XU, K.; DING, L. Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 184–191, 2016.

ZHAO, C.; YANG, B.; HAN, J.; MENG, Y.; YU, L.; HOU, D.; WANG, J.; ZHAO, Y.; ZHAI, Y.; WANG, S.; SUN, X. Preparation of carboxylic multiwalled-carbon-nanotube–modified poly(m-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membranes with improved performance and application for dye removal. **Applied Surface Science**, v. 453, p. 502–512, 2018.

ZHOU, X.; LU, J.; CAO, J.; XU, M.; WANG, Z. Simple fabrication of rod-like N-doped TiO₂/Ag with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 40,

n. 3, p. 3975–3979, 2014.

ZOCOLARO, G. D. C.; SILVEIRA, G. S.; NOBRE, M. A. L. Analysis of the Photocatalytic Potential of the C/TiO₂ Composite. **Materials Science Forum**, v. 912, p. 257–262, 2018.

ZORTÉA, T.; TESTA, M.; SILVA, A. W. L.; BARETTA, D. Toxicidade do cobre em função da correção do pH em dois solos naturais - Uma abordagem com plantas e organismos edáficos. **Revista Scientia Agraria**, v. 17, n. 1, p. 1-9, 2016.

ZOU, L.; MA, C.; LIU, J.; LI, M.; YE, M.; QIAN, G. Pretreatment of food waste with high voltage pulse discharge towards methane production enhancement. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 82–88, 2016.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 7–9, p. 1571–1577, 2014.