



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CAMPUS INHUMAS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Jordana Gabriella de Jesus
Matheus Martins Pereira

ESTUDO COMPARATIVO DE (NANO)CATALISADORES DE
 TiO_2 PARA FOTODEGRADAÇÃO HETEROGÊNEA DO
CORANTE AZUL INDIGOTINA

INHUMAS
2022

ESTUDO COMPARATIVO DE (NANO)CATALISADORES DE TiO₂ PARA FOTODEGRADAÇÃO HETEROGÊNEA DO CORANTE AZUL INDIGOTINA

Jordana Gabriella de Jesus
Matheus Martins Pereira

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Campus Inhumas/IFG, como requisito à obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Elisangela Cardoso de Lima Borges
co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Jesus, Jordana Gabriella de

J58 Estudo Comparativo De (Nano)Catalisadores De TiO_2 Para
Fotodegradação Heterogênea Do Corante Azul Indigotina [Manuscrito]. /
Jordana Gabriella de Jesus, Matheus Martins Pereira – Inhumas: IFG,
2022.

73 f.: il.

Bibliografia.

Orientadora: Profa. Dra. Elisangela Cardoso de Lima Borges.

Trabalho de conclusão de curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia
de Alimentos – IFG/Câmpus Inhumas, 2022.

1. Dióxido de Titânio. 2. Corante sintético. 3. Catálise heterogênea.
4. Pereira, Matheus Martins. 5. Borges, Elisangela Cardoso de Lima
(orient.). I. Título.

CRB 540

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária

Maria Aparecida Rodrigues de Souza - CRB/1-1497

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Câmpus Inhumas – Biblioteca Atena



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Matheus Matheus Pereira
Matrícula: 20181030110035

Título do Trabalho: ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES CATALISADORES DE TiO_2 PARA FOTODEGRADAÇÃO
HETEROGÊNEA DO CORANTE AZUL INDIGOTINA-6

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: ☒ Não ☐ Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: 15/03/22

O documento está sujeito a registro de patente? ☒ Sim ☐ Não
O documento pode vir a ser publicado como livro? ☐ Sim ☒ Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Inhumas, 10/02/2022
Local Data

Matheus Matheus Pereira

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Jordano Gabriello de Jesus

Matrícula: 20181030110213

Título do Trabalho: Estudo Comparativo de (nano) Catalisadores de TiO_2 Para Fotodegradação Heterogênea do Corante Azul Indigotina

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: ☒ Não ☐ Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: 15/03/22

O documento está sujeito a registro de patente? ☒ Sim ☐ Não
O documento pode vir a ser publicado como livro? ☐ Sim ☒ Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Jordano 10/02/2022
Local Data

Jordano Gabriello de Jesus
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais



JORDANA GABRIELLA DE JESUS
MATHEUS MARTINS PEREIRA

ESTUDO COMPARATIVO DE (NANO)CATALISADORES
HETEROGÊNEOS DE TiO_2 PARA FOTODEGRADAÇÃO DO
CORANTE AZUL INDIGOTINA

BANCA EXAMINADORA

Elisângela Cardoso de Lima Borges
Dra. Elisângela Cardoso de Lima Borges
(Orientadora) IFG-GO/Campus Inhumas

Dr. Fernando Pereira de Sá
(Co-orientador) IFG-GO/Campus Inhumas

Camila Cheker Brandão Turella
Dra. Camila Cheker Brandão Turella
Docente IFG-GO/Campus Inhumas

Darlene Ana de Paula Vieira
Dra. Darlene Ana de Paula Vieira
Docente IFG-GO/Campus Inhumas

Inhumas, 25 de janeiro de 2022

Dedicatória.

AGRADECIMENTOS

Por Jordana Gabriella de Jesus

À Deus por me dar forças e não deixar eu desistir em meio a tantos problemas que passamos durante a pandemia.

À minha mãe por estar sempre apoiando, incentivando, cuidando e se dedicando a mim com todo amor e carinho. Noites em claro e ela lá sempre ao meu lado...

Agradeço ao meu namorado Cristhoffer Pereira de Moura, que desde o início esteve ao meu lado dando apoio, suporte para jamais desistir, carinho e incentivo. Obrigada por aguentar tantos momentos de crises de estresse e ansiedade. Você foi essencial para a conclusão desse projeto. Obrigada pela paciência que nem eu mesma tive comigo.

À professora Dra. Elisangela Cardoso de Lima Borges que muito se dedicou e contribuiu para meu desenvolvimento e aprendizagem durante esses anos que me orientou em Iniciação Científica. Também agradeço pela confiança para realizarmos este trabalho. Sua forma brava e doce ao mesmo tempo ao corrigir nossos erros, as reclamações, puxões de orelha, que foram essenciais para nossa evolução acadêmica e pessoal. Que se tornou mais que uma professora, mas sim uma amiga que nos ajuda com conselhos e vemos brilho aos seus olhos quando concluímos tudo que foi proposto.

À todos os professores que estiveram presentes em minha jornada compartilhando conhecimento...

Agradeço a Rafaela Eduarda Vieira de Oliveira e Leonardo Henrique Batinga Gonçalves pela união no trabalho, preparações de aulas, críticas, apoio e pelo nosso crescimento profissional ao lecionar Química no cursinho pré-vestibular CPR (Cursinho Popular Revolução).

Aos amigos pelos simples gestos de amizade, contribuindo com bons momentos, tornando essa jornada mais feliz e inesquecível. Por me escutarem sempre que estava sobrecarregada. Em especial Martha Kátia Ferraz, Katharina Prado, Samara Sateles, Eduardo Stival, Fernando Cássio, Fernando Mendonça de Lima, Luna Sofia Ferreira dos Anjos, Benedito Marciano de Moura Neto, Alfeu Rodrigues Chaveiro Neto.

E claro, não poderia me esquecer da minha dupla de TCC, Matheus Martins. Vários dias mexendo na monografia, várias idas e vindas de Goiânia para Inhumas em meio a uma pandemia, mas que todo empenho de ambas partes valeu muito a pena.

Ao PIBIC (CNPq/IFG) pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

À todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização deste trabalho...

AGRADECIMENTOS

Por Matheus Martins Pereira

Primeiramente quero agradecer a Deus, pois acredito que ele ouviu minhas orações, me dando coragem para lutar pelos meus sonhos.

A minha avó e minha mãe que sempre me apoiaram e acreditaram que eu conseguiria, sempre ajudando da melhor forma possível, tenho orgulho de ser o primeiro da minha família a concluir o ensino superior, e tento incentivar todos a minha volta, de que o esforço vale a pena.

Quero agradecer à professora Dra Elisangela Cardoso de Lima Borges que se dedicou e nos apoiou, contribuindo para a nossa aprendizagem e o desenvolvimento, com seu jeito carismático e simples de ser, te agradeço grandemente.

Também agradeço a todos os professores, que através das disciplinas ministradas vieram a contribuir com minha formação, não apenas com as disciplinas ministradas, mas também com conselhos e total apoio. E a todos os servidores do IFG Inhumas, que de uma forma ou de outra também fizeram parte da minha jornada.

Agradeço também aos meus colegas, que durante os anos de curso, sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando, e enfrentando ao meu lado as adversidades.

Em especial a Jordana Gabriela, que desde os primeiros dias de aula nos tornamos amigos, e que contribuiu muito com minha formação, me incentivando a nunca desistir, e contribuindo com minha aprendizagem.

“Se a educação sozinha não
transforma a sociedade, sem ela
tampouco a sociedade muda..”

Paulo Freire

RESUMO

Os processos oxidativos avançados apresentam como grande vantagem aos demais tratamentos avançados de efluentes a mineralização dos poluentes mais refratários tornando-os biodegradáveis. Pode-se utilizar catalisadores com caráter de semicondutor para uma maior eficiência da degradação em curtos períodos de tempo. O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais extensivamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. O objetivo deste trabalho foi realizar a avaliação do processo de degradação do corante alimentício altamente refratário Azul Indigotina, para oferecer possíveis soluções as indústrias nas quais fazem o uso deste quanto ao descarte adequado de efluentes, reduzindo o impacto ambiental. Para catalisar a reação de fotodegradação estudou-se soluções nas seguintes condições: sem catalisador, com adição de TiO_2 comum e com adição de TiO_2 nanotubo em diferentes tempos. A condição ótima para a fotodegradação do corante em estudo foi com a adição do catalisador TiO_2 nanotubo durante o tempo de 60 minutos, pois o catalisador nanotubo possui mais sítios catalíticos de adsorção, sendo uma ótima escolha para processos de fotocatalise.

Palavras-chave: TiO_2 , nanotubo, corante sintético, catálise heterogênea

ABSTRACT

Advanced oxidative processes has advantage of over other advanced effluent treatments is the mineralization of the most refractory pollutants, making them biodegradable. Semiconductor catalysts can be used for greater degradation efficiency in short periods of time. Titanium dioxide (TiO_2) is the most extensively studied catalyst mainly due to its non-toxicity, photostability and chemical stability over a wide pH range. The objective of this work was to carry out the evaluation of the degradation process of the highly refractory food coloring Indigotin Blue, to offer possible solutions to industries in which it is used regarding the proper disposal of effluents, reducing the environmental impact. To catalyze the photodegradation reaction, solutions were studied under the following conditions: without catalyst, with addition of common TiO_2 and with addition of TiO_2 nanotube at different times. The optimal condition for the photodegradation of the dye under study was with the addition of the TiO_2 nanotube catalyst for a period of 60 minutes, as the nanotube catalyst has more catalytic adsorption sites, making it an excellent choice for photocatalysis processes.

Keywords: TiO_2 , nanotubo, synthetic dye, heterogeneous catalysis

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	14
2	INTRODUÇÃO	16
3	JUSTIFICATIVA	17
4	REFERENCIAL TEÓRICO	18
4.1	Corantes	18
4.2	Legislação de Alimentos	21
4.3	Legislação de Efluentes	26
4.4	Corante Azul Indigotina	26
4.5	Processos Oxidativos Avançados	28
4.6	Semicondutor Dióxido de Titânio	31
5	OBJETIVO	35
5.1	Objetivo Geral	35
5.2	Objetivos Específicos	35
6	METODOLOGIA	36
6.1	Reator de Lâmpada de Mercúrio	36
6.2	Ensaio na Amostra	37
6.3	Curva Analítica de Calibração	40
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
7.1	Curva Analítica de Calibração	41
7.2	Reator de fotodescoloração	43
7.3	Ensaio na Amostra	47
8	CONCLUSÕES	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	APÊNDICE A	69
	APÊNDICE B	70
	APÊNDICE C	72
	ANEXO A	74

1 APRESENTAÇÃO

A cor dos produtos alimentícios é um dos parâmetros determinantes na escolha de compra pelos consumidores, pois a aparência conquista as pessoas antes mesmo de outros fatores como o sabor. Isso acontece porque, antes de processar o conteúdo o seu significado, nosso cérebro processa as informações visuais (OLIVEIRA, 2021). Mas os corantes, mesmo os naturais podem não ser inofensivos, apesar de naturais.

A toxicologista [professora Gisela de Aragão Umbuzeiro] explica que os corantes, em geral, são comercializados como misturas e muitos deles foram avaliados no passado com amostras de baixa pureza, fazendo com que os dados existentes sobre a sua mutagenicidade não apresentem boa qualidade (SUGIMOTO, 2021).

Já a grande maioria dos corantes sintéticos podem causar malefícios ao meio ambiente e à saúde de todos os organismos, como alergias, dores abdominais e até consequências mais sérias, como predisposição a alguns tipos de câncer, bronquites, asma, rinite, dor de cabeça, diarreias, entre outros problemas (GAUCHAZH, 2011).

Apesar dos corantes naturais poluírem bem menos, eles são caros, tem menos variedade de cores e não são econômicos para a fabricação em larga escala, já os corantes sintéticos por outro lado, fazem mais sentido econômico por terem um preço mais competitivo e uma infinidade de cores disponíveis. Para a indústria, os corantes sintéticos foram uma dádiva pois essas cores não perderiam sua pigmentação, eram mais baratas e as opções oferecidas pela paleta de cores era quase ilimitadas (CUNHA, 2016).

Todos os corantes artificiais/sintéticos são altamente recalcitrantes e sem nenhum fim nutricional, segundo informa o engenheiro agrônomo Jonas Paschoal, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas “Aditivos como esses não têm o propósito de interferir no valor nutricional do alimento, seu papel é tecnológico” (MANARINI, 2019).

Quanto ao descarte, o tratamento dos efluentes coloridos requer um processo mais avançado do que simplesmente etapas comuns como os processos biológicos de oxidação pois esses corantes (artificiais/sintéticos) possuem características químicas de difícil degradação biológica sendo necessária, portanto, a adição de uma etapa química considerada “tratamento avançado” (ZANONI, YAMANAKA, 2016).

No município de Inhumas, atualmente encontram-se 22 indústrias alimentícias com possibilidades de tratamento do efluente na própria indústria ou pela

concessionária local, na qual consiste basicamente “em um tratamento primário (peneira rotativa, coagulação [sulfato de alumínio] e flotação) e secundário (lodos ativados)” (PEREIRA; GARCIA, 2017); desse modo a informação e a proposição de um tratamento adequado para os corantes artificiais/sintéticos diante desta situação se faz urgente (ECONODATA, 2021).

Diante destes fatos, este trabalho propõe realizar um estudo prático para aplicações no tratamento de efluentes pela aplicação do método da fotocatalise heterogênea como uma alternativa barata e rápida na decomposição de corantes sintéticos.

2 INTRODUÇÃO

As indústrias, de um modo geral, vêm buscando cumprir legislações próprias para cada tipo de controle em suas atividades e, especialmente quanto ao descarte para evitar danos à vida aquática. A legislação brasileira que trata da disposição dos efluentes em corpos aquáticos é estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente através da resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) na qual dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos d'água receptores.

Os efluentes líquidos contém inúmeras substâncias tóxicas recalcitrantes, como os corantes artificiais/sintéticos e, ao serem despejados sem qualquer tratamento causam a alteração da qualidade nos corpos receptores e, conseqüentemente, a sua poluição (ZANONI, YAMANAKA, 2016).

Historicamente o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento (STELUTE, 2012) e a possibilidade de utilizar o mesmo também como corpo receptor dos rejeitos (GIORDANO, 2004). Porém, as águas residuais dos rios, contendo elevada carga de substâncias a nível tóxico impõem sérios problemas ambientais e correspondem a uma das principais fontes de contaminação aquosa (COSTA; RODRIGUES; THOMPSON-JUNIOR, 2018).

Uma das formas de poluição de efluentes, se deve aos resíduos gerados pelas indústrias alimentícias e têxteis, de forma acentuada, decorrente da produção de corantes, substâncias cromóforas, que conferem intensa cor à água, causando impactos como: eutrofização, alterações na biota aquática, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, redução da atividade fotossintética (GUPTA; SUHAS, 2009).

Com o despejo dos deflúvios de efluentes rico em nutrientes em bacias hidrográficas produz-se uma grande quantidade de biomassa vegetal por fotossíntese, provocando assim, a proliferação de algas até a eutrofização. O processo de eutrofização é um dos problemas causados pelo descarte desses efluentes nos cursos hídricos, segundo Smith e Schindler (2009)

A eutrofização pode levar à alteração no sabor, no odor, na turbidez e na cor da água, e, com a redução do oxigênio dissolvido provoca a mortandade de peixes e outras espécies aquáticas, além do comprometimento das condições mínimas para o lazer na água.

3 JUSTIFICATIVA

Este Trabalho de Conclusão de Curso tem caráter multidisciplinar entre as áreas de “Ciência e Tecnologia de Alimentos” e “Engenharia Sanitária” com foco na especialidade “Técnicas avançadas de tratamento de águas” para aplicações em tratamento de efluentes da indústria alimentícia.

O estudo consiste na comparação da eficiência de degradação do corante Azul Indigotina pelo nanocatalisador de dióxido de titânico (TiO_2) em duas formas estruturais a anatase e o nanotubo. Ao ser adicionado na solução ácida do corante e sob radiação ultravioleta este fotocatalisador irá liberar o reagente – radical hidroxila – para a cisão da molécula de corante e o transformando em moléculas inorgânicas de fácil degradação.

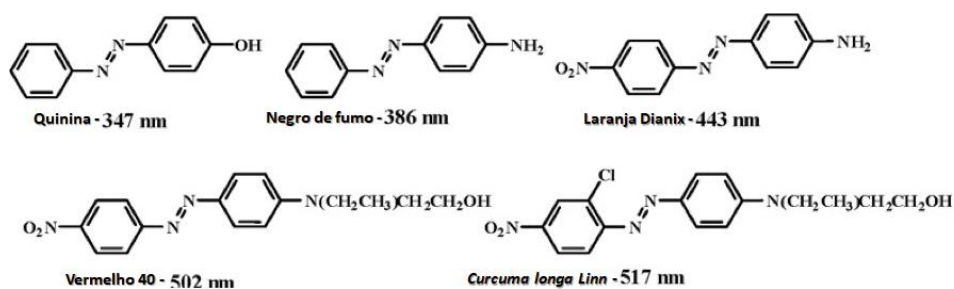
Este método consiste num tratamento avançado de efluentes que pode ser utilizado pelas indústrias com a inclusão desta etapa oxidativa anterior ao tratamento biológico para aumentar a biodegradabilidade e/ou diminuir a toxicidade ou como um pós tratamento/polimento para degradar os compostos persistentes não removidos nas etapas anteriores ao tratamento convencional de efluentes (MARCELINO, 2014).

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Corantes

Os corantes absorvem radiações no intervalo entre 400 e 700 nanômetros de comprimento de onda, a chamada faixa de luz visível, com isso possuem colorações diferentes para cada comprimento absorvido (FIGURA 1). Alguns deles agem absorvendo a luz visível e a refletem (cor complementar ou observada – Figura 1) na forma de luz fluorescente, dando um aspecto de brilho e brancura para os substratos. Além disso, a maioria deles apresentam propriedades químicas específicas, como presença de muitos anéis aromáticos e, presença de elétrons conjugados e a ressonância eletrônica na cadeia, facilita a absorção da radiação (NIKAIDO, 2020).

Figura 1 – Comprimento de onda para alguns pigmentos e corantes azo (N=N)



Cor absorvida	λ (nm)	Cor Complementar
Ultravioleta	< 380	---
Violeta	380 – 420	Amarelo
Violeta – azul	420 – 440	Amarelo – laranja
Azul	440 – 470	Laranja
Azul – verde	470 – 500	Laranja – vermelho
Verde	500 – 520	Vermelho
Verde – amarelo	520 – 550	Púrpura
Amarelo	550 – 580	Violeta
Amarelo – laranja	580 – 600	Violeta – azul
Laranja	600 – 620	Azul
Laranja – vermelho	620 – 640	Azul – verde
Vermelho	640 – 680	Verde
Púrpura	680 – 780	Amarelo - verde



Fonte: Fiorotto (2021); Juliano (2021)

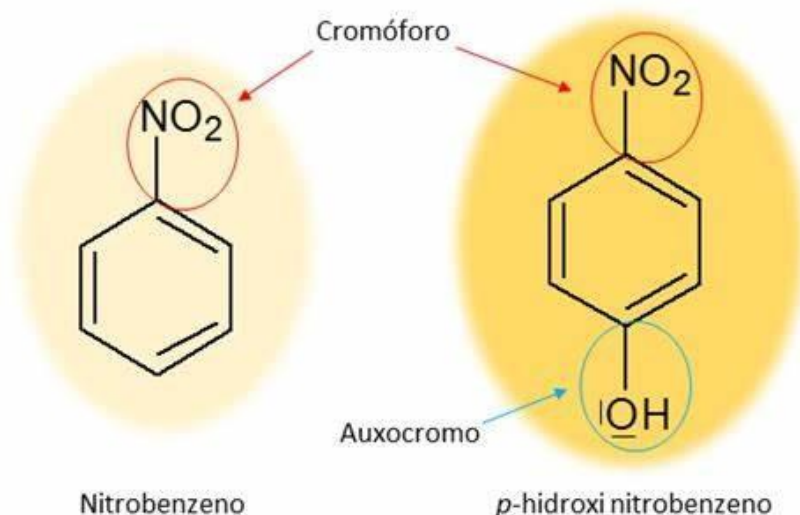
As substâncias quando sintetizada, no caso os corantes artificiais/sintéticos, possuem como principal característica a presença de uma dupla ligação entre dois átomos (ZHANG *et al.*, 2011) cujos elétrons vibram em uma determinada frequência que capturam ou irradiam luz continuamente tais como:

- $-C=N-$ → grupo imino

- -C= → grupo arilmetano (corantes di- e tri-arilmetano)
- -C=C- → grupo alceno
- -C=O → grupo carbonila
- -N=N- → grupo azo
- -N=NO → grupo azoxi
- -N=O → grupo nitro
- -S=S → grupo dissulfeto
- HC=N- → grupo azometina
- -S-CO- → grupo tiocarbonil

Todos esses grupos de cor ou cromóforos estão geralmente ligados ao conjunto de anéis aromáticos como benzeno, naftaleno e antraceno responsáveis por determinarem a tonalidade da cor. Juntamente com os grupos cromóforos estão os grupos auxocromos (FIGURA 2).

Figura 2 – Representação da cor e intensificação da cor para o nitrobenzeno



Fonte: Rodrigues (2018)

Os grupos auxocromos encontram-se localizados no extremo da molécula com a função de fixar/intensificar a cor no substrato ou aumentar a solubilidade em água (FERREIRA, 2015; MARTÍNEZ SUÁREZ, 2017; MENDES; DILARRI). Podendo atuar como um doador de pares de elétrons:(caráter básico) tais como:

- -NH_2 → grupo amina 1ª, 2ª, 3ª
- -NCH_3 → grupo alquilamina

ou receptor de pares elétrons (caráter ácido):

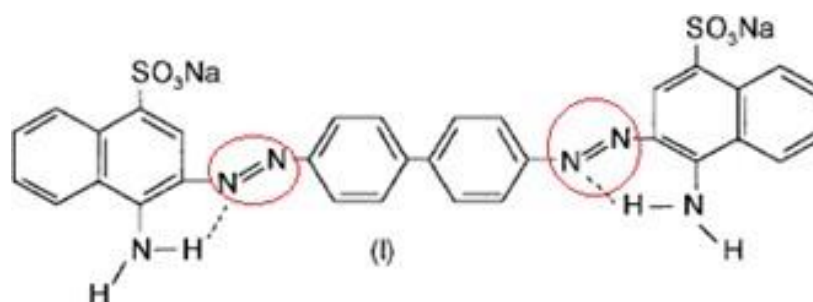
- -NO_2 → grupo nitro

- -CO → grupo carboxila
- -COOH → grupo carboxilo
- -OH → grupo hidroxila
- -SO₃H → grupo sulfônico
- -OCH₃ → grupo éter
- -CHO → grupo aldeído
- -SCH₃ → grupo metanotiol
- -SO₂OH → grupo sulfúrico
- -SH → grupo tiol
- -F, -Cl, -Br, -I → grupo halogênios

Os corantes artificiais, sobretudo os corantes azo (-N=N-) do grupo cromóforo compõem a principal classe de pigmentos artificiais/sintéticos, já que são os mais produzidos e diversificados (SAMPAIO, 2019), possuindo assim um amplo uso na fabricação de vários tipos de alimentos com uma ampla solubilidade em meio aquoso e/ou gorduroso (CHUNG, 2016).

Em sua estrutura, a presença de duplas ligações e anéis aromáticos, formam ligações de difícil degradação por microrganismos, como, por exemplo, a molécula do corante solúvel vermelho congo (FIGURA 3) com destaque para a dupla ligação do grupo azo (CHUNG, 2016).

Figura 3 - Exemplo de corante solúvel Vermelho Congo



Fonte: eCycle (2013)

Em 1856, o químico britânico William Henry Perkin sintetizou o primeiro corante quando realizava pesquisas para desenvolver uma droga antimalária (CAÑAMARES *et al.*, 2014). 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; BARBOSA, 2019).

Em virtude dessa descoberta, em 1907, os corantes artificiais/sintéticos começaram a ser comercializados, uma vez que eram adicionados a diversos tipos de alimentos, dentre os quais incluem *ketchup*, mostarda, vinho e geléias. Nessa época, encontravam-se disponíveis no mercado mais de oitenta tipos de corantes artificiais/sintéticos, entretanto não existiam quaisquer testes de toxicidade, grau de pureza ou verificação de efeitos colaterais (BARBOSA, 2019).

4.2 Legislação de Alimentos

Os corantes foram os primeiros aditivos alimentares sujeitos à regulamentação governamental (DOWNHAM; COLLINS, 2000), mas segundo Oliveira (2014):

Para que um aditivo alimentar ou coadjuvante de tecnologia seja aprovado no Brasil são consideradas referências internacionalmente reconhecidas, como o *Codex Alimentarius*, a União Européia e, de forma complementar, a *U.S. Food and Drug Administration* – FDA . Esse critério é estabelecido pela legislação brasileira – Portaria SVS/MS n. 540/1997 (BRASIL, 1997) e pelo MERCOSUL – GMC/RES. N° 52/1998 (MERCOSUL, 1998).

Após sua aprovação no território brasileiro os aditivos alimentares e os coadjuvantes de tecnologia estão dispensados da obrigatoriedade de registro na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de acordo com a Resolução RDC 27/2010 (BRASIL, 2010):

Art. 1º Fica aprovado o Regulamento Técnico que estabelece as categorias de alimentos e embalagens isentos de registro sanitário e as categorias de alimentos e embalagens com obrigatoriedade de registro sanitário, conforme os Anexos I e II desta Resolução (BRASIL, 2010).

passando a estar previstos em regulamentos técnicos específicos como na Resolução nº 383/1999 (BRASIL, 1999) que diz

“aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 7 - produtos de panificação e biscoitos.” (BRASIL, 1999).

e também harmonizados em classes funcionais (QUADRO 1a), nome completo e o número do Sistema Internacional de Numeração - INS (QUADRO 1b recortada) conforme Regulamento técnico MERCOSUL/GMC/RES nº 11/06 (BRASIL, 2006) e consulta pública nº 86/2005 (BRASIL, 2005):

Quadro 1 - Organização das (a) definições das abreviaturas e (b) correspondência com o INS

(a) harmonização em classes funcionais

ESPAÑOL/PORTUGUÉS	ESPAÑOL/PORTUGUÉS	ESPAÑOL/PORTUGUÉS	ESPAÑOL/PORTUGUÉS
ACI: acidulante / acidulante	ARO: aromatizante y/o saborizante / aromatizante	ESTCOL: estabilizante de color / estabilizante de cor	GEL: gelificante / gelificante
ACREG: regulador de acidez / regulador de acidez	COL: colorante / corante	EST: estabilizante / estabilizante	GLA: glaseante / glaseante
AGC: agente de masa / agente de corpo ou massa	CONS: conservador / conservador	EXA: exaltador o resaltador de sabor / realçador de sabor	HUM: Humectante / umectante
ANAH: antiaglutinante, antihumectante / antiaglutinante, antiumectante	EDU: edulcorante / edulcorante	FIR: agente de firmeza / agente de firmeza	RAI: leudante químico / fermento químico
ANESP: antiespumante / antiespumante	EMU: emulsificante o emulsionante / emulsificante	FLO: mejorador de harina / melhorador de farinha	SEC: secuestrante / sequestrante
ANT: antioxidante / antioxidante	ESP: espesante / espessante	FOA: espumante / espumante	

(b) Sistema Internacional de Numeração - INS

Nº INS Codex	Nombre del Aditivo Alimentario (Español)	Nome do Aditivo Alimentar (Português)	Funciones/Funcões
100 i	Cúrcuma, curcumina	Cúrcuma, curcumina	COL
101 i	Riboflavina	Riboflavina	COL
101 ii	Riboflavina 5 - fosfato de sodio	Riboflavina 5' fosfato de sódio	COL
102	Tartrazina, laca de Al	Tartrazina, laca de Al	COL
104	Amarillo de quinoleína	Amarelo de quinoleína	COL

Fonte: Brasil (2005; 2006).

A legislação sanitária vigente que trata da classificação dos corantes é a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos CNNPA nº 44/1977 (BRASIL, 1997), que “estabelece as condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de

qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos (e bebidas)". Nesta legislação, em seu item 2 os corantes são classificados conforme a Figura 4:

Figura 4 - Classificação dos corantes segundo a Resolução N° 44/CNNPA de 1997



Fonte: BRASIL, 2015

A discriminação dos corantes alimentares naturais permitidos no Brasil segue no Quadro 2 (BRASIL, 2015).

Quadro 2 - Aditivos alimentares (corantes) permitidos pela ANVISA

Corantes orgânicos naturais
100i Cúrcuma, curcumina 101i Riboflavina 102ii Riboflavina 5´ fosfato de sódio 120 Carmim, cochonilha, ácido carmínico, sais de Na,K, NH4 e Ca 140 i Clorofila 140 ii Clorofilina 140i Clorofila cúprica 141ii Clorofilina cúprica,sais de Na e K 150a Caramelo I – simples 153 Carvão vegetal 160a ii Carotenos: extratosnaturais 160b Urucum, bixina, norbixina, annatto extrato esais de Na e K 160c Páprica, capsorubina,capsantina 160d Licopeno 160e Beta-apo-8'- carotenal160f Ester metílico ou etílico do ácido beta-apo-8'carotenóico 161b Luteína 161g Cantaxantina 162 Vermelho de beterraba,betanina 163i Antocianinas (defrutas e hortaliças) 163 ii Extrato de casca de uva
Corantes inorgânicos
171 Dióxido de titânio 172i Óxido de ferro, preto 172 ii Óxido de ferro, vermelho 172 iii Óxido de ferro, amarelo 173 Alumínio 174 Prata 175 Ouro

Fonte: BRASIL (2015)

Os corantes sintéticos permitidos no Brasil idênticos aos naturais (BRASIL, 2015) são:

- 160a i Beta-caroteno
- 150b Caramelo II –processo sulfito cáustico
- 150c Caramelo III –processo amônia
- 150d Caramelo IV –processo sulfito-amônia

E os artificiais/sintéticos estão listados no Quadro 3 contemplando as suas propriedades (BRASIL, 2015).

Quadro 3 - Propriedade dos corantes artificiais/sintéticos permitidos no Brasil

Nome Usual	Tartrazina	Amarillo Crepúsculo	Azorrubina	Amaranto	Ponceau 4R	Eritrosina	Vermelho 40	Azul Patente V	Azul Indigotina	Azul Brilhante	Verde Rápido
Nome Químico	sal trissódico 5-hidroxi-1-(4-sulfotienil)-4-(4-sulfotienil)azo-1,2,4-triazole-3-carboxilato	sal disódico 6-hidroxi-5-[(4-sulfotienil)azo]nftaleno-2-sulfonato	sal disódico 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftil)azo]nftaleno-1-sulfonato	sal trissódico do ácido 3-hidroxi-4-(4-sulfo-1-naftil)azo]nftaleno-2,7-di-sulfonato	sal trissódico 7-hidroxi-8-(4-sulfo-1-naftil)azo]nftaleno-1,3-di-sulfonato	sal disódico 2,4,5,7-tetraido fluoresceína	sal disódico de 1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfotienil)-2-naftil-6-sulfonato	sal de cálcio di-4-[di(4-amino ciclohexa-2,5-dienilideno-(4-di(4-amino)fenil)metil)-6-hidroxi]benzeno - 1,3-di-sulfonato	sal disódico do ácido 5,5'-indigotina sulfonato	sal trissódico de 4',4'-di-(N-eti-3-sulfonatobenzil)amino)trifenil metil-2-sulfonato	sal trissódico 4-(4-(N-eti-p-sulfobenzil)amino)-fenil-(4-hidroxi-2-sulfotienil)metileno-1-(N-eti-Np-sulfobenzil)-2,5-ciclohexa diemina.
Classe	monoazo	monoazo	monoazo	monoazo	monoazo	xanteno	monoazo	trifenilmetano	indigóide	trifenilmetano	trifenilmetano
Fórmula	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₆ S ₂	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ Na ₃ O ₇ S ₃	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₆ S ₂	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₆	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₆ S ₂	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ Na ₃ O ₇ S ₃
Massa Molar	534,35781	452,36374	502,42354	604,46361	604,46361	879,86194	496,41674	566,66147	466,34734	792,84314	808,84254
CAS Number	1934-21-0	278394-0	356769-9	915-67-3	2611-82-7	16423-68-0	25956-17-6	353649-0	860-22-0	384445-9	235345-9
Color Index (C.I.)	19140	15985	14720	16185	16255	45430	16035	42051	73015	42090 42053	
Código Brasil	E-102	E-110	E-122	E-123	E-124	E-127	E-129	E-131	E-132	E-133	E-143
Absorção Máxima	λ _{max} = 426nm	λ _{max} = 480nm	λ _{max} = 515nm	λ _{max} = 523nm	λ _{max} = 505nm	λ _{max} = 526nm	λ _{max} = 502nm	λ _{max} = 635nm	λ _{max} = 610	λ _{max} = 629nm	λ _{max} = 625nm
Absortividade (em água)	1% E1cm = 527	1% E1cm = 551	1% E1cm = 545	1% E1cm = 438	1% E1cm = 431	1% E1cm = 1154	1% E1cm = 556	1% E1cm = 2000	1% E1cm = 498	1% E1cm = 1637	1% E1cm = 1560
Solubilidade (g/100mL) a 25 °C	Água 20 Glicerina 18 Propileno 7 Etanol < 0,1	Água 19 Glicerina 20 Propileno 2,2 Etanol < 0,1	Água 5-10 g/100mL a 19°C	Água 8 Glicerina 1,5 Propileno 0,4 Etanol < 0,1	Água 25 Glicerina 1,4 Propileno 1,4 Etanol 0,02	Água 9 Glicerina 20 Propileno 20 Etanol 1	Água 22 Glicerina 3 Propileno 1,5 Etanol 0,001	Água < 10	Água 1,6 Glicerina 1 Propileno 0,1 Etanol < 0,1	Água 20 Glicerina 20 Propileno 20 Etanol 0,15	Água < 10
EA (mg/kg peso corpóreo)	7,5	2,5	4,0	0,5	4,0	0,1	7,0	15,0	5,0	10,0	10,0
Sinónimos	Tartrazine, FD&C Yellow No. 5, Food Yellow No.4	Sunset yellow FCF, Food Yellow No.5, FD&C Yellow No.6	Carmoisine, Food Red 3, Acid ed 14	Amaranth, Food Red No.2, Bordeaux S	New coccine, Food Red 7, Food Red No.102	Erythrosine B, Food Red 14, Acid Red 18	Allura Red AC, Food Red 17	Acid blue 3, Patent Blue V, Food Blue 5	Indigo carmine, FD&C Blue No. 2, Food Blue No. 2	FD&C Blue No. 1, Food Blue 2, Brilliant blue FCF	Fast green FCF, Food Green 3, FD&C Green No 3
Uso ¹ Proibido ² Restrito	1; 2	1; 2	1; 2, ¹ USA	1; ¹ USA	1; 2	1	1; 2	1	1	1	1; ¹ União Européia

¹Proibido: Noruega, Áustria, Finlândia, Reino Unido, França; ²Restrito: União Européia

Fonte: Revista A&I (2009)

4.3 Legislação de Efluentes

Os corpos d'água contaminados com corantes diminuem a passagem da radiação solar na água reduzindo a atividade dos organismos fotossintéticos e a solubilidade dos gases, provocando alterações e o desequilíbrio da biota aquática e, em alguns casos, a toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas. Esses compostos podem permanecer por cerca de cinquenta anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ambientes e a vida em seu entorno (TERAN, 2014; ZANONI; CARNEIRO, 2001).

De acordo com Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no Art. 24 da Resolução 357/2005 e Art. 16 da Resolução 430/2011, os efluentes industriais possuem um padrão de qualidade nos quais suas características como cor, turbidez, pH, temperatura, entre outros (TABELA 1), devem estar de acordo com o exigido para o seu descarte nos corpos de água seja de forma direta ou indireta, ou seja, só podem ser descartados após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nessas resoluções (BRASIL, 2005; BRASIL; 2011).

Tabela 1 - Padrões de qualidade da água para o lançamento em corpos aquáticos

Parâmetro	Unidade	Padrão de Lançamento
Cor	mgPt/l	75
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	1,0
Sólidos flutuantes	mg/L	Ausente
Temperatura	°C	<40
pH	-	Entre 5 e 9

Fonte: Brasil (2011)

4.4 Corante Azul Indigotina

Tecidos de algodão do período pré-Cerâmico, datados 6200 anos a.C, contendo traços de um pigmento azul (FIGURA 5) foram encontrados na costa norte do Peru em Huaca Prieta. Estes foram analisados e identificados como indigotina, tornando-se o primeiro uso conhecido de índigo no mundo e um dos corantes mais difundidos e mundialmente utilizados desde a antiguidade até a era atual (SPLITSTOSER *et al.*, 2016).

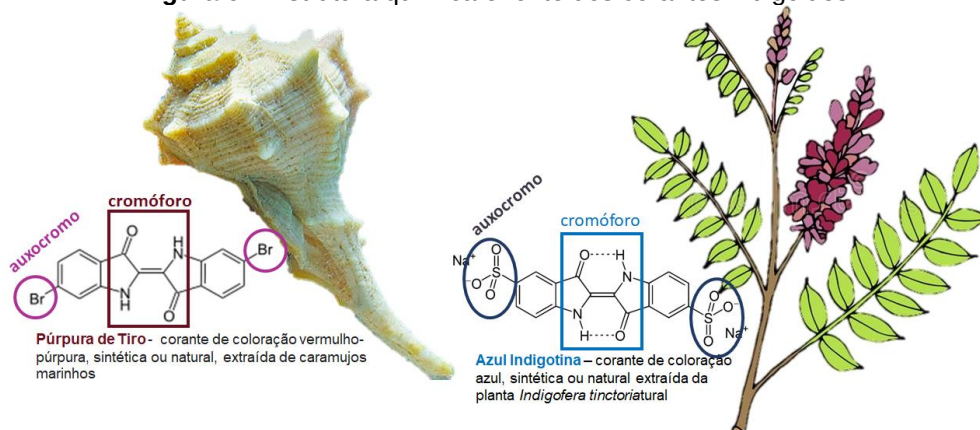
Figura 5 – Fotografia de peças de lã, algodão e linho com índigo tanto na escrita quanto na tecelagem



Fonte: Soares (2016)

O índigo é utilizado tanto na indústria de alimentos, como em medicamentos, cosméticos e têxteis (IRELAND *et al.*, 2017; KUO; SHIH, 2015; SPLITSTOSER *et al.*, 2016) sendo o único corante do grupo dos indigóides (FIGURA 6) autorizados no Brasil para o setor alimentício (SALVADOR, 2011) e na União Européia, Japão, Estados Unidos e Inglaterra (PRADO; GODOY, 2003; REVISTA A&I, 2009).

Figura 6 – Estrutura química e fonte dos corantes indigóides



Fonte: adaptações de Sá (2013); Veloso (2012) e Zanoni (2016)

A tonalidade do corante azul indigotina é observada em muitos *jeans*, variando para tons mais claros ou escuros, quase o chamado azul royal. Pode ser usado em combinações para se conseguir outras cores como o rosa, o anil e o roxo, útil quando se deseja associar ao sabor de uva, groselha e ameixa (BARROS; BARROS, 2010).

Quando sintetizado é obtido a partir da tinta do alcatrão de carvão e aplicado em goma de mascar, iogurte, balas, caramelos, pós para refrescos artificiais, etc (REVISTA FIB, 2009; SOUZA, 2012); sendo uma versão sintética melhorada do

corante natural conhecido como Indigotina - extraído das folhas das plantas *Indigofera tinctoria*, *Indigofera suffruticosa* ou *Indigofera arrecta* (BARROS; BARROS, 2010).

4.5 Processos Oxidativos Avançados

Os aditivos alimentares quando produzidas por síntese, no caso os corantes sintéticos artificiais, adquirem ação tóxica aos organismos e, também de difícil decomposição pelas bactérias, ou seja, à biodegradação natural; esta característica é devida à presença de uma dupla ligação entre os dois átomos deficientes em elétrons, como na ligação alceno ($-C=C-$) do corante azul Indigotina (FIGURA 6) e, pela presença conjunta dos grupos retiradores de elétrons, os auxocromos sulfônicos (SO_3^-), gerando deficiência eletrônica e tornando o corante menos suscetível à degradação por micro-organismos (ZANONI; YAMANAKA, 2016; ZHANG *et al.*, 2011).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são processos físico-químicos que quando aplicados ao tratamento de efluentes, são capazes de produzir mudanças nas estruturas químicas dos contaminantes e, vem tomando um espaço e conquistando as indústrias de tal forma a adotarem esses métodos como meio de tratar seus resíduos antes de descartá-los (MOMENTI, 2006). Em associação com processos biológicos convencionais, podem resultar numa economia e eficiência no tratamento de efluentes com vistas à sua reutilização (FERREIRA, 2015; TERAN, 2014).

Teran (2014) afirma que os processos oxidativos avançados (POA's) apresentam uma série de vantagens para a degradação química dos corantes: mineralizam o poluente e não somente o transferem de fase gerando produtos biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento de efluentes); tem forte poder oxidante para uma eficiente decomposição de compostos refratários, cinética de reação elevada e, geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final.

Entre os métodos para POAs (FIGURA 7) a fotocatalise homogênea e a fotocatalise heterogênea diferenciam-se entre si basicamente pela presença de catalisadores semicondutores geralmente na forma sólida, formando um sistema de mais de uma fase (TERAN, 2014) para o tipo heterogêneo.

Figura 7 - Conjunto de métodos para processos oxidativos avançados

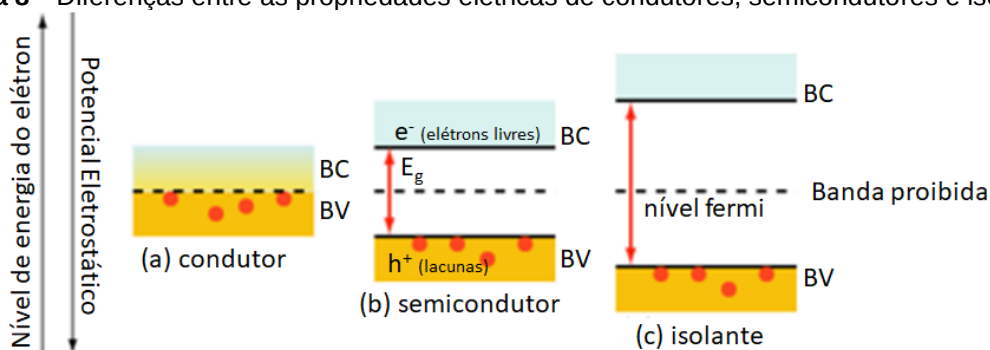


Fonte: AdOx (2021)

A fotocatalíse heterogênea é baseada, na maioria das vezes, com o emprego de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor sólido, mais radiação ultravioleta (UV) gerando radicais ($R^\bullet$) altamente oxidantes para a cisão de ligações duplas, por exemplo.

Em um semicondutor (FIGURA 8) a banda de condução (BC) encontra-se predominantemente vazia, enquanto a banda de valência (BV) encontra-se cheia. A condutividade deste tipo de material pode ser aumentada através de uma perturbação externa, como, por exemplo, a absorção de fótons com energia igual ou superior ao *Band Gap* (E_g) para a promoção de elétrons à BC, deixando lacunas na BV.

Figura 8 – Diferenças entre as propriedades elétricas de condutores, semicondutores e isolantes



BC: banda de condução; BV: banda de valência; E_g : *band gap*

Fonte: Baccaro e Gutz (2018); Wikipédia (2021) [adaptação]

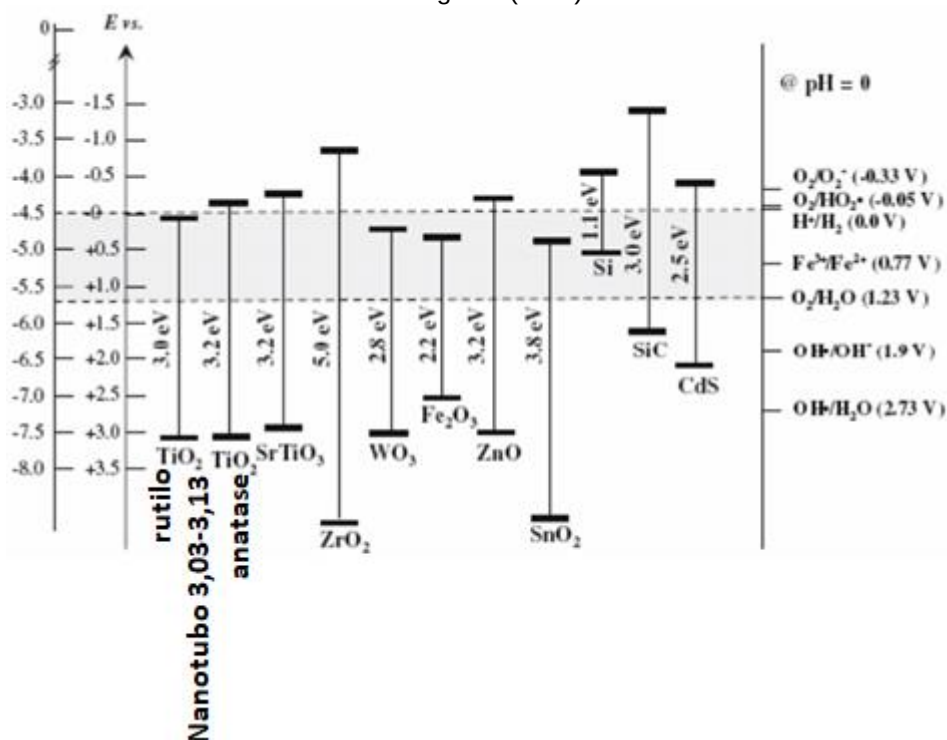
Quando um fóton incide sobre a superfície desse semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior a energia da banda proibida (do inglês *bad gap*, E_g), há uma

excitação eletrônica que promove a formação do par elétron/buraco (e^-/h^+) (NOGUEIRA *et al.*, 2007) numa interação por força de Coulomb devido às respectivas cargas opostas, podendo ser tratado unitariamente como uma “quasipartícula”: o *éxciton*. A formação do *éxciton* é que envolve uma quantidade mínima de energia chamada *band gap* (BACCARO, GUTZ, 2018).

O caráter mais oxidante da lacuna na banda de valência gera radicais hidroxila ($HO^\bullet$) pela oxidação de moléculas (como da água) ou íons adsorvidos na superfície do semiconductor e também é capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas via lacuna fotogerada (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Substâncias semicondutores com potencial da banda de valência alto (p. ex. TiO_2 , WO_3 e ZnO) apresentam lacunas com elevado poder oxidante (FIGURA 9), além de boa estabilidade à corrosão e fotocorrosão. Mas, geralmente, esses semicondutores apresentam *Band Gap* dentro da faixa UV ($E_g = 3,2 \text{ eV} \approx 390 \text{ nm}$), o que reduz a eficiência de aplicações com aproveitamento do espectro solar como fonte de radiação (BACCARO; GUTZ, 2018; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Figura 9 – Diagramação de níveis de energia com a energia de *band-gap* de alguns semicondutores, em pH=0. As escalas de energia estão em relação ao vácuo (AVS) e ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE)



Fonte: Amaral (2016) [adaptado]

Quanto maior for o poder redutor (tende a valores mais negativos de E) e oxidante (tende a valores mais positivos de E) simultaneamente de um semiconductor, mais distantes são suas bandas BC e BV, maior o seu caráter isolante, menores os comprimentos de onda requeridos para promover sua fotoexcitação (BACCARO; GUTZ, 2018) e pior torna-se esse material como um acelerador reacional e reagente oxidativo em fotocatálise heterogênea.

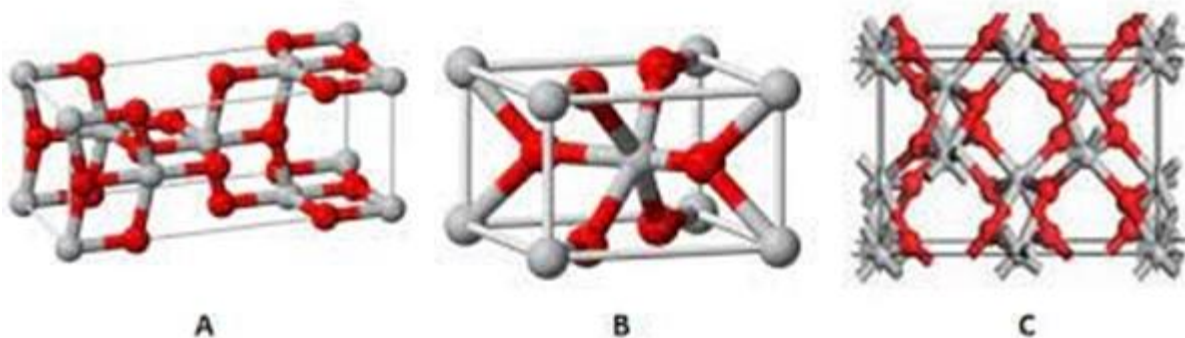
4.6 Semiconductor Dióxido de Titânio

De acordo com Nogueira e Jardim (2007) o semiconductor de TiO_2 , entre outros semicondutores como CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , FeO_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido a sua estrutura eletrônica (FELTRIN *et al.*, 2013) para migração de elétrons. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, Santos (2008) explica que “o semiconductor CdS apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando íons Cd^{2+} e enxofre sólido, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação”.

Assim sendo, o dióxido de titânio é o mais extensivamente estudado devido principalmente às sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (FELTRIN *et al.*, 2013; RAQUEL; NOGUEIRA WILSON, 1998).

O composto TiO_2 existe em três formas alotrópicas naturais: anatase, rutilo e brookite (FIGURA 10), sendo as duas primeiras as mais comuns no ambiente (BORGES; GUIMARÃES, 2017).

Figura 10 - Estruturas cristalinas do sólido TiO_2 . A - anatase; B - rutilo e C - brookite



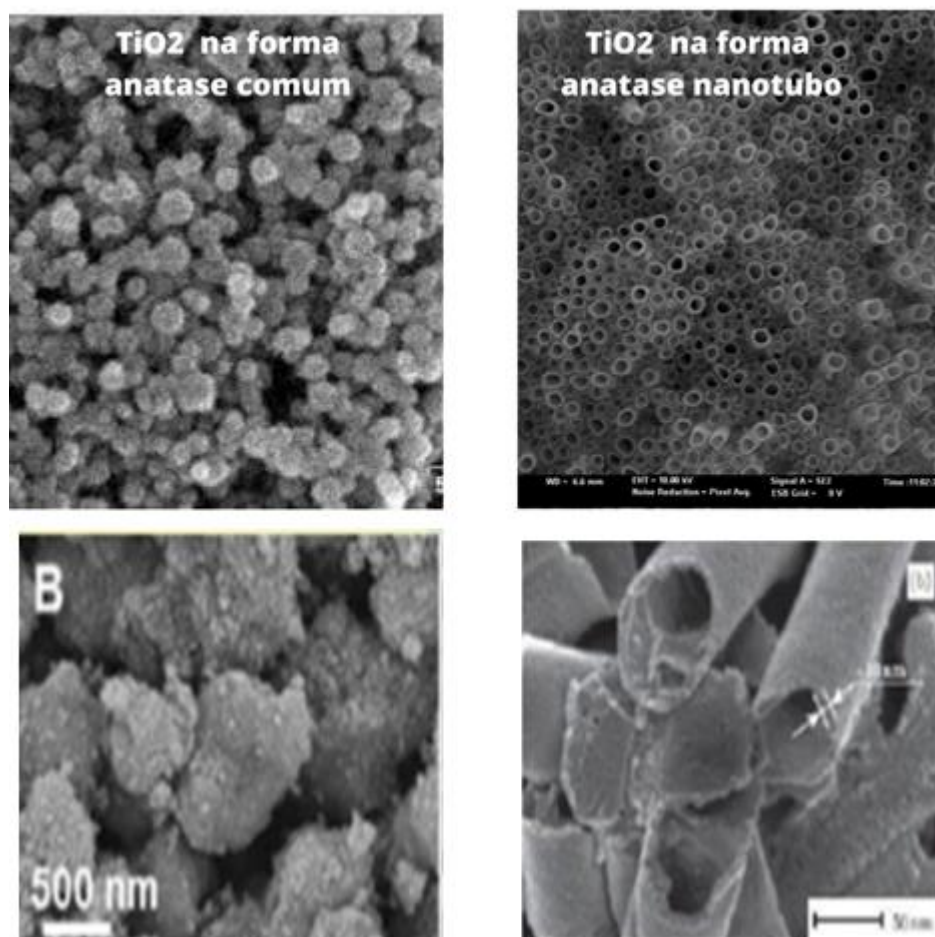
Fonte: França (2016)

A aplicação deste semicondutor na fotocatalise é na escala granulométrica nano, chamado de nanocatalisador, seja para qualquer uma das formas.

Há preparações de TiO_2 que possuem duas fases, e muitos desses catalisadores apresentam uma atividade catalítica superior a qualquer uma das fases individuais. O exemplo mais conhecido é o Degussa P25R, com aproximadamente 70% anatase e 30% rutila. As razões para a melhor atividade de materiais contendo ambas as fases em comparação com uma única fase não foram estabelecidas (TERAN, 2014).

Outra forma de preparação é a síntese para a forma de nanotubo (FIGURA 11) a partir do TiO_2 anatase ou rutilo.

Figura 11 – Fotografia do nanofotocatalisador de TiO_2 na forma anatase comum e nanotubo



Fonte: Boehme; Ensinger (2011); Challagulla *et al.* (2017); Femenía (2016); Mirella *et al.* (2010)

Os nanotubos de TiO_2 são interessantes por possuírem elevada área superficial específica tanto dentro do tubo quanto externamente a ele, e apresentam propriedades e aplicações de nanopartículas de TiO_2 convencional, como larga banda

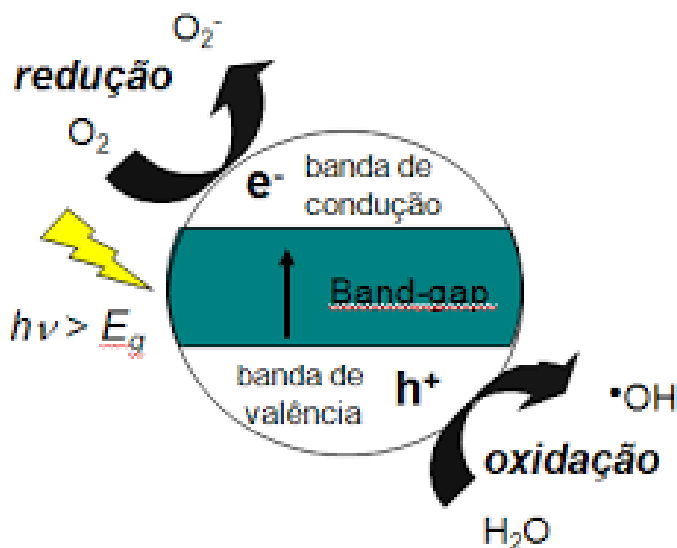
de *band gap*, ação fotocatalítica combinada e capacidade de trocar íons (BAVYKIN *et al.*, 2006).

A adsorção de compostos químicos TiO_2 nanotubo é facilitada devido à maior ocorrência de bandas, como os grupos OH^- da água e dos sítios Ti-OH , estiramento Ti-O-Ti e vibrações da ligação Ti-O , enquanto que, para o TiO_2 comum, Costa *et al.* (2006) já detalha uma menor ocorrência de eventos que correspondem somente às ligações Ti-O-Ti e, nenhuma banda em outros comprimentos de onda.

Outra vantagem do nanotubo de TiO_2 , comentada por Costa e Prado (2009) e Silva (2015) em comparação com o TiO_2 comum é que a forma nanotubo pode ser facilmente recuperado, consequentemente, os nanotubos podem ser reciclados e reutilizados em vários ciclos fotocatalíticos, mantendo 90% de sua atividade após 10 ciclos de reação”.

O processo fotocatalítico para a geração de reagentes altamente oxidantes (superóxido: $\text{HO}_2^\bullet < \text{hidroperoxila: HO}_2^\bullet < \text{hidroxila: HO}^\bullet$) (FERREIRA; MATSUBARA, 1997) sobre a superfície sólida do nanocatalisador e semicondutor TiO_2 está esquematizada na Figura 12.

Figura 12- Esquema do processo fotocatalítico sobre a superfície do TiO_2



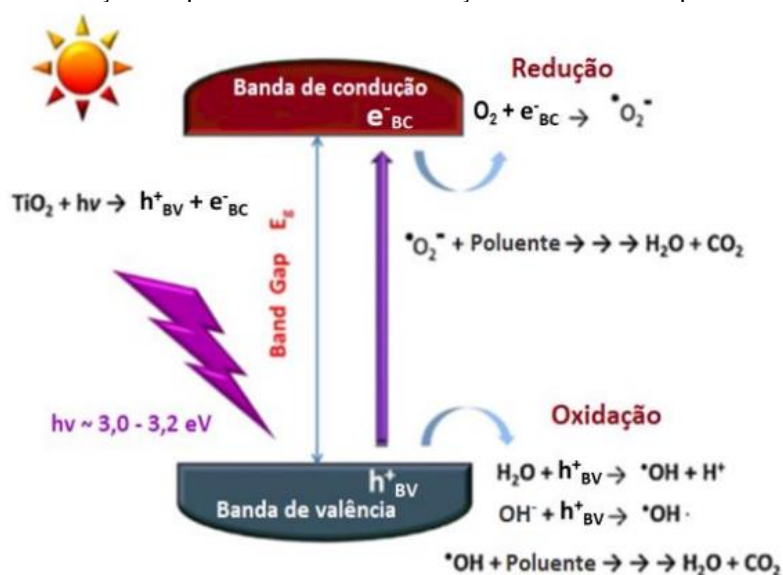
Fonte: Germiniano (2017)

Essa figura representa a partícula de catalisador TiO_2 , que é composto basicamente por uma BC (Banda de condução), BV (Banda de valência) e uma região chamada de “*Band-gap*”. A região *Band-gap* pode ser entendida como a diferença de

energia entre as bandas BV e BC onde é proibido a passagem de elétrons, pois não há a existência de orbitais nessa região. A radiação solar excita os elétrons da BV, de tal modo que quando a energia de radiação ultrapassa a energia de *band-gap*, os elétrons saltam da BV para a BC deixando na BV os chamados “Buracos eletrônicos” ou “lacunas”, que são regiões que os elétrons ocupavam, o qual pode recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semiconductor, induzindo reações de oxidação-redução.

As reações de oxidação e redução com um poluentes estão esquematizadas na Figura 13. As reações de oxidação podem acontecer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxila ou água, pois essas reações são em meio aquoso formando radicais hidroxila que são compostos altamente reativos, degradando a molécula do corante. Enquanto isso, as reações de redução podem ocorrer entre os elétrons da banda de condução e o oxigênio, desencadeando reações que ocasionam a geração de radicais peroxila e hidroperoxila (GERMINIANO, 2017).

Figura 13- Representação esquemática da fotoexcitação do TiO_2 e dos processos subsequentes



Fonte: Palhares (2019)

5 OBJETIVO

5.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação do corante alimentício azul indigotina por fotocatalise heterogênea numa comparação entre o catalisador/semicondutor TiO_2 na forma comum e nanotubo, para oferecer possíveis soluções ao tratamento de efluentes.

5.2 Objetivos Específicos

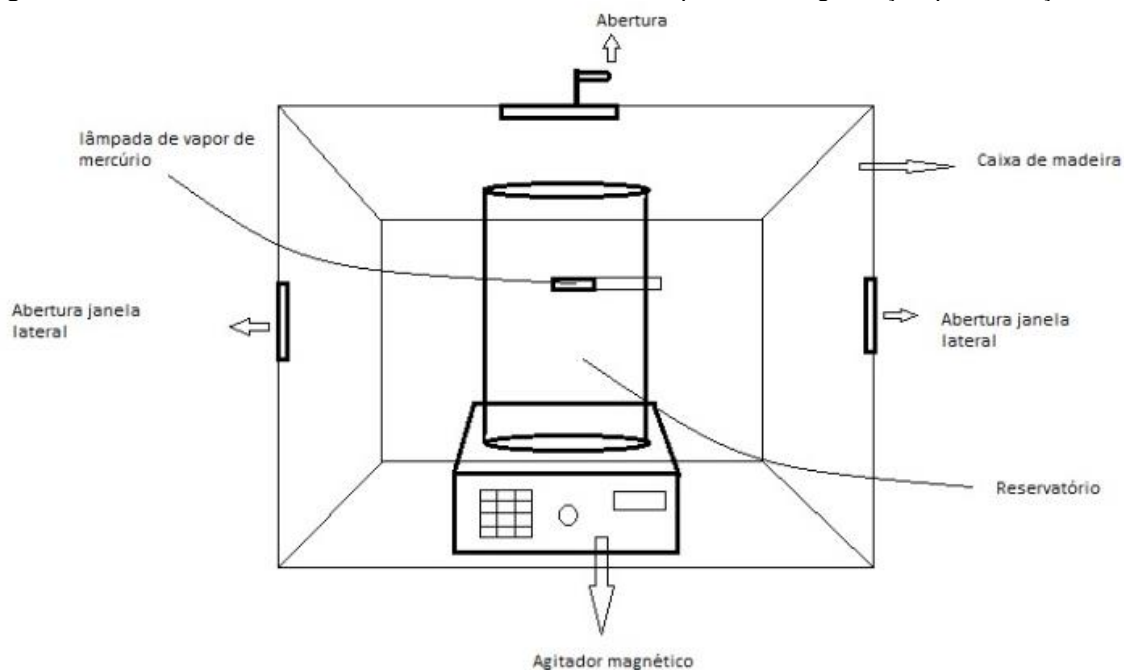
- Elaborar uma síntese de estudos bibliográficos a respeito das legislações em alimentos e corpos hídricos para corantes alimentícios, complementada por uma descrição química e de estudos a respeito do corante alimentício artificial Azul Indigotina (AI), e da técnica de Procedimentos Oxidativos Avançados (POA's) pelo método heterogêneo;
- Avaliar a cinética de fotodegradação do corante AI em meio aquoso através da variação do tempo de fotocatalise para determinar um tempo mínimo e com alta eficiência de degradação do corante.
- Comparar a eficiência de fotodegradação entre as formas anatase e nanotubo do nanocatalisador TiO_2 no corante AI através de estatística descritiva.

6 METODOLOGIA

6.1 Reator de Lâmpada de Mercúrio

Constituído por uma cuba cilíndrica de vidro Pyrex® (volume 1,5 L; diâmetro: 17 cm - altura: 8 cm) capaz de processar, aproximadamente 1000 mL de solução/suspensão sob agitação magnética mantida dentro de um cilindro metálico em alumínio (volume 20 L e Comprimento x Largura x Altura: 30 cm x 30 cm x 33 cm) (FIGURA 14).

Figura 14 – Desenho do reator construído artesanalmente para fotodegradação por radiação UV



Fonte: Próprio autor

A lâmpada de vapor de mercúrio (125 W, média pressão, E-27, 220 V, OSRAM - com reator para lâmpada de vapor) apresentada na fotografia da Figura 15 teve o bulbo removido, e a parte de eletrodos foi inserida dentro do cilindro metálico através de um orifício lateral superior (altura de 20 cm da base da panela) em sentido radial à solução/suspensão.

Figura 15 – Fotografia da lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão



Fonte: Próprio autor

Todo o aparato montado, foi mantido dentro de uma caixa de madeira MDF (dimensões Comprimento x Largura x Altura: 60 x 60 x 60 cm) com janelas laterais e superior para cabeamento e uma porta de correr (FIGURA 16).

Figura 16 – Fotografia do aparato utilizado nos experimentos de fotodegradação com UV



Fonte: Faria (2017)

6.2 Ensaio na Amostra

Baseando-se nos estudos realizados por Resende (2017), preparou-se uma solução tamponada do corante azul indigotina na concentração de 20 mg/L com tampão acetato pH 5. Previamente, a solução tampão foi filtrada com papel filtro quantitativo (Quanti, com poros de 8 μ m).

Para a produção da solução tampão, utilizou-se ácido acético e acetato de sódio.

1. Solução ácido acético 0,1 mol/L
 Massa Molar: 60,05 g/mol
 Marca do reagente: NUCLEAR

dosagem: 99,5-100,5%

Densidade: 1,05 g/mL

Preparo: diluir 22,9 mL em 4 litros de água destilada

2. Solução acetato de sódio 0,4 mol/L

Massa molar: 82,0343 mol/L

Marca do reagente: PróQuímios

dosagem: 99-100%

Preparo: aferir 118 g do reagente e dissolver na solução de ácido acético

A mistura teve seu pH aferido com um eletrodo indicador de pH (PHMETRO DE BOLSO - HX2011) para o controle do pH próximo a 5.

A solução foi dividida em 3 partes (1 litro cada) para realização dos seguintes experimentos sob a ação da lâmpada UV:

1- sem a adição do catalisador/semicondutor

2- com a adição do catalisador TiO_2 anatase comum: 104 mg (Óxido de Titânio (IV) PA, 99-100,5%)

3- com a adição do catalisador TiO_2 nanotubo: 104,4 mg (sintetizado a partir do Óxido de Titânio (IV) por Menezes (2019))

Após colocar a solução/suspensão na cuba de vidro, alíquotas de 10 mL foram removidas com pipeta em intervalos de 15' em 15' minutos, desde o tempo zero (sem ligar a fonte de radiação) até o tempo de 60' minutos. Para retirar as alíquotas é necessário desligar o fotoreator e o agitador.

Nas alíquotas, determinou-se a turbidez (Policontrol, AP 2000 WT IP 67) e, em seguida centrifugadas (KASVI, K14-40000) em velocidade de rotação 3500 rpm, tempo de rotação 90 segundos para posteriormente os sobrenadantes límpidos fossem analisados por absorção molecular (Espectrofotômetro Bel, Feixe único, Detector: Fotodiodo de Silício, Fonte de luz: Lâmpada de tungstênio e Deutério, caminho óptico 1 cm, cubeta de quartzo) na região do visível com a faixa espectral entre 510 – 710 nm, tendo como ponto médio o comprimento de onda de 610 nm equivalente ao pico de máxima absorção para o corante Azul Indigotina.

Para o ensaio do “branco da amostra” considerou-se o experimento sem a adição de qualquer semicondutor catalítico. Estudos estatísticos descritivos foram realizadas em triplicatas de leitura para cada alíquota.

A quantidade percentual dos corantes degradados foi calculada usando a Equação 1 (SOUZA *et al.*, 2009).

$$\%R = 100 * \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

ao qual %R indica a porcentagem do corante que foi degradado, c_o é a concentração inicial do corante em mg/L e c_e é a concentração após a reação de fotodegradação do corante.

Para comparar as 3 situações: sem fotocatalisador, com TiO_2 comum e com TiO_2 nanotubo, ao mesmo tempo em relação à eficiência de degradação e verificar se estas diferem entre si, aplicou-se o teste de “Diferenças de Médias” (DUTCOSKY, 2007). A análise dos resultados foi realizada pelo teste de Tukey.

6.3 Curva Analítica de Calibração

Preparo das soluções de trabalho da solução Azul Indigotina

A determinação da absorbância de cada solução trabalho e do branco analítico foi realizada em triplicata no modo “Curva de concentração” para o comprimento de onda fixado em 610 nm no Espectrofotômetro de absorção molecular. Pelo fato de não possuir reação catalítica e nem sólidos em suspensão, não foi necessário a separação de fases para leitura espectral.

Os cálculos para a determinação do volume a ser retirado de uma solução estoque segue abaixo:

Concentração de trabalho 25 mg/L

$$100 \text{ mg/L} \times V = 25 \text{ mg/L} \times 25 \text{ ml}$$
$$V = 6,25 \text{ ml}$$

Concentração de trabalho 10 mg/L

$$100 \text{ mg/L} \times V = 10 \text{ mg/L} \times 25 \text{ ml}$$
$$V = 2,5 \text{ ml}$$

Concentração de trabalho 5,0 mg/L

$$100 \text{ mg/L} \times V = 5,0 \text{ mg/L} \times 25 \text{ ml}$$
$$V = 1,25 \text{ ml}$$

Concentração de trabalho 1,0 mg/L

Solução intermediária 5 mg/L

$$5,0 \text{ mg/L} \times V = 1,0 \text{ mg/L} \times 25 \text{ ml}$$
$$V = 5 \text{ ml}$$

Concentração de trabalho 0,5 mg/L

$$5,0 \text{ mg/L} \times V = 0,5 \text{ mg/L} \times 25 \text{ ml}$$
$$V = 2,5 \text{ ml}$$

Concentração de trabalho 0,05 mg/L

Solução intermediária 0,5 mg/L

$$0,5 \text{ mg/L} \times V = 0,05 \text{ mg/L} \times 25 \text{ ml}$$
$$V = 6,25 \text{ ml}$$

Para o ensaio do “branco analítico” considerou-se uma solução tamponada sem a adição do corante azul indigotina.

Fundamentações analíticas a respeito das técnicas potenciométricas e espectrofotometria de absorção molecular encontram-se nos Apêndices A e B, respectivamente.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Curva Analítica de Calibração

A curva analítica ou de calibração estabelece relações de medidas diretas para se chegar a uma conclusão sobre os seguintes aspectos: a relação linear, ascendente ou descendente, entre a concentração dos padrões de Azul Indigotina e sua respectiva absorbância, uma equação da reta para a conversão da absorbância de amostras com concentração desconhecida e a sensibilidade do equipamento de detecção (SKOOG *et al.*, 2006).

Neste sentido, para considerar a confiabilidade do resultado (por espectrofotometria de absorção molecular) precisa-se considerar todo o processo analítico desde a limpeza das vidrarias e o preparo das soluções de trabalho, pois a construção da curva analítica ou de calibração é apenas uma etapa da confiabilidade do resultado (CAMPOS NETO, 2021). Daí a importância do branco analítico para descontar possíveis contaminações de reagentes e limpeza de vidrarias e, também das triplicatas da medida (TABELA 2) para obter qualquer desvio em torno da média ocasionada pelo instrumento.

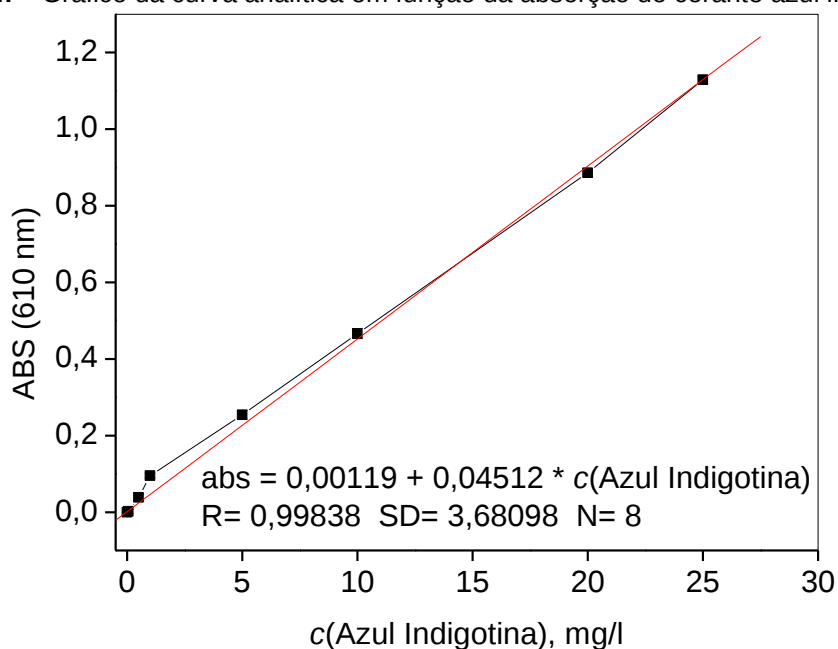
Tabela 2 - Resultados médios da absorbância corrigida** do corante azul indigotina

c(azul indigotina), mg/L	ABS corrigida*
0,0 (branco)	0,039 (2,2)**
0,05	0,002 (1,2)
0,5	0,039 (2,1)
1,0	0,051 (1,3)
5,0	0,254(1,7)
10	0,467 (1,5)
20	0,886 (0,7)
25	1,129 (0,6)

*subtraído do valor do branco; (**)coeficiente de variação percentual

Fonte: Próprio autor

Com os resultados da Tabela 2 obteve-se a curva analítica com 8 pontos (FIGURA 17) e a correspondente equação da reta.

Figura 17 - Gráfico da curva analítica em função da absorção do corante azul indigotina

Fonte: próprio autor

Ao aplicar o ajuste linear na curva analítica obtém-se uma equação matemática de 1º Grau (EQUAÇÃO 2) e os respectivos valores de A (coeficiente linear), B (coeficiente angular - na espectrofotometria corresponde à absortividade (ϵ) do composto Azul indigotina) e R (coeficiente de correlação). Por transposição matemática chega-se à Equação 3 e, com a substituição dos valores de A e B tem-se a equação da curva analítica (EQUAÇÃO 4) para a conversão da absorbância de amostras com concentração desconhecida.

$$\text{Equação da Reta} \rightarrow Y = A + BX \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

$$\text{ABS}_{\text{amostra}} = A + \epsilon * c(\text{Azul Indigotina, mg/L}) \quad (\text{EQUAÇÃO 3})$$

$$\text{ABS}_{\text{amostra}} = 0,00119 + 0,04512 * c(\text{Azul Indigotina, mg/L}) \quad (\text{EQUAÇÃO 4})$$

O Coeficiente de correlação (R) próximo do valor 1, indica uma correlação fortíssima, com menor dispersão de dados, menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados e boa linearidade (FREITAS, 2014). Neste trabalho o coeficiente de correlação (R) resultou bem próximo do valor 1-positivo, isso significa que quanto maior a concentração do corante azul indigotina, maior a sua absorbância (eixo y).

O gráfico da curva de calibração apresentou o fator de correlação recomendado pela ANVISA (BRASIL, 2003) para a validação de métodos analíticos,

isto é, apresentou linearidade satisfatória em relação às respostas obtidas pelo espectrofotômetro. Podemos afirmar que o método mostrou ser pouco sensível (elevado LD) e uma detecção para a determinação do corante azul indigotina nas amostras com um mínimo aceitável igual ou maior ao valor do limite de quantificação (LQ), determinados de acordo com Barros (2012), utilizando as Equações 6-9:

$$S_{LD} = S_{Branco} + 3\sigma_{Branco} \quad (\text{EQUAÇÃO 6})$$

$$LD = \frac{S_{LD}}{k} \quad (\text{EQUAÇÃO 7})$$

$$\text{LD calculado} = 0,93 \text{ mg/L}$$

Onde: S_{LD} é o sinal analítico médio do limite de detecção; S_{branco} é o sinal analítico do branco; σ_{Branco} é o desvio do branco; k é o coeficiente angular da curva analítica.

$$S_{LQ} = S_{Branco} + 10\sigma_{Branco} \quad (\text{EQUAÇÃO 8})$$

$$LQ = \frac{S_{LQ}}{k} \quad (\text{EQUAÇÃO 9})$$

$$\text{LQ calculado} = 1,06 \text{ mg/L}$$

Onde: S_{LQ} é o sinal analítico médio do limite de quantificação; S_{branco} é o sinal analítico do branco; σ_{Branco} é o desvio do branco; k é o coeficiente angular da curva analítica.

7.2 Reator de fotodescoloração

O projeto inicial tinha como propósito o uso do fotoreator solar, conforme a Figura 18 desenvolvido por Resende (2017) no Instituto Federal de Goiás, campus Inhumas e reestruturado ao longo do desenvolvimento da pesquisa atual, mas por problemas como, vazamentos, problema na bomba de circulação da solução e tempo chuvoso e nublado não foi possível realizar a fotodegradação utilizando esse equipamento. Um dos fatores limitantes para o uso do fotoreator solar é a intensidade do sol, os dias chuvosos foi um problema para a pesquisa, portanto, foi decidido utilizar o fotoreator com lâmpada de vapor de mercúrio, no qual podemos realizar a prática independente do horário e intensidade do sol.

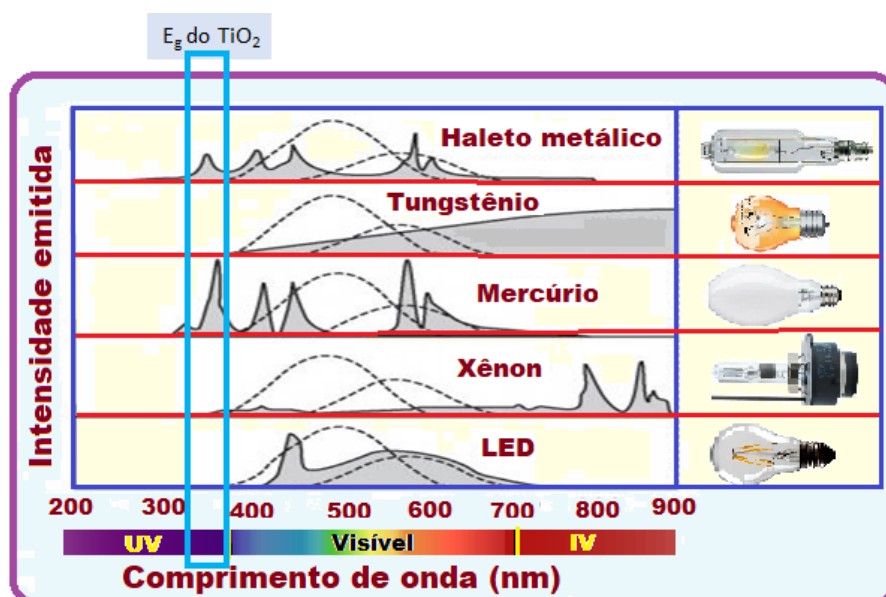
Figura 18- Fotorreator solar para degradação de corantes.



Fonte: Resende (2017)

A lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (FIGURA 19) foi a fonte de radiação ultravioleta escolhida por apresentar um tubo de ignição interno contendo vapor de mercúrio cujo comprimento de onda abrange a faixa de *Band Gap* do TiO_2 ($E_g = 2,96\text{-}3,2\text{ eV} \approx 370\text{-}390\text{ nm}$) (BACCARO; GUTZ, 2018) além de possuir um longo tempo de vida, acima de 29.000h, é de fácil manuseio e preço baixo (SYLVANIA, 2005).

Figura 19- Emissão de radiação eletromagnética para cinco tipos de lâmpadas



As linhas pontilhadas mostram a sensibilidade do olho humano aos diferentes comprimentos de onda

Fonte: Bocafoli (2020); Paranhos; Lopez-Richard e Pizani (2008)

Manter a cuba de vidro dentro de uma lata de alumínio possui a finalidade de blindar os elétrons gerados (poderia também usar plástico) da fotocatalise no semicondutor TiO_2 , pois esta partícula atômica ao passar por um meio material perde energia ionizando os átomos de alumínio que encontram no caminho. Além disso, o alcance dessas partículas é muito pequeno, como se pode ver no Tabela 3, o que faz que elas sejam facilmente blindadas pelo alumínio (SILVA, 2017).

Tabela 3- Alcance das partículas α e β no ar, no tecido humano e no alumínio

Energia (MeV)		Alcance (cm)	
Partícula alfa	Ar	Tecido humano	Alumínio
1,0	0,55	$0,33 \times 10^{-2}$	$0,32 \times 10^{-3}$
2,0	1,04	$0,63 \times 10^{-2}$	$0,61 \times 10^{-3}$
3,0	1,67	$1,00 \times 10^{-2}$	$0,98 \times 10^{-3}$
4,0	2,58	$1,55 \times 10^{-2}$	$0,50 \times 10^{-3}$
5,0	3,50	$2,10 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-3}$
Partícula beta	Ar	Tecido humano	Alumínio
0,01	0,23	$0,27 \times 10^{-3}$	_____
0,1	12,0	$1,51 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-3}$
0,5	150	0,18	$5,9 \times 10^{-2}$
1,0	420	0,50	0,15
2,0	840	1,00	0,34
3,0	1260	1,50	0,56

Fonte: Silva (2017)

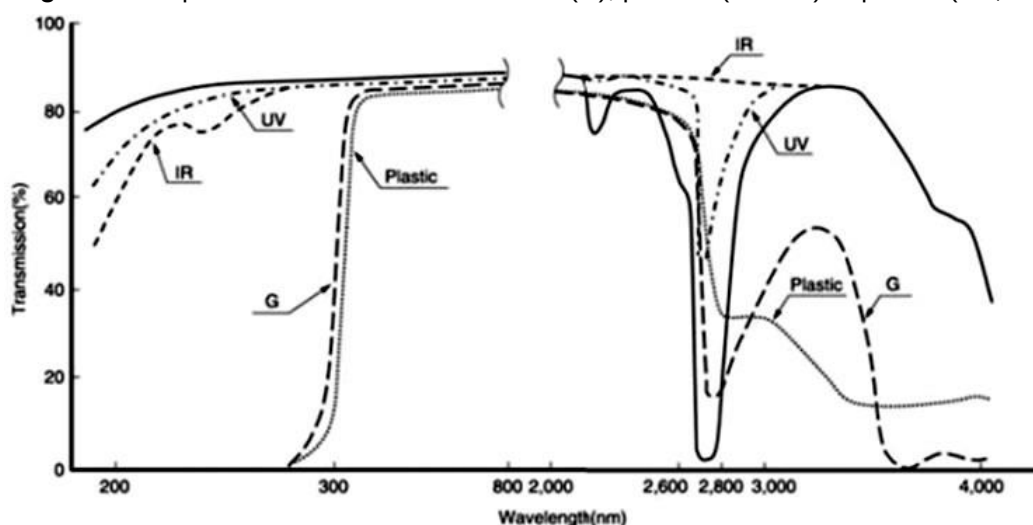
Há que diferenciar o alcance dos elétrons gerados na fotocatalise do TiO_2 e dos raios ultravioletas UVC (200 a 280 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVA (320 a 400 nm). Esses raios em contato com a pele humana desencadeiam diversas alterações, desde queimaduras ao desenvolvimento de uma lesão neoplásica como o câncer de pele não melanoma. Por isso, este aparato foi construído dentro de uma caixa de madeira e, durante a coleta da alíquota das amostras sempre desligou-se a lâmpada de vapor de mercúrio.

O material pelo qual são feitos a cuba que contém a solução para ser fotodegradada e a cubeta do espectrofotômetro que contém a solução para ser

analisado o corante Azul Indigotina poderão ter um impacto nas medições dependendo da região do espectro UV-Vis de interesse.

O vidro absorve a radiação com mais alta energia a partir de cerca de 300 nm – e sua transmitância máxima ocorre a partir do comprimento de onda de 356 nm até 650 nm - e o quartzo absorve abaixo de 200 nm – e sua transmitância máxima ocorre a partir de 220 nm e 240 nm (FIGURA 20).

Figura 20- Espectro de transmitância do vidro (G), plástico (acrílico) e quartzo (UV; IR)



Fonte: Analítica (2022)

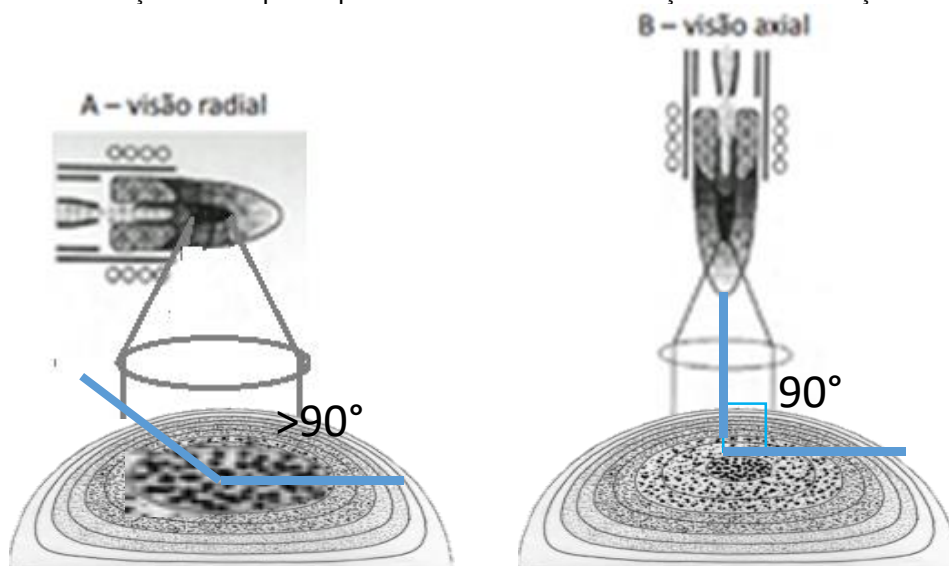
A fotodecomposição do corante ocorreu na região do UV com uma lâmpada de vapor de mercúrio que emite um máximo de radiação próximo à 350 nm (FIGURA 18); assim o vidro da cuba não impediu o espalhamento da radiação para a solução, pois se fosse usado uma cuba de quartzo o custo seria muito elevado. No caso da medição de absorbância no espectrofotômetro, a radiação de absorção foi na região visível mas, para obter maior eficiência utilizou-se uma cubeta de quartzo.

É importante que haja cuidado no manuseio das cubetas, para sempre mantê-las limpas e adequadas ao uso. Durante a limpeza das mesmas, é importante retirar todo o resíduo de amostras anteriores, utilizando solventes adequados e evitando o uso de agentes corrosivos. Cuidados para não riscar nem arranhar as paredes devem ser empregados e elas devem ser manuseadas corretamente: existe local adequado para segurá-las (lateral) e não deixar impressões digitais nem gordura das mãos. Quando é necessário utilizar-se de uma cubeta de referência com o branco de medição, é importante que sejam escolhidas cubetas com valores próximos de absorção para compensar perdas de potência da radiação incidente por reflexão e espalhamento (GONÇALVES *et al.*, 2017).

Além disso, durante a fotodecomposição observou-se um elevado aquecimento na solução devido à retenção do vidro por grande parte da energia reemitida como infravermelho (IR), por terem comprimento de ondas maiores e não atravessarem o vidro. Estudos de Sousa (2016) no corante tartrazina por fotocatalise mostram que altas concentrações de TiO_2 , altas temperaturas e condições alcalinas favorecem a sua decomposição. Assim, pode-se concluir também numa economia de processo pela própria reação gerar o calor para a maior eficiência de fotodegradação.

A configuração da lâmpada de vapor de mercúrio, ou seja, o ângulo de incidência da radiação sobre a solução também influencia na eficiência de fotodescoloração do corante. Quanto maior o ângulo de incidência, maior a quantidade de fótons que conseguem atravessar o meio, ou seja a posição radial (FIGURA 21a) eleva a eficiência em fótons emitidos por quantidade de corante fotodescolorido.

Figura 21- Posição da lâmpada quanto à incidência de radiação sobre a solução do corante

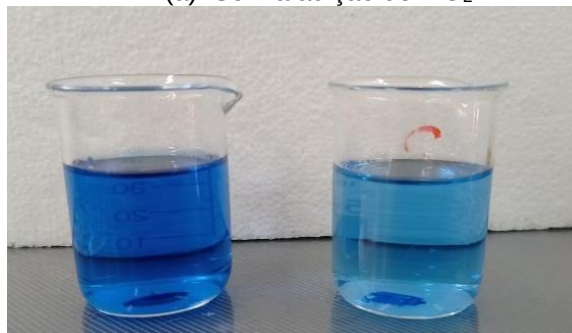


Fonte: Fernandes (2007) adaptado

7.3 Ensaio na Amostra

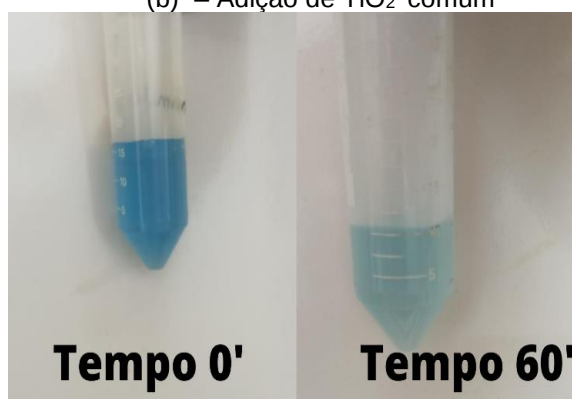
Numa análise macroscópica-visual das fotografias tiradas durante o processo de fotodescoloração (FIGURAS 22a-c), observou-se que a presença do semicondutor de TiO_2 , tanto na forma comum quanto nanotubo atenua a cor do corante Azul Indigotina na suspensão.

Figura 22 – Fotografia das soluções filtradas do corante AI antes e após a fotodegradação
(a) Sem a adição de TiO_2



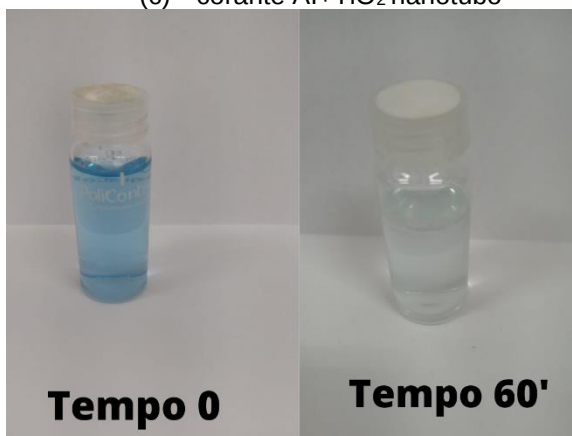
Fonte: Próprio autor

(b) – Adição de TiO_2 comum



Fonte: Próprio autor

(c) -corante AI+ TiO_2 nanotubo



Fonte: Próprio autor

A estrutura química do corante azul indigotina possui o grupo sulfônico de caráter ácido, para manter esta característica iônica devido ao baixo pK_a do grupo sulfônico presente no corante, a solução foi preparada em meio fracamente ácido e assim facilitar a interação de adsorção com o fotocatalisador/semidcondutor TiO_2 que, consequentemente, estará na sua forma positiva TiOH_2^+ ou seja, pH menor que o seu ponto de carga zero ($\text{PCZ} = 6,8$) (SILVA *et al.*, 2019).

Segundo Silva *et al.* (2019), em um estudo sobre degradação fotocatalítica do corante têxtil Reativo Preto 5 (RB5) utilizando TiO_2 comum, praticamente não alterou a fotodegradação com o aumento do pH de 4 para 9. Mesmo no pH básico as cargas negativas do TiO_2 repelerem o corante, o aumento do pH do meio resultou em um pequeno aumento da eficiência, devido à maior geração de radicais hidroxilas pelas partículas de TiO_2 com o aumento do pH.

Faria (2017) também obteve resultados satisfatórios em pH entre 4 e 10 para a fotodegradação do corante amarelo crepúsculo com o fotocatalisador TiO_2 comum, observando uma diminuição muito rápida da absorbância em pH 12, atribuindo ao fato da formação de excesso de precipitado e aumento de turbidez e, não à decomposição do corante.

Borges *et al.* (2016) explique que a turbidez no meio aquoso aumenta com o tempo devido à perda de TiO_2 e é justamente isso que deve ser evitado tendo em vista os aspectos econômicos (perda contínua do catalisador) e técnicos (redução da eficiência de fotodegradação pelo bloqueio da radiação incidente).

De acordo com Soares (2013), a turbidez e a massa do catalisador influenciam proporcionalmente as taxas do início da reação. Ocorre a mineralização das substâncias que aumenta de acordo com a concentração do catalisador até um certo limite e, acima disso, aumenta-se a turbidez bloqueando a passagem de luz e inibindo ou dificultando o desempenho do tratamento de forma geral.

A medida da turbidez para os experimentos realizados neste trabalho foi bem menor quando a fotodegradação ocorreu na presença do catalisador na forma de TiO_2 nanotubo (TABELA 4). Por isso, há a necessidade em realizar uma separação sólido-líquido antes de fazer a leitura no espectrofotômetro.

Tabela 4 – Resultados médios da turbidez nas suspensões com TiO_2 durante a fotodegradação

Tempo	Comum	Nanotubo
0min	210(1,1)	84(11,4)
15min	481(0,1)	120(2,4)
30min	739(0,4)	135(1,2)
45min	716(24,6)	171(0,7)
60min	789(0,3)	160(0,3)

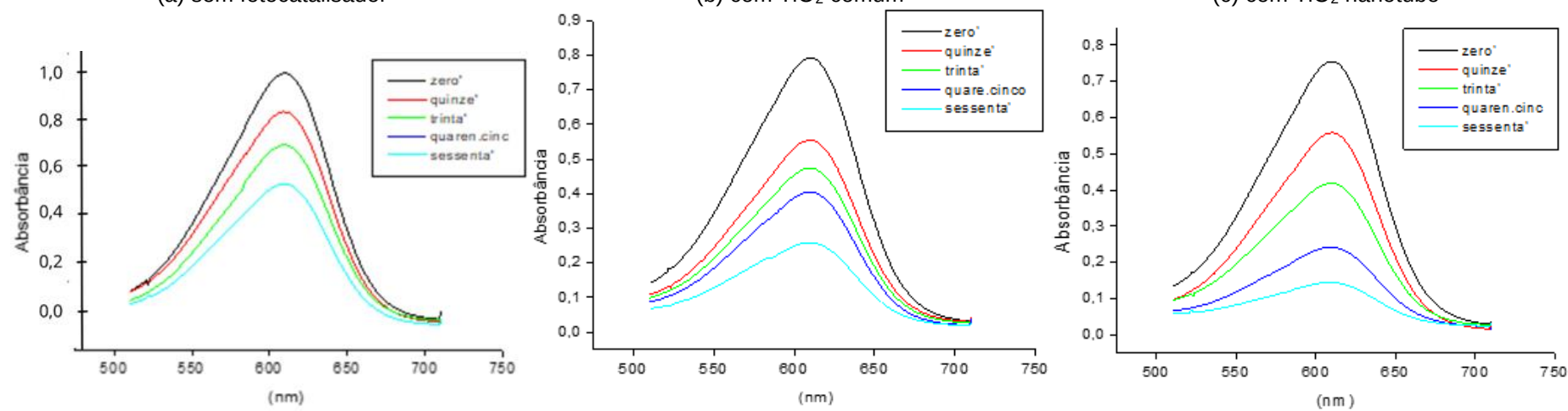
(*)coeficiente de variação percentual

Fonte: Próprio autor

A absorvância reduz com o tempo, pois quanto menor a absorvância menos concentrada a amostra está, ou seja, quanto mais tempo a amostra fica no reator, mais será fotodegradada e conseqüentemente menor a concentração, portanto a tendência é que a absorvância reduza com o passar do tempo. O comportamento da descoloração (tratamento fotolítico) do corante azul indigotina, na concentração de 20 mg/L, se encontram nas Figuras 23a, b e c.

Figura 23 - Gráfico da curva cinética em função da absorção do corante azul indigotina

(a) sem fotocatalisador

(b) com TiO_2 comum(c) com TiO_2 nanotubo

Fonte: próprio autor

Observando o gráfico 23a, isto é, sem adição de catalisador TiO_2 a absorbância foi muito alta comparada com a adição de catalisador. Isso significa que o corante foi pouco degradado. Em ambos gráficos nota-se que o melhor tempo de fotodegradação foi de 60 minutos.

A fotodegradação com adição de TiO_2 nanotubo teve resultado mais satisfatório à descoloração a partir de 45 minutos, isso se dá pela maior quantidade de sítios catalíticos e maior área superficial que o TiO_2 comum. Segundo Costa e Prado (2009) as partículas nano, apresentam uma grande área superficial frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies micro e macroscópicas.

O estudo de Souza *et al.* (2015) obteve resultados semelhantes. Trata-se da degradação fotocatalítica homogênea do corante alimentício azorrubina e do monitoramento da redução de toxicidade. Somente com a luz UV a descoloração em 100% obteve-se com 120 minutos, já com a adição do peróxido de hidrogênio combinado com luz UV a descoloração alcançou 100% em 45 minutos.

Para o tempo de 60 minutos com adição do catalisador TiO_2 nanotubo (FIGURA 20c), a descoloração foi quase completa, chegando em uma absorbância próxima de zero. Em futuros trabalhos, indica-se fazer com um tempo de até 120 minutos para a descoloração completa.

A quantidade percentual dos corantes degradados (aplicação da Equação 1) foi determinada através da seleção das absorbâncias no comprimento de onda igual a 610 nm, correspondente ao máximo de absorbância para o corante azul indigotina, e tempo de 60 minutos (TABELA 4).

Tabela 4 – Resultados médios das quantidades de corante Azul Indigotina fotodegradado

Tratamentos	c_e (mg/L)	c_e ($\mu\text{g/g}$)	%R
Sem fotocatalisador	11,1	-	55,7(0,07)
TiO_2 comum	14,3	13,7	71,4(0,35)
TiO_2 nanotubo	16,8	16,2	84,1(0,06)

c_e : concentração adsorvida; %R: porcentagem degradada; (*) coeficiente de variação

Fonte: Próprio autor

Para verificar se há diferenças entre os tratamentos, partiu-se da ANOVA para a tomada de decisão da aplicação do teste de “Diferenças de médias”.

Primeiramente, organizou-se em uma tabela os resultados da eficiência de fotodegradação (%R) do corante Azul Indigotina no comprimento de onda igual a 610 nm em todos os tempos estudados, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Eficiência de fotodecomposição do corante Azul Indigotina em m função do tempo

Tempo (min)	Tratamentos (k)		
	Sem fotocatalisador	TiO ₂ anatase	TiO ₂ nanotubo
0	2,22	12,4	16,5
15	17,1	38,7	38,3
30	29,9	47,7	53,7
45	45,0	55,3	73,3
60	55,7	71,4	84,1

Fonte: Próprio autor

A designação ANOVA deriva da expressão inglesa **AN**alysis **Of** **VA**riance, chamando-se *F*-teste em homenagem a *Fisher*. Destina-se a comparar mais de duas amostras cujos dados devem ser mensurados em escala intervalar ou de razões, decompondo a variância total em duas partes (AYRES *et al.*, 2007):

- a) entre as amostras, constituindo o chamado quadrado médio dos tratamentos;
- b) dentre cada tratamento, compondo o denominado quadrado médio do erro experimental.

O teste da análise da variância é a *razão* entre esses quadrados médios. Esta análise compreende dois grupos:

a) *Testes paramétricos*:

- i – ANOVA: um critério;
- ii – ANOVA: dois critérios;
- iii – ANOVA: Fatorial (a x b) com replicação;
- iv – ANOVA: Fatorial (a x b x c) sem replicação.

b) *Testes não-paramétricos*:

- i – Teste de *Friedman*;
- ii – Teste de *Kruskal-Wallis*;
- iii – Teste Q de *Cochran*.

Para este estudo, adotou-se “ANOVA: um critério”. A designação *um critério* é pelo fato de se comparar somente as variações entre os tratamentos (sem fotocatalisador, TiO₂ comum e TiO₂ nanotubo), cujo resultado é traduzido no valor do *F*-teste, complementando-se com o exame, *a priori* (*Bonferroni*) ou *a posteriori* (*Tukey* ou teste *t* de *Student*), das diferenças entre as somas amostrais.

Para a análise dos resultados partiu-se das seguintes hipóteses, com nível de decisão: $\alpha = 0.05$.

H₀: a fotodegradação do corante Azul Indigotina não é alterada pela adição de fotocatalisadores (semicondutores): $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$

H₁: a adição de fotocatalisador produz eficiência na redução do tempo de descoloração do corante Azul Indigotina, havendo diferença entre as médias de um dos tratamentos: $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$

O cálculo da ANOVA foi realizado pela aplicação do software livre Bioestat (AYRES *et al.*, 2007), cujo resultado encontra-se na Tabela 6 (no Apêndice C os detalhes de uso do software – Figuras 24-26 e a Tabela 6 expandida):

Tabela 6 – Resultados ANOVA para a diferenciação entre os tratamentos de fotodegradação

FONTES DE VARIAÇÃO	GL	SQ	QM
Tratamentos	2	1384,1333	692,067
Erro	8	150,533	18,817
F (tratamentos)	36,7795		
p (tratamentos)	0,0003		

GL: graus de liberdade; SQ: soma quadrática; QM: quadrado médio

Fonte: Próprio autor

O teste F ($F = 36,7795$) foi muito significativo ($p = 0,0003 \ll 0,05$), devendo-se portanto rejeitar a hipótese de nulidade (H_0) e aceitar a hipótese alternativa (H_1).

O valor de F (tratamentos) é comparado com o valor de F (crítico) dado na Tabela 5 (ANEXO A - relacionar “GL dos Tratamentos” na vertical com “GL do Erro (ou resíduo)” na horizontal), obtendo a seguinte comparação:

$$F(\text{tratamentos}) \gg F(\text{crítico}) \Rightarrow 36,7795 \gg 4,46$$

Assim sendo, a eficiência de fotodegradação dos dados da Tabela 5 podem ser comparadas aplicando-se o teste *a posteriori* da média - teste Tukey -, cujo conceito é explicado por Dutcosky (2007):

[...] testes paramétricos. Elas são baseadas nas distribuições de t , de F e de q (amplitude estudantizada). Trata-se de um procedimento de inferências simultâneas que mantém a probabilidade do erro tipo I no nível nominal α para todo o conjunto de comparações.

Como há 3 tipos de tratamentos (sem fotocatalisador, TiO_2 comum e TiO_2 nanotubo), ou seja, $k=3$, então são possíveis até 3 tipos de comparações entre as médias (m) de acordo com a Equação 9.

$$m = \binom{k}{2} = \frac{k(k-1)}{2} \quad (\text{EQUAÇÃO 9})$$

Para entender a racionalidade do teste, assume-se que serão feitas todas as comparações de médias, duas a duas e, para que a diferença entre duas médias (dms) possa ser considerada significativa, deve ser no mínimo igual ou menor à dms (teste de Tukey), de acordo com a Equação 10:

$$dms = q * \sqrt{\frac{(Q.M. Erro)}{k}} \quad (\text{EQUAÇÃO 10})$$

onde q é igual a 3,26, obtido na Tabela 6 (ANEXO B - unilateral, com erro 5%, n° de graus de liberdade = 2 e n° de graus de liberdade do erro é 8) e, o cálculo de dms é:

$$dms = 3,26 * \sqrt{\frac{(18,817)}{3}} = 8,16$$

A partir daí organizou-se a diferença entre as médias de cada tratamento na Tabela 7 e a comparação, duas a duas (*pairwise comparisons*), para a conclusão da análise estatística:

Tabela 7 – Diferença entre médias da eficiência de fotodetração pelo teste Tukey

Tratamentos	Diferença entre médias	análise
(1 e 2) =	$ 29,6 - 44,5 = 15,0$	$14,9 > 8,16$, portanto, diferem entre si
(1 e 3) =	$ 29,6 - 52,8 = 23,2$	$23,2 > 8,16$ portanto, diferem entre si
(2 e 3) =	$ 44,5 - 52,8 = 8,30$	$8,30 > 8,16$ portanto, diferem entre si

Fonte: Próprio autor

Conclui-se que a fotodegradação entre os 3 tratamentos apresentam diferença significativa, com 5% de erro. Por outro lado, a fotodegradação com a adição do TiO₂ nanotubo foi considerada a de maior eficiência em relação ao demais tratamentos no nível de significância de 5%, devido à maior diferença entre médias sem o fotocatalisador (Tratamento 1 e 3).

Assim pode-se destacar as seguintes vantagens e desvantagens entre os dois tipos de catalisador de TiO₂ (QUADRO 4):

Quadro 4 – Comparação entre os tipos de fotocatalisador TiO₂

	Comum	Nanotubo
Vantagens	➤ natureza não tóxica¹, ➤ processo de produção simples¹, baixo custo¹.	➤ Maior número de sítios ativos¹; ➤ maior superfície de contato com o corante²; ➤ são reaproveitáveis¹ ➤ natureza não tóxica¹, ➤ processo de produção simples¹, baixo custo¹.
Desvantagens	➤ Possui menos sítios adsorptivos¹; ➤ menor superfície de contato¹; ➤ redução da atividade no reaproveitamento¹; ➤ Menor área superficial¹	➤ Apenas a radiação UV é capaz de excitá-lo³

Fonte: Costa e Prado (2009)¹; Dalponte (2015)² Fujishima; Rao e Tryk.(2000)³

Segundo Costa e Prado (2009), a grande desvantagem de uso para o TiO₂ comum é a difícil separação após o processo catalítico, pois a alta estabilidade do hidrocoloide formando é dificilmente recuperado pelo processo de filtragem simples e apesar de poder ser reutilizável, a sua atividade de adsorção é diminuída. Por outro lado nanotubos de TiO₂ são facilmente reciclados e mantêm a capacidade de 90% de degradação do corante após 10 ciclos catalíticos, indicando a possibilidade dos nanotubos de TiO₂ serem reutilizados em reações de fotodegradação.

8 CONCLUSÕES

A descoloração da solução de corante azul indigotina foi conseguida no tempo de 60 minutos pelo uso do fotocatalisador/semicondutor TiO_2 , sendo que a forma nanotubo apresentou uma maior eficiência.

Efluentes coloridos tratados por fotodecomposição heterogênea com TiO_2 nanotubo apresentaram condições ideais para o descarte em corpos hídricos causando o mínimo de danos possíveis ao ambiente e vida aquática além disso, podem ser reaproveitados como água de reuso para fins secundários da indústria, por exemplo, na higienização, na lavagem do ambiente, porém, apesar de tratado, não significa que está potável, portanto, não pode ser ingerido.

A despeito da influência dos fatores citados anteriormente no processo de fotocatalise, esse processo tem sido bastante estudado para o tratamento de poluentes recalcitrantes devido ao seu alto potencial de redução, simplicidade de instalação de equipamentos, operação relativamente simples, e ao fato de que não gera resíduos sólidos (lodo ou lamas) além de não necessitar da manipulação de produtos químicos no processo – com exceção dos produtos utilizados para ajustar o pH do meio, caso seja necessário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOX. Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx). Processos Oxidativos Avançados. 2021. Disponível em: <https://sites.usp.br/adox/pesquisa/processos-oxidativos-avancados>. Acesso em: 05 ago. 2021.

Amaral, R. N. P. **Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TTNT e Ag₃PO₄ Ativos no Espectro Visível**. Orientadora: Dra. Paula Mendes Jardim. 2016. 82 f. TCC (Graduação) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10017966.pdf>. Acesso em 30 dez. 2021.

ANALÍTICA. Cubetas de quartzo ou vidro. 2022. Analítica. São Paulo-SP. Disponível em: <https://www.analiticaweb.com.br/p.php?tit=cubetas-de-quartzo-vidro&Bid=p3dac739d8d242>. Acesso em: 08 jan. 2022.

AYRES, M.; AYRES JR., M.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. A. S. **Bioestat, aplicações estatísticas nas áreas das ciências biomédicas**. 5. ed., versão 5.3, Belém, 2007. Software livre. Disponível em: <https://www.mamiraua.org.br/downloads/programas/>. Acesso em: 28 dez. 2021.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**. 2018, v. 41, n. 3, pp. 326-339. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>. Acesso em 30 dez. 2021.

BARBOSA, A. **Degradação de corantes alimentícios utilizando processos fotocatalíticos**. 2019. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

BARROS, A. I. Métodos alternativos para a determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel. Orientador: Dr. Ricardo Dalla Villa. 2012, 78 f. Dissertação (Química). Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

BARROS, A. A.; BARROS, E. B. P. **A química dos alimentos: Produtos fermentados e corantes**, 1. ed, São Paulo, Sociedade Brasileira de Química, 2010.

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v.18, p. 2807–2824, 2006.

BOCAFOLI, F. ENEM - Ondulatória. 2020. FÍSICA E VESTIBULAR. Disponível em: <https://fisicaevestibular.com.br/novo/enem/enem-2020-ondulatoria/>. Acesso em 08 jan 2022.

Boehme, M., Ensinger, W. Mixed Phase Anatase/rutile Titanium Dioxide Nanotubes for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene-blue. *Nano-Micro Lett.* **3**, 236–241 (2011). <https://doi.org/10.1007/BF03353678>

BOEHME, M.; ENSINGER, W. **Síntese à temperatura ambiente de nanotubos de óxido de índio e estanho com espessura de parede de alta precisão por deposição sem eletrodos**. 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/a-SEM-image-of-the-removed-ITO-layer-from-the-temp-late-surface-b-d-SEM-images-of_fig1_51697471. Acesso em: 05 ago. 2021.

BORGES, J. T.; GUIMARÃES, J. R. **Inativação de escherichia coli utilizando-se reator solar em fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio em leito fixo**. 2017. Disponível em: <https://silo.tips/download/i-inativacao-de-escherichia-coli-utilizando-se-reator-solar-em-fotocatalise-heter>. Acesso em: 03 ago. 2021.

BORGES, Shalimar *et al.* **Imobilização De Dióxido De Titânio Em Diferentes Materiais Suporte Para O Emprego Em Fotocatalise Heterogênea**. Quim. Nova, Vol. 39, No. 7, 836-844, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/3kLxKRmm7shnJ88WsR6HFgR/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 07 jan. 2022.

BRASIL. **Decreto Nº 55.871/65 de 26 de março de 1965**. Agência de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br.2002b>. Acesso em: 25 abr. 2021.

BRASIL. **Resolução nº 44, de 05 de agosto de 1977**. 2º. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Agência de Vigilância Sanitária. Brasília, DF. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cnnpa/1977/res0044_00_00_1977.html. Acesso em: 03 ago. 2021.

BRASIL; Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997 – Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares – definições, classificação e emprego. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Secretaria de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil de 28.09.1997. Brasília. DF. 1997**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/portaria-no-540-de-27-de-outubro-de-1997.pdf/view>. Acesso em 05 jan 2022.

BRASIL. **Resolução Nº 383, de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 7 - produtos de panificação e biscoitos", constante do anexo desta resolução. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/res0383_05_08_1999.html#:~:text=RESOLU%C3%87%C3%83O%20N%C2%BA%20383%2C%20DE%205%20DE%20AGOSTO%20DE,alimentos%20visando%20a%20prote%C3%A7%C3%A3

o%20%C3%A0%20sa% C3%BAde%20da%20popula%C3%A7%C3%A3o%3B.
Acesso em: 24 dez. 2021.

BRASIL. **Resolução Nº 387, 05 de agosto de 1999.** Agência de Vigilância Sanitária. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 1999.

BRASIL. Resolução-RE nº 899, de 29 de maio de 2003, maio, 2003. **Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.** ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2003.

BRASIL. **Consulta Pública Nº 86, de 7 de dezembro de 2005, críticas e sugestões relativas à “lista geral harmonizada de aditivos alimentares e suas classes funcionais”**, Agência de Vigilância Sanitária. 2005.

BRASIL. **Regulamento técnico MERCOSUL sobre “lista geral harmonizada de aditivos alimentares e suas classes funcionais”.** 2006. Disponível em: <https://docplayer.com.br/274311-Regulamento-tecnico-mercosul-sobre-lista-geral-harmonizada-de-aditivos-alimentares-e-suas-classes-funcionais.html>. Acesso em: 24 dez. 2021.

BRASIL. Resolução RDC 27/2010. Dispõe sobre as categorias de alimentos e embalagens isentos e com obrigatoriedade de registro sanitário. 2010. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0027_06_08_2010.html. Acesso em: 23 dez. 2021.

BRASIL. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 25 abr. 2021.

BRASIL. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005**, CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente 2011.

BRASIL. **Informe Técnico nº.68/2015- GEARE/GGALI/ANVISA.** Gerências de Avaliação de Risco e Eficácia para Alegações - GEARE Gerência Geral de Alimentos, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), p. 1-7, 2015.

BRAUN, J. T.; RODRIGUES, R. S. **Toxicidade dos corantes alimentares artificiais.** 2020. Disponível em: <https://meridapublishers.com/I5tecnologia/capitulo9.html>. Acesso em: 05 ago. 2021.

CÂMARA, A. M. **Corantes Azo: Características Gerais, Aplicações e Toxicidade.** 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Nutrição) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

Campos neto, V. G. **Estudo do eletrodo de vidro para o seu reaproveitamento em medições de íons Pb(II).** Orientadora. Dra. Elisangela Cardoso de Lima

Borges. 2021, 45 f. TCC (Graduação em Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Campus Inhumas, 2021.

CAÑAMARES, M. V. *et al.* TLC-SERS of mauve, the first synthetic dye. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 1147–1152, 2014.

Challagulla, S., Tarafder, K., Ganesan, R. *et al.* Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. *Sci Rep* 7, 8783 (2017).
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-08599-2>

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

Costa, L. L.; Prado, A. G. S.; J. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. A 2009, 201, 45. Disponível em:
https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/4544/1/2009_LeonardoLopesdaCosta.pdf.
Acesso em: 07 jan. 2022.¹

COSTA, A. C. S. Q.; RODRIGUES, T. V.; THOMPSON-JUNIOR, J. P. **Eletrofloculação Empregada No Tratamento De Efluêntes Têxteis**. 2018. 23 f. Trabalho de Conclusão Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade São Francisco, Itatiba, 2018.

CUNHA, R. Corantes naturais vs corantes sintéticos – o paradoxo da sustentabilidade. **StyloUrbano**. 2016. Disponível em:
<https://www.stylourbano.com.br/corantes-naturais-vs-corantes-sinteticos-o-paradoxo-da-sustentabilidade/>. Acesso em: 29 dez. 2021.

DALPONTE, I. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. 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.

Dutcosky, S. D. **Análise sensorial de alimentos** **Análise sensorial de alimentos**. 2ª edição revista e ampliada, Coleção Exatas, 4 Curitiba: Champagnat, 2007.

ECONODATA. 100 maiores empresas de alimentos de Inhumas. 2021. Disponível em: <https://www.econodata.com.br/guia-empresas/maiores-empresas-INDUSTRIA-ALIMENTOS /GOIAS/INHUMAS>. Acesso em: 15 jun. 2021.

ECYCLE. Perigo colorido: azocorantes podem trazer problemas à saúde. 2013. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/corantes-roupas-azo-corantes-tingimento-camisetas-o-que-sao-ligacao-azoico/>. Acesso em: 16 mai. 2021.

FARIA, H. C. **Estudo Físico-químico da fotodegradação de Corantes Alimentícios**. 2017. 37f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, 2017.

FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 59, n. 52, 2013.

FEMENÍA, L. (2016). Efeito de Ta, Nb Contente e sinterização Temperatura no Microestrutura, Mechanical Properties e sinterabilidade de Ti- Nb -Ta Ligas. Processos CorldPM2016, europeu Em pó Metalurgia Association, Shrewsbury UK, (Documento ID 3284539) 6.

FERNANDES, A. M. C. P. **Arquitetura e sombreamento : parâmetros para a região climática de Goiânia. 2007, 121 f.** Orientador: Heitor da Costa Silva. Dissertação (Faculdade de Arquitetura. Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Arquitetura.) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS/PUC: Goiânia. 2007. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/12456>. Acesso em: 08 jan. 2022.

FERREIRA, R. S. **Degradação de Corante de Efluente Têxtil por Processo Oxidativo Avançado.** 2015. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. *Rev Ass Med Brasil* 1997; 43(1): 61-68. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ramb/a/FBtqwzvvhJhcCgRbYZtp4yTQ/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 08 jan. 2021.

FIOROTTO, N. R. Química dos corantes. 2021. SENAI – Francisco Matarazzo/SP. Disponível em: <https://textil.sp.senai.br/5725/quimica-dos-corantes>. Acesso em 30 dez. 2021

FRANCA, P. **Reatividade das nanopartículas de dióxido de titânio com a superfície modificada por grupos peróxido.** 2016. 74 f. Dissertação (Mestrado em Físico- Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2016.

FREITAS, S. Corante artificial amarelo tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, p. 65–72, 2013.

FREITAS, V. S. Remoção do hormônio 17 α - Etinilestradiol por Adsorção Com Carvão Ativado e Fotocatálise Heterogênea. Ponta Grossa, 2014. Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/bitstream/prefix/21/1/Vitor%20da%20Silveira%20Freitas.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2022.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. [s.l.]: Elsevier, 2000.2

GAUCHAZH. Corantes artificiais podem trazer malefícios à saúde. 2011. Disponível em: <https://gauchazh.clicrbs.com.br/comportamento/noticia/2011/04/corantes-artificiais-podem-trazer-maleficios-a-saude-3281890.html#:~:text=J%C3%A1%20alguns%20tipos%20de%20corantes,%2C%20diarreias%2C%20entre%20outros%20problemas>. Acesso em: 29 dez. 2021.

GERMINIANO, T. O. Avaliação De Titanatos E Zirconatos De Cálcio ($\text{Ca}(\text{Ti}(1-x)\text{Zr}x)\text{O}_3$) Como Catalisadores Para O Tratamento De Efluente De Lavanderia E Curtume Por Fotocatálise Heterogênea, 2017. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3269/1/LD_PPGEA_M_Germiniano%2C%20Talitha%20Oliveira%2C%202017.pdf>. Acesso em: 16 set. 2021.

GIORDANO, G. Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. 2004. Disponível em: <http://metalcleanaguas.com.br/pdf/tratamento-controle-efluentes-industriais.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2021.

GONÇALVES, D. E. F.; CARVALHO, E. SM. S.; ALVARENGA, A. P. D.; GOMES, J. F. S. Importância da calibração de espectrofotômetros uv-vis nas análises químicas. 2017. Anais. 3º Congresso Internacional Resag - Rede de Saneamento e. Abastecimento de Água. 13 a 15 de setembro de 2017. Local: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Belo Horizonte: MG. 2017 Disponível em: <http://www.resag.org.br/congressoresag2017/anais/trabalhos/aprovado>. Acesso em: 08 jan. 2022.

GUPTA, V.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009. <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/68292/1/WOS000074891600011.pdf>. Acesso em: 17 junho. 2021.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. (6, 7, 8) ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

IRELAND, K. E.; RODRIGUEZ, E. I.; ACOSTA, O. M. Intra-amniotic dye alternatives for the diagnosis of preterm prelabor rupture of membranes. **Obstetrics & Gynecology**, v. 129, n. 6, p. 1040–1045, 2017.

JULIANO, V. F. Introdução aos métodos espectroanalíticos. **SlidePlayer**. 2021. Disponível em: <https://slideplayer.com.br/slide/1271247/>. Acesso em: 30 dez. 2021.

KASVI. Espectrofotometria: Análise da concentração de Soluções. 2018. Disponível em: <https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes>. Acesso em: 17 dez. 2021.

KUO, C. H.; SHIH, D. Y. C. Determination of 20 synthetic dyes in chili powders and syrup-preserved fruits by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis*, v. 23, n. 3, p. 453–462, 2015.

MANARINI, T. **Corantes alimentícios, conservantes, aromatizantes... Eles fazem mal?** 2019. Disponível em: <https://saude.abril.com.br/alimentacao/conservantes-corantes-aromatizantes-eles-fazem-mal>. Acesso em: 03 jul. 2021.

MARCELINO. R. B. P. **Aplicação de processos oxidativos avançados e biológicos para o tratamento de efluente da produção de antibióticos**. Orientadora: Dra. Camila Costa de Amorim. 2014. 148 f. Dissertação (Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade

Federal de Minas Gerais, 2014. Disponível em:
<https://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1147M.PDF>. Acesso em 30 dez. 2021.

MARQUES, F. C. ; STUMBO, A. M. ; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova** , v. 40, p. 561-571, 2017. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/qn/a/JBNRCNz7cVHWQCpwn3NRPF/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 30 dez. 2021.

MARTÍNEZ SUÁREZ, J. F. Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuestos afines en solución de solventes noacuáticos. 2017. 324 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doctorado En Ciencias Exactas, Área Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, 2017.

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.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J.D. **VOGEL: Química Analítica Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 488 p.

MENEZES, L. C. **Fotocatálise do Corante Azul Brilhante na Presença de Diferentes Compostos de Titânio**. 2019. Orientadora: Dra. Liliane Magalhães Nunes. Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Goiás, 2019.

MIRELLA, N et al. **Nanoestrutura De Dióxido De Titânio: Controle Do Tamanho De Cristalitos E Teor Das Fases Polimórficas**. 2010. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010;

MOMENTI, T. J. **Processo anaeróbico com processos oxidativos avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. 2006. Tese (Doutorado em hidráulica e saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2006.

NIKAIDO, V. Corantes: o que são e como agem. **FarmaJunior**, 2020. Disponível em: <https://www.farmajunior.com.br/cosmeticos/corantes-o-que-sao-e-como-agem/>. Acesso em: 29 dez. 2021.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.400-8, 2007.

OLIVEIRA, L. Psicologia das cores no marketing: entenda o significado. **HeroSpark Blog**. 2021. Disponível em: <https://herospark.com/blog/psicologia-das-cores/>. Acesso em: 29 dez. 2021.

OLIVEIRA, L. M. **Corantes Alimentícios**. 2014. Disponível em:
<https://docente.ifsc.edu.br/marcel.piovezan/MaterialDidatico/AIN%202/Estagio%20Heitor/Corantes%20-%20ciclo%20de%20palestras.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2021.

PALHARES, H. G. Otimização das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos TiO₂-SiO₂ sintetizados por tecnologia sol-gel e processo hidrotermal. 2019. 99 f. Orientador: Dr. Manuel Houmard; Coorientador Dr. Eduardo H. M. Nunes. Dissertação (Engenharia Química) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/RAOA-BCTMC9/1/dissertacao_hugo_final.pdf. Acesso em 08 jan. 2022.

PARANHOS, R. R. G.; LOPEZ-RICHARD, V.; PIZANI, P. S. Lâmpada de Hg para experimentos e demonstrações de física moderna: introdução ao efeito fotoelétrico e outros tópicos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2008, v. 30, n. 4 [Acessado 8 Janeiro 2022] , pp. 4502.1-4502.6. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0102-47442008000400011>>.. Acesso em: 08 jan. 2022.

PEREIRA, A. C. A.; GARCIA, M. L. Efeitos da disposição de lodo de estações de tratamento de efluentes (ETE) de indústria alimentícia no solo: estudo de caso. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 531-538, 2017.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes Artificiais em Alimentos. **Revista Alimentos e Nutrição**, v. 14, n. 2, p. 237-50, 2003.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.

RAQUEL, F. P.; NOGUEIRA, W. F. Jardim. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/s76bvqpyZMZX38CWzWFF9DR/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 17 junho. 2021.

RESENDE, L. N. **Estudo da influência do pH na fotodegradação do corante amaranth por radiação solar**. 2017. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, 2017.

REVISTA A&I. **Aditivos e Ingredientes**. Os Corantes Alimentícios, n. 62, maio/junho, 2009. p. 28-39. Disponível em: <https://aditivosingredientes.com/edicoes/62/maiojunho-2009>. Acesso em: 08 jul. 2021.

REVISTA FIB. **Food Ingredients Brasil**. Dossiê Corantes, n. 9, 2009. p.40-59. Disponível em: https://revista-fi.com/upload_arquivos/201606/2016060213572001465326315.pdf. Acesso em: 08 jul. 2021.

RODRIGUES, João. **Auxocromo**. 2018. Disponível em: <https://www.fcencias.com/2018/03/01/auxocromo-Laboratório-online/>. Acesso em: 07 jan. 2022.

SÁ, F. P. **Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias**,

Goiânia, 2013. 109 p. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

SALVADOR, E. L. Desdobrando características e propriedades apresentadas por azocorantes e sua utilização na fabricação de filmes nanoestruturados com aplicações ópticas. Monografia - Faculdades Oswaldo Cruz. São Paulo: 2010. 73 f. Disponível em: <http://infinito-e-diverso-els.blogspot.com/2011/01/tcc-desdobrando-caracteristicas-e.html>. Acesso em: 30 dez. 2021.

SAMPAIO, A. H. T. **Corantes Artificiais X Corantes Naturais: Uma Visão Gastronômica**. 2019. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Gastronomia) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de cultura e Arte, Fortaleza, 2019.

SANTOS, A. B. K. **Desinfecção de águas pelo processo fotocatalítico utilizando eletrodos térmicos de dióxido de titânio para inativação de escherichia coli e staphylococcus aureus**. 2008. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.

SILVA, A, M. **Nanotubos de tio2 suportados em quitosana aplicados na fotodegradação de diuron**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto Federal Goiano, Rio Verde, 2015.

SILVA, Émerson *et al.* Degradação fotocatalítica de corante têxtil RB5 utilizando TiO₂ imobilizado em reatores de microcanais de latão. Sociedade Brasileira de Catálise, Recife, 01, set, 2019. Disponível em: <http://siscone.v.com.br/uploads/CBCat2019/20190426093048000001295.pdf> . Acesso em 07 jan. 2022.

SILVA, W. C. Radiação ultravioleta: inserção de física moderna no ensino médio por meio de efeitos biológicos da radiação UV. 2017. 142 f. Orientadora: Maria Eugenia Silva Nunes. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017. Disponível em: https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/8784/3/PRODUTO_Radia%C3%A7%C3%A3oUltravioletaInser%C3%A7%C3%A3o.pdf. Acesso em: 08 jan. 2022.

SKOOG, D.; WEST, D. M.; HOLLER, D. M. F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2006. 1026 p.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here?. **Trends in Ecology and Evolution**, v. 24, p. 201-207, 2009.

SOARES, L. G. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica**. 2013. 70f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/85045>. Acesso em 07 jan. 2022.

SOARES, V. Povos da América do Sul utilizavam corante índigo em tecidos há 6 mil anos. 2016. Correio Braziliense. Disponível em: <https://www.correiobraziliense.com.br/app/noticia/ciencia-e->

saude/2016/09/17/interna_ciencia_saude,549145/povos-da-america-do-sul-utilizavam-corante-indigo-em-tecidos-ha-6-mil.shtml.Acesso em 08 jan. 2021.

SOUSA, S. P. Degradação do corante tartrazina por fotocatalise. 2016, 45 f. Orientador: Francisco Javier Cuba Teran. TCC (Engenharia Ambiental e Sanitária). Universidade Federal de Goiás. 2016. Disponível em: https://www.eec.ufg.br/up/140/o/DEGRADA%C3%87%C3%83O_DO_CORANTE_TARTRAZINA_POR_FOTOCAT%C3%81LISE.pdf. Acesso em: 08 jan. 2022.

SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L.; GARCIA JÚNIOR, M. R. L.; SENA, R. S. F. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amazonica* [online]. 2009, v. 39, n. 3 [Acessado 10 Janeiro 2022] , pp. 661-668. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300022>>. Acesso em: 23 mai. 2021.

SOUZA, D.R.; RIBEIRO, J. A. M. K. R.; MAPELI, A. M.; SANTOS, D. J. Degradação Fotocatalítica de Corante Alimentício Azorrubina e Monitoramento de Redução de Toxicidade. Barreiras, Bahia. 02, mar. 2015. Disponível em: (PDF) Degradação Fotocatalítica de Corante Alimentício Azorrubina e Monitoramento de Redução de Toxicidade (researchgate.net). Acesso em: 07 jan. 2022.

SOUZA, R. M. **Corantes Naturais Alimentícios e Seus Benefícios a Saúde**. 2012. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Farmácia) – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.

SPLITSTOSER, J. C. *et al.* (Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru. **Science Advances**, v. 2, n. 9, p. 2–5, 2016.

STELUTE, L, B. **Gestão Ambiental na Indústria Jonhson Controls**: Analisar substâncias presentes nos efluentes industriais e seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana. 2012. 45 f. TCC (Especialização em Economia do Meio Ambiente) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SUGIMOTO, L. A toxicologia ambiental e o antigo problema dos corantes naturais. **eCycle**. 2021. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/a-toxicologia-ambiental-e-o-antigo-problema-dos-corantes-naturais/>. Acesso em: 29 dez. 2021.

Sylvania Light. Int.; Catalogue of HSL-BW 400W, E40 model 2005

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 3, p. 3316–3325, 2014.

VELOSO, L. A. **Corantes e Pigmentos**. 2012. 41 f. Dossiê Técnico - Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR. 2012. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTcwOA==>. Acesso em: 30 dez. 2021.

WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Semicondutor. Flórida: Wikimedia Foundation, 2021. Disponível em:

<https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Semicondutor&oldid=62168471>. Acesso em: 30 dez. 2021.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. Prevenção e tratamento de resíduos antes da liberação no ambiente devem ser metas da indústria - o Uso descarte dos Corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

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

ZHANG, N. *et al.* Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 827-837, 2011.

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

ZHANG, N. *et al.* (TEM Q CITAR TODOS OS AUTORES) Fabrication of highly porous biodegradable monoliths strengthened by graphene oxide and their adsorption of metal ions. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 827-837, 2011.

APÊNDICE A

Potenciometria – Eletrodo de vidro

Os medidores de pH modernos são voltímetros eletrônicos digitais que possuem uma escala, permitindo a leitura direta do pH. Eles podem variar de complexidade entre os aparelhos portáteis até os mais sofisticados de bancada. (MENDHAM; DENNEY; BARNES, 2011).

O eletrodo de vidro é o exemplo mais comum de um eletrodo íon-seletivo, na qual num mesmo corpo cilíndrico há os eletrodos de vidro e de referência. Em tal aparato, a parte sensível ao pH consiste em um bulbo de vidro de paredes finas, situado na ponta dos eletrodos, fundido a um tubo de vidro comum. E o eletrodo de referência (eletrodo de prata- cloreto de prata), localizado entre o bulbo e o topo do tubo de vidro, mede a diferença de potencial elétrico (ddp) através da membrana de vidro, protegendo-a de uma sobrecarga elétrica accidental. A ponte salina é um pequeno tampão poroso do lado inferior do eletrodo combinado, e permite a drenagem lenta do eletrólito para fora do eletrodo. (MENDHAM; DENNEY; BARNES, 2011).

A membrana de vidro possui átomos de oxigênio, carregados negativamente, que podem se ligar a cátions que tenham um tamanho adequado. Cátions monovalentes podem se mover lentamente no retículo de silicato. As duas externas se dilatam enquanto absorvem água, então, os íons metálicos das regiões do gel hidratado na membrana se difundem para fora do vidro, em direção a solução. Consequentemente, os íons H^+ da solução podem se deslocar para dentro da membrana, substituindo os íons metálicos. Essa reação em que os íons H^+ substituem os cátions metálicos no vidro é um equilíbrio de troca iônica. A razão de um eletrodo de pH responder de forma seletiva apenas aos íons H^+ , é que o H^+ é o único que se liga significativamente à camada de gel hidratado. (HARRIS, 2005).

APÊNDICE B

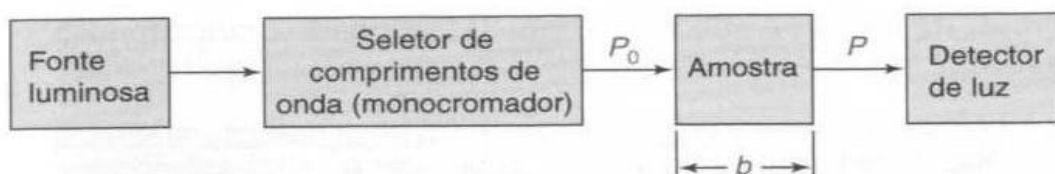
Espectrofotometria Uv-Visível

Qualquer técnica que usa luz para determinar concentrações de espécies químicas pode ser nomeada de espectrofotometria. De modo que, ao absorver um fóton, a energia da molécula aumenta, sendo promovida a um 'estado excitado'. Quando a luz é absorvida por uma amostra qualquer, a energia radiante (energia por segundo por unidade de área do feixe de luz) do feixe de luz diminui (MENDHAM; DENNEY; BARNES, 2011).

Em um sistema medidor de absorbância de luz ou espectrofotômetro, a luz é proveniente de uma fonte com emissão espectral contínua e passa por um monocromador, que seleciona uma estreita faixa de comprimento de onda do feixe incidente. Essa luz monocromática passa pela amostra de caminho óptico e a energia radiante da luz emergente é medida. Na espectrofotometria Uv-Visível, geralmente coloca-se uma amostra líquida na cubeta (célula) constituída por faces planas paralelas de sílica (SiO_2) fundida (MENDHAM; DENNEY; BARNES, 2011).

O espectrofotômetro de feixe simples (FIGURA 24) possui apenas um feixe de luz, não mede a energia radiante diretamente, mas sim a intensidade da energia de luz radiante que passa através de uma cubeta de referência que contém o solvente puro ou um reagente em branco, então a cubeta é retirada do instrumento e substituída por outra idêntica que contém a amostra. A energia radiante de luz atinge o detector após passar pela amostra. (HARRIS, 2005).

Figura 24 - Esquema do Espectrofotômetro de feixe simples



Fonte: Harris (2005)

Já no espectrofotômetro de feixe duplo (FIGURA 25) a radiação, direcionada por um espelho rotatório (alternador de feixe) passa de forma alternada através da referência e da amostra. Assim, quando a radiação passa pela amostra, o detector mede a energia radiante, e quando o alternador faz a radiação passar pela referência,

o detector mede a energia radiante inicial. O feixe passa de maneira alternada através de ambas as cubetas (de referência e a de amostra) diversas vezes por segundo, e o instrumento faz comparações automáticas entre suas energias radiantes. (HARRIS, 2005).

Figura 25 - Esquema do Espectrofotômetro de feixe duplo



Fonte: Harris (2005)

APÊNDICE C

Sequência de análise quanto ao uso do BioEstat 5.3

Figura 26 – Fotografia da tela para selecionar o tipo de tratamento estatístico

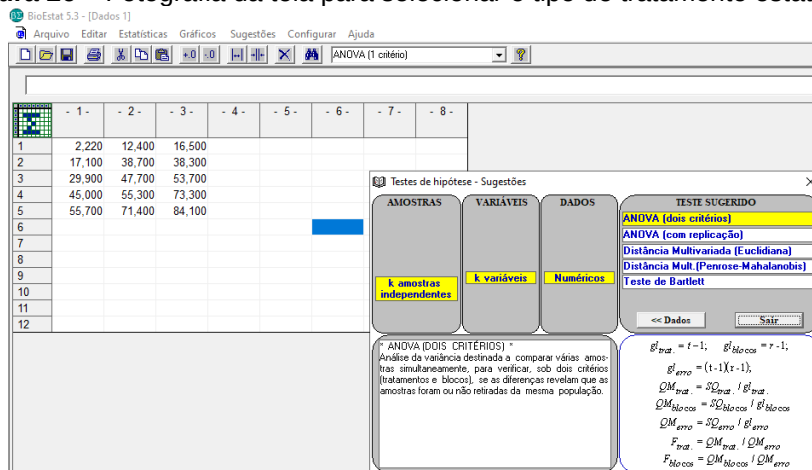


Figura 27 – Fotografia da tela para selecionar as 3 colunas de tratamento (1:sem fotocatalisador; 2: TiO₂ anantase comum; TiO₂ nantotubo)

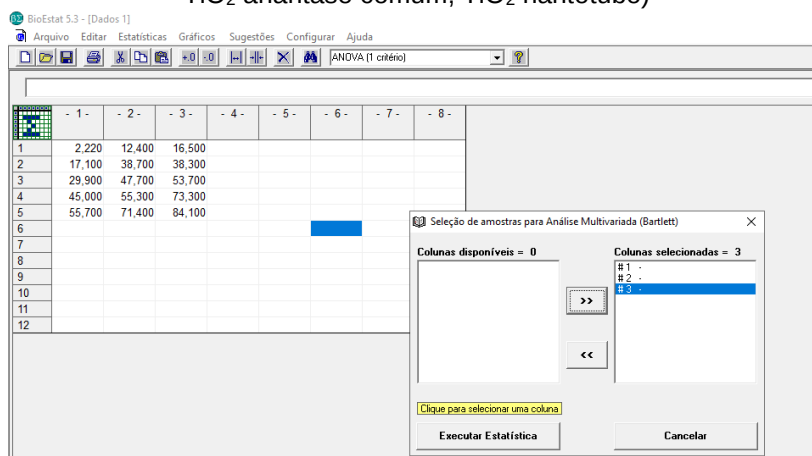


Figura 28 – Fotografia da tela para selecionar o teste Tukey

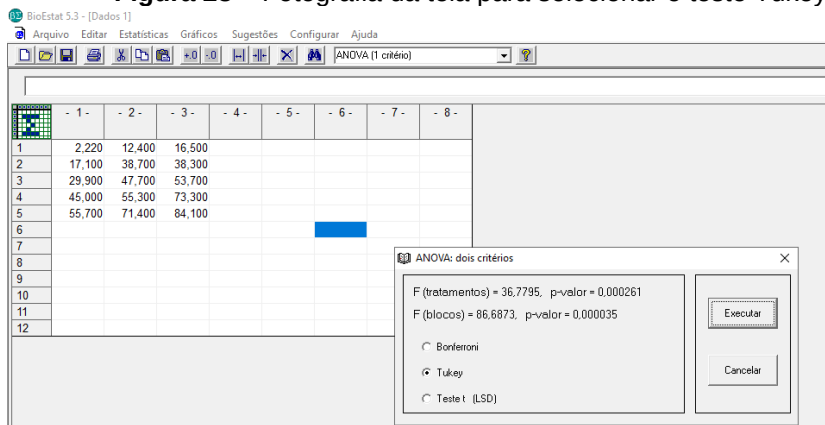


Tabela 6 – Resultados expandidos da ANOVA e teste Tukey

FONTES DE VARIAÇÃO	GL	SQ	QM
Tratamentos	2	1384,1333	692,067
Blocos	4	6524,667	1631,17
Erro	8	150,533	18,817
F (tratamentos) =	36,7795		
p (tratamentos) =	0,0003		
F (blocos) =	86,6873		
p (blocos) =	< 0.0001		
Médias (tratamentos):			
Média (Coluna 1) =	29,6		
Média (Coluna 2) =	44,6		
Média (Coluna 3) =	52,8		
Tukey	Q	(p)	
Médias (1 a 2) =	7,7322	< 0.01	
Médias (1 a 3) =	11,9592	< 0.01	
Médias (2 a 3) =	4,227	< 0.05	
Médias (blocos):			
Média (Linha 1) =	10		
Média (Linha 2) =	31		
Média (Linha 3) =	43		
Média (Linha 4) =	57,6667		
Média (Linha 5) =	70		
Tukey	Q	(p)	
Médias (1 a 2) =	8,3851	< 0.01	
Médias (1 a 3) =	13,1766	< 0.01	
Médias (1 a 4) =	19,0329	< 0.01	
Médias (1 a 5) =	23,9574	< 0.01	
Médias (2 a 3) =	4,7915	ns	
Médias (2 a 4) =	10,6478	< 0.01	
Médias (2 a 5) =	15,5723	< 0.01	
Médias (3 a 4) =	5,8563	< 0.05	
Médias (3 a 5) =	10,7809	< 0.01	
Médias (4 a 5) =	4,9246	< 0.05	

ANEXO A

Tabela 5 – Limites unilaterais de “F” ao nível de 5% de probabilidade para o caso de $F > 1$

GL													V1
V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314

Fonte: Dutcosky (2007)

ANEXO B

Tabela 6 – Valores de amplitude total estudentizada (q), para uso no teste de Tukey

v (GL erro)	α	Número de tratamentos								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	0,05	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99
	0,01	5,70	6,98	7,80	8,42	8,91	9,32	9,67	9,97	10,24
6	0,05	3,46	4,34	4,90	5,30	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49
	0,01	5,24	6,33	7,03	7,56	7,97	8,32	8,61	8,87	9,10
7	0,05	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
	0,01	4,95	5,92	6,54	7,01	7,37	7,68	7,94	8,17	8,37
8	0,05	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
	0,01	4,75	5,64	6,20	6,62	6,96	7,24	7,47	7,68	7,86
9	0,05	3,20	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
	0,01	4,60	5,43	5,96	6,35	6,66	6,91	7,13	7,33	7,49
10	0,05	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30	5,46	5,60
	0,01	4,48	5,27	5,77	6,14	6,43	6,67	6,87	7,05	7,21
11	0,05	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49
	0,01	4,39	5,15	5,62	5,97	6,25	6,48	6,67	6,84	6,99
12	0,05	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
	0,01	4,32	5,05	5,50	5,84	6,1	6,32	6,51	6,67	6,81
13	0,05	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
	0,01	4,26	4,96	5,40	5,73	5,98	6,19	6,37	6,53	6,67
14	0,05	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
	0,01	4,21	4,89	5,32	5,63	5,88	6,08	6,26	6,41	6,54
15	0,05	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,20
	0,01	4,17	4,84	5,25	5,56	5,8	5,99	6,16	6,31	6,44
16	0,05	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15
	0,01	4,13	4,79	5,19	5,49	5,72	5,92	6,08	6,22	6,35
17	0,05	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,70	4,86	4,99	5,11
	0,01	4,10	4,74	5,14	5,43	5,66	5,85	6,01	6,15	6,27
18	0,05	2,97	3,61	4,00	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
	0,01	4,07	4,70	5,09	5,38	5,60	5,79	5,94	6,08	6,20
19	0,05	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
	0,01	4,05	4,67	5,05	5,33	5,55	5,73	5,89	6,02	6,14
20	0,05	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01
	0,01	4,02	4,64	5,02	5,29	5,51	5,69	5,84	5,97	6,09
24	0,05	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
	0,01	3,96	4,55	4,91	5,17	5,37	5,54	5,69	5,81	5,92
30	0,05	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,82
	0,01	3,89	4,45	4,80	5,05	5,24	5,40	5,54	5,65	5,76
40	0,05	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
	0,01	3,82	4,37	4,70	4,93	5,11	5,26	5,39	5,50	5,60
60	0,05	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
	0,01	3,76	4,28	4,59	4,82	4,99	5,13	5,25	5,36	5,45
120	0,05	2,80	3,36	3,68	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56
	0,01	3,70	4,20	4,50	4,71	4,87	5,01	5,12	5,21	5,30
∞	0,05	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47
	0,01	3,64	4,12	4,40	4,60	4,76	4,88	4,99	5,08	5,16

Fonte: Dutcosky (2007)