

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

PALOMA DE JESUS CUBAS

**SEMICONDUCTORES CuCrO_2 E CuCr_2O_4 E SEUS COMPÓSITOS FORMADOS
COM ARGILA BENTONITA COMO FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO
DO AZOCORANTE TARTRAZINA**

PONTA GROSSA
2020

PALOMA DE JESUS CUBAS

**SEMICONDUCTORES CuCrO_2 e CuCr_2O_4 E SEUS COMPÓSITOS FORMADOS COM
ARGILA BENTONITA COMO FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DO
AZOCORANTE TARTRAZINA**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Coorientador: Prof. Dr. João Frederico Haas
Leandro Monteiro

PONTA GROSSA
2020

C962 Cubas, Paloma de Jesus
Semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 e seus compósitos formados com argila bentonita como fotocatalisadores na degradação do azocorante Tartrazina / Paloma de Jesus Cubas. Ponta Grossa, 2020.
118 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.
Coorientador: Prof. Dr. João Frederico Haas Leandro Monteiro.

1. Azocorante. 2. Tartrazina. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Semicondutores de Cromo e Cobre. 5. Argila bentonita. I. Fujiwara, Sérgio Toshio. II. Monteiro, João Frederico Haas Leandro. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

PALOMA DE JESUS CUBAS

“SEMICONDUCTORES CuCrO_2 E CuCr_2O_4 E SEUS COMPÓSITOS FORMADOS COM ARGILA BENTONITA COM FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DO AZOCORANTE TARTRAZINA”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador :


Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG/PR


Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR


Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 18 de fevereiro de 2020

Dedico esta dissertação

Aos meus pais, que tanto fizeram e fazem por mim, que acima de tudo acreditaram em mim e se dedicaram em prol desta realização.

Ao meu namorado, por todo amor, carinho, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, agradeço o dom da minha vida. Agradeço por poder alcançar mais essa conquista em minha vida. Obrigada por me permitir errar, aprender e crescer, por Sua infinita misericórdia e Seu infinito amor. Obrigada por permanecer ao meu lado e por não me permitir desistir. E, principalmente, obrigada por ter me dado saúde e pais tão especiais. Sei que tudo isso faz parte do que o Senhor escreveu para mim e que os Seus sonhos são maiores que os meus. E eu não sou nada sem o que o Senhor sonhou para mim. Agradeço também a Nossa Senhora por sua infinita bondade e intercessão em todos os milagres que testemunho em minha vida.

Aos meus pais, Paulo e Apolonia, que tanto amo por desde pequena sonharem em um futuro melhor para mim e por nunca terem medido esforços para o meu bem e minha felicidade. Sei que não tiveram as oportunidades que propiciaram a mim e para que eu as tivesse abdicaram de muito. Obrigada por todo amor, carinho, atenção e por sempre permanecerem ao meu lado em cada etapa. Obrigada por acreditarem em mim e sonharem cada plano comigo. Sem isso nada teria sido possível.

Ao meu namorado, Alan, agradeço por estar me acompanhando nesta jornada. Obrigada por todo amor, carinho, pela paciência e compreensão que dedicou a mim mesmo nas dificuldades. Obrigada por sempre ter acreditado em mim e ter me ajudado a sempre persistir.

Agradeço aos amigos do coração Bianca, Thamiris, Luana, Hualace, Josias, que sempre acreditaram em mim, torceram por mim e me incentivaram a seguir esta etapa. Obrigada por todos os momentos que passamos juntos. Mesmo entre dificuldades soubemos encontrar motivos para sorrir. Se há uma frase que resume tudo isso é um verso de uma antiga música que diz “os amigos são um pedaço do céu”.

Agradeço aos demais amigos e familiares que se preocuparam comigo, sempre perguntando como estavam as coisas e torcendo para tudo dar certo.

Agradeço imensamente o meu orientador Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara pelos anos de orientação, dedicação e ensinamentos. Sem o seu imenso apoio e incentivo desde a IC esta etapa não seria possível. Obrigada por sempre acreditar em mim e pela confiança concedida nestes anos.

Ao Prof. Dr. João Frederico Monteiro agradeço toda disposição e dedicação no período de coorientação. Todos os seus ensinamentos foram valiosos para a realização deste trabalho.

Agradeço a Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius por estar sempre disposta a ajudar no desenvolvimento do trabalho. Suas sugestões e ensinamentos foram de grande valia.

Agradeço aos amigos do grupo de pesquisa Davi, Vitor, Aline, Francielli, Elenice, Ariane, Joslaine, Ricardo e aos amigos que compartilharam o laboratório Renata, Carlos e Adolar, por sempre estarem dispostos a ajudar no desenvolvimento do trabalho e pela descontração em nossos momentos do café e festinhas. Isso com certeza tornou tudo mais alegre e divertido mesmo nos momentos de dificuldade. Nos momentos em que achávamos que “alguma coisa errada não estava certa” sempre encontrávamos a solução com a ajuda de todos.

Agradeço a aluna de IC, Anaclaudia, por sua dedicação e desempenho no desenvolvimento de seus projetos que também contribuiu para a realização deste trabalho.

Agradeço aos técnicos do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG por sua dedicação no desenvolvimento de todas as análises solicitadas.

A CAPES pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Química que incentivaram e compartilharam seus conhecimentos.

A Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa da UTFPR – Campus Ponta Grossa, ao Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski e ao doutorando Rafael Saito da UEPG, agradeço a disponibilidade e ajuda prestada na realização da análise de fotoluminescência.

A Profa. Dra. Adriane Freitas e ao Vinicius de Paula da UTFPR – Campus Ecoville Curitiba, pela disponibilidade e ajuda prestada na realização dos ensaios de toxicidade.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho até a realização desta dissertação.

Muito Obrigada!

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

(Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

Os azocorantes estão entre os poluentes ambientais mais notórios e perigosos devido às suas propriedades recalcitrantes e potencialidades para formação de produtos tóxicos. O azocorante Tartrazina é um corante alimentício amplamente utilizado, que vem despertando interesse devido a sua toxicidade. Na busca de métodos mais eficientes de degradação destes compostos, processos alternativos têm sido estudados, estando entre eles os Processos Avançados de Oxidação, os quais são baseados na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), com alto poder oxidante. Neste trabalho foi utilizado o processo de Fotocatálise Heterogênea, conhecido por sua alta eficiência na degradação de compostos perigosos. Tendo em vista a grande demanda de desenvolvimento de materiais eficientes para a aplicação em processos fotocatalíticos, o objetivo deste trabalho foi sintetizar fotocatalisadores e estudar a sua eficiência frente a degradação do Tartrazina por fotocatalise heterogênea. Neste estudo foram sintetizados os semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 pelo método de autocombustão que se mostrou rápido e eficiente. Os semicondutores foram caracterizados elucidando aspectos sobre sua estrutura cristalina, morfologia, composição, pureza, absorção de luz e energia de bandgap. Entretanto, uma das principais limitações do processo de fotocatalise é a separação e reutilização do fotocatalisador ao final do processo, quando estes usados na forma de pó. Para contornar esse problema os semicondutores foram imobilizados na matriz de argila bentonita com a finalidade de formar pastilhas que foram feitas a partir da prensagem do material e puderam ser reutilizadas por vários ciclos mantendo a eficiência. Nesses compósitos os semicondutores foram impregnados na superfície da argila bentonita, sem afetar a sua estrutura cristalina. A impregnação na argila não afetou significativamente os valores de bandgap dos materiais. A formação dos compósitos resultou em materiais com maiores áreas superficiais, maior volume de poros e menor da taxa de recombinação dos pares elétrons-lacunas. Sendo assim, o sinergismo entre as propriedades dos semicondutores e da argila geraram um aprimoramento na fotoatividade dos compósitos formados com argila em relação aos semicondutores individuais. Com 1 g do compósito CuCrO_2 /argila na forma de pastilha foi obtida uma eficiência de 98,12% na degradação do Tartrazina em pH 9 após 120 minutos de irradiação UV. Para 1 g do compósito CuCr_2O_4 /argila foi obtida a eficiência de 99,73% na degradação do Tartrazina em pH 3 com 120 minutos de irradiação de luz visível. Os estudos de fotólise e adsorção mostraram que estes processos exercem pouca influência na remoção do corante, sendo a fotocatalise o principal mecanismo. O estudo das espécies ativas mostrou que os radicais $\text{HO}\bullet$ exercem papel principal na degradação do Tartrazina. Por fim, foram realizados estudos para a determinação de fenóis, amins aromáticas e testes de toxicidade das amostras degradadas. A amostra de corante inicial mostrou fitotoxicidade e ecotoxicidade. As amostras degradadas utilizando os compósitos CuCrO_2 /argila e CuCr_2O_4 /argila não apresentaram fitotoxicidade frente ao organismo *Lactuca sativa*. A amostra degrada com o compósito CuCrO_2 /argila não apresentou ecotoxicidade, porém a amostra degradada usando o compósito CuCr_2O_4 /argila apresentou aumento na toxicidade frente ao organismo *Daphnia magna*.

Palavras-chave: Azocorantes; Tartrazina; Fotocatálise Heterogênea; Semicondutores de Cromo e Cobre; Argila bentonita.

ABSTRACT

Azo dyes are among the most notorious and dangerous environmental pollutants due to their recalcitrant properties and potential for the formation of toxic products. The Tartrazina azo dye is a widely used food, which has been arousing interest due to its toxicity. In the search for more efficient methods of degradation of these compounds, alternative processes have been studied, among them the Advanced Oxidation Processes, which are based on the generation of hydroxyl radical (HO•), with high oxidant power. In this work, the Heterogeneous Photocatalysis process was used, known for its high efficiency in the degradation of hazardous compounds. In view of the great demand for the development of efficient materials for the application in photocatalytic processes, the objective of this work was to synthesize photocatalysts and study its efficiency in the face of the degradation of Tartrazine by heterogeneous photocatalysis. In this study, the semiconductors CuCrO₂ and CuCr₂O₄ were synthesized by the self-combustion method that was rapid and efficient. Semiconductors were characterized elucidating aspects about their crystalline structure, morphology, composition, purity, light absorption and bandgap energy. However, one of the main limitations of the photocatalysis process is the separation and reuse of the photocatalyst at the end of the process, when these used in the form of dust. To work around this problem, semiconductors were immobilized in the bentonite clay matrix in order to tablet form that were made from the pressing of the material and could be reused by several cycles maintaining efficiency. In these composites the semiconductors were impregnated on the surface of the bentonite clay, without affecting its crystalline structure. The impregnation in clay did not significantly affect the bandgap values of the materials. The formation of composites resulted in materials with larger surface areas, higher pore volume and lower recombination rate of electron-hole pairs. Thus, synergism between the properties of semiconductors and clay generated an improvement in the photoactivity of composites formed with clay in relation to individual semiconductors. With 1 g of CuCrO₂/clay composite in tablet form, an efficiency of 98.12% was obtained in the degradation of Tartrazine at pH 9 after 120 minutes of UV irradiation. For 1 g of CuCr₂O₄/clay composite, the efficiency of 99.73% was obtained in the degradation of Tartrazine at pH 3 with 120 minutes of visible light irradiation. The studies of photolysis and adsorption showed that these processes exert little influence on dye removal, and photocatalysis is the main mechanism. The study of active species showed that HO• radicals play a major role in the degradation of Tartrazine. Finally, studies were conducted to determine phenols, aromatic amines and toxicity tests of degraded samples. The initial dye sample showed phytotoxicity and ecotoxicity. The degraded samples using the Composites CuCrO₂/clay and CuCr₂O₄/clay did not present phytotoxicity in front of the *Lactuca sativa* organism. The sample degrades with CuCrO₂/clay composite showed no ecotoxicity, but the degraded sample using CuCr₂O₄/clay composite showed an increase in toxicity in relation to the body *Daphnia magna*.

Keywords: Azo dyes; Tartrazine dye; Heterogeneous Photocatalysis; Chromium and Copper Semiconductors; Bentonite Clay.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Estrutura química do Tartrazina.	22
FIGURA 2 -	Representação esquemática da atuação de um semicondutor genérico durante o processo de fotocatalise heterogênea.....	26
FIGURA 3 -	Representação da estrutura cristalina da (a) delafossite CuCrO_2 e do (b) espinélio CuCr_2O_4	30
FIGURA 4 -	Representação da estrutura cristalina das argilas 2:1 pertencentes ao grupo esmectita.	33
FIGURA 5 -	Fluxograma do processo de síntese dos semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 pela rota de autocombustão.	37
FIGURA 6 -	Fluxograma da preparação dos compósitos com argila bentonita.	39
FIGURA 7 -	Representação do reator fotoquímico de bancada utilizado nos ensaios de fotólise e fotocatalise.....	42
FIGURA 8 -	Difratogramas das amostras (a) padrão de referência para o CuCrO_2 PDF 89-539, (b) CuCrO_2 sintetizado, (c) argila e (d) compósito CuCrO_2 /argila.	48
FIGURA 9 -	Espectros de FTIR das amostras (a) CuCrO_2 , (b) argila e (c) compósito CuCrO_2 /argila.	50
FIGURA 10 -	Imagens de MEV-FEG para as amostras de CuCrO_2 com aumentos de (a) 5 kx e (b) 10 kx; (c) argila bentonita a 5 kx e (d) compósito CuCrO_2 /argila a 5 kx.	51
FIGURA 11 -	Análise de EDS da amostra de CuCrO_2 sintetizada.....	52
FIGURA 12 -	Análise de EDS para a amostra do compósito CuCrO_2 /argila preparada.....	53
FIGURA 13 -	Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 e do compósito CuCrO_2 /argila preparado.	55
FIGURA 14 -	Bandgaps calculados pelo método de Tauc Plot para as amostras de CuCrO_2 , argila bentonita e para o compósito CuCrO_2 /argila.....	56
FIGURA 15 -	Espectros de Fotoluminescência das amostras CuCrO_2 e do compósito CuCrO_2 /argila preparado.	57
FIGURA 16 -	Difratogramas para o (a) padrão de referência do CuCr_2O_4 conforme o PDF 34-424, (b) CuCr_2O_4 sintetizado, (c) argila e (d) compósito CuCr_2O_4 /argila.	59
FIGURA 17 -	Espectros de FTIR obtidos para as amostras (a) CuCr_2O_4 , (b) argila bentonita e (c) compósito CuCr_2O_4 /argila preparado.	60
FIGURA 18 -	Imagens de MEV-FEG para as amostras de CuCr_2O_4 com aumentos de (a) 10 kx e (b) 50 kx; (c) argila bentonita a 5 kx e (d) compósito CuCr_2O_4 /argila 10 kx.	61

FIGURA 19 -	Análise de EDS da amostra de CuCr_2O_4 sintetizada.	62
FIGURA 20 -	Análise de EDS da amostra do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ preparado.	63
FIGURA 21 -	Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de argila bentonita, CuCr_2O_4 e do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ preparado.	64
FIGURA 22 -	Bandgaps calculados pelo método de Tauc Plot para as amostras de CuCr_2O_4 , argila bentonita e para o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	65
FIGURA 23 -	Espectro de fotoluminescência do CuCr_2O_4 e compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	66
FIGURA 24 -	Análise de Potencial Zeta das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 , CuCr_2O_4 e seus respectivos compósitos formados com a argila.	68
FIGURA 25 -	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) das amostras de argila bentonita e compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	69
FIGURA 26 -	(a) Estudo preliminar mostrando a cinética e eficiência da degradação do Tartrazina utilizando as amostras de CuCrO_2 , argila bentonita e compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e (b) monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 6,0; CuCrO_2 = 0,16 g, argila = 0,34 g, $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ = 0,5 g (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação UV.	71
FIGURA 27 -	Cinéticas de degradação do Tartrazina em diferentes valores de pH. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 3, 6 e 9; $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ = 0,5 g (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação UV.	72
FIGURA 28 -	Gráfico de Pareto e estimativa dos efeitos significativos na degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	74
FIGURA 29 -	Superfície de Resposta obtida para a degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	74
FIGURA 30 -	Monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ nas condições ótimas. Condições: [Tartrazina inicial] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 9; $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ = 1 g (2 pastilhas); 120 minutos sob irradiação UV.	76
FIGURA 31 -	Fotólise do Tartrazina com radiação UV. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH = 9; 120 minutos; sem fotocatalisador.	78
FIGURA 32 -	Ensaio de adsorção do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 9; 1,0 g de $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ (2 pastilhas); 120 minutos; no escuro.	79
FIGURA 33 -	Comparação dos processos de adsorção, fotólise (UV) e fotocatalise na remoção do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	80
FIGURA 34 -	Cinética de degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir – Hinshelwood.	82

FIGURA 35 -	Cinética da Degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ aplicando o modelo de Chan e Chu (2003).....	83
FIGURA 36 -	(a) Estudo preliminar mostrando a eficiência da degradação do Tartrazina utilizando o CuCr_2O_4 , argila bentonita e compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ e (b) monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 6,0; CuCr_2O_4 = 0,16 g, argila = 0,34 g, $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ = 0,5 g (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação de luz visível.	83
FIGURA 37 -	Cinéticas de degradação do Tartrazina em diferentes valores de pH. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 3, 6 e 9; $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ = 0,5 g (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação de luz visível.	85
FIGURA 38 -	Gráfico de Pareto e Estimativa dos Efeitos Significativos na Degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	87
FIGURA 39 -	Superfície de Resposta obtida para a degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	87
FIGURA 40 -	Monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ nas condições ótimas. Condições: [Tartrazina inicial] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 3; $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ = 1 g (2 pastilhas); 120 minutos sob irradiação de luz visível.....	89
FIGURA 41 -	Fotólise do Tartrazina com radiação visível. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH = 3; 120 minutos; sem fotocatalisador.....	90
FIGURA 42 -	Ensaio de adsorção do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L ⁻¹ ; pH 3; 1,0g de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ (2 pastilhas); 120 minutos; no escuro.....	91
FIGURA 43 -	Comparação dos processos de adsorção, fotólise (luz visível) e fotocatalise na remoção do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	91
FIGURA 44 -	Cinética de degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir – Hinshelwood.	93
FIGURA 45 -	Cinética da Degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ aplicando o modelo de Chan e Chu (2003).....	93
FIGURA 46 -	Estudo da reutilização das pastilhas dos compósitos CuCrO_2 e CuCr_2O_4 formados com argila bentonita frente a 10 ciclos de reutilização.	94
FIGURA 47 -	Estudos das espécies ativas no meio fotocatalítico com a presença de sequestradores.	96
FIGURA 48 -	Proposta de mecanismo de fotodegradação do Tartrazina com os compósitos formados com argila bentonita.	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Resumo da cinética de reação de zero, primeira, pseudo-primeira e segunda ordem conforme a relação entre absorvância e o tempo.	44
TABELA 2 -	Composição química expressa como % em massa da argila bentonita.	53
TABELA 3 -	Composição química da amostra de CuCrO_2 e do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ expressa como % em massa.	54
TABELA 4 -	Composição química da amostra de CuCr_2O_4 e do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ expressa como % em massa.	63
TABELA 5 -	Propriedades texturais das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 , $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$, CuCr_2O_4 e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ obtidas por meio da análise de fisiossorção de N_2	67
TABELA 6 -	Matriz experimental do Planejamento Experimental do tipo Doehlert para duas variáveis com triplicata do ponto central realizado para otimização das condições de degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	73
TABELA 7 -	Resultados obtidos com a ANOVA para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	75
TABELA 8 -	Valores críticos para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	76
TABELA 9 -	Resultados obtidos nos estudos cinéticos da degradação do Tartrazina.	80
TABELA 10 -	Matriz experimental do Planejamento Experimental do tipo Doehlert para duas variáveis com triplicata do ponto central realizado para otimização das condições de degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	86
TABELA 11 -	Resultados obtidos com a ANOVA para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	88
TABELA 12 -	Valores críticos para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	88
TABELA 13 -	Resultados obtidos nos estudos cinéticos da degradação do Tartrazina.	92
TABELA 14 -	Resultados dos ensaios de fitotoxicidade para <i>Lactuca sativa</i> frente ao azocorante Tartrazina antes e após o tratamento.	101
TABELA 15 -	Resultados completos obtidos nos ensaios de toxicidade com <i>Daphnia magna</i> para a amostra de Tartrazina inicial.	103
TABELA 16 -	Resultados completos obtidos nos ensaios de toxicidade com <i>Daphnia magna</i> para a amostra após degradação com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	103
TABELA 17 -	Resultados completos obtidos nos ensaios de toxicidade com <i>Daphnia magna</i> para a amostra após degradação com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	104
TABELA 18 -	Resumo e conclusão dos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POA	Processo de Oxidação Avançada
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difratometria de Raios X
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
FL	Espectroscopia de Fotoluminescência
PCZ	Ponto de Carga Zero
AIP	Álcool Isopropílico
AAS	Ácido Ascórbico
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
FT	Fator de Toxicidade
Fd	Fator de diluição
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
ANOVA	Análise de Variância
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	19
2.1. <i>ATIVIDADE INDUSTRIAL E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....</i>	19
2.2. <i>OS CORANTES</i>	20
2.2.1. Os corantes na indústria alimentícia.....	21
2.2.1.1. <i>O Tartrazina</i>	21
2.2.2. Impactos Ambientais Relacionados aos Corantes	23
2.3. <i>PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES</i>	23
2.4. <i>PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....</i>	25
2.4.1. Fotocatálise heterogênea.....	25
2.4.1.1. <i>Semicondutores.....</i>	28
2.4.1.2. <i>Semicondutores Cu-Cr-O</i>	29
2.4.1.3. <i>Métodos de síntese de semicondutores cerâmicos</i>	30
2.4.2. Fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea	31
2.5. <i>ALTERNATIVA PARA IMOBILIZAÇÃO DE SEMICONDUCTORES.....</i>	32
2.5.1. Argilas	33
2.5.2. Imobilização dos semicondutores em argila.....	34
3. OBJETIVOS	36
3.1. <i>OBJETIVO GERAL</i>	36
3.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1. <i>REAGENTES</i>	37
4.2. <i>SÍNTESE DOS SEMICONDUCTORES</i>	37
4.3. <i>PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS COM ARGILA</i>	38
4.4. <i>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS SEMICONDUCTORES E SEUS COMPÓSITOS COM ARGILA.....</i>	39
4.4.1. Difractometria de Raios X (DRX)	39
4.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	40
4.4.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	40
4.4.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) e Cálculos de Bandgap	40
4.4.6. Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	41
4.4.7. Análise de Adsorção-dessorção de N ₂	41

4.4.8.	Análise de Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero	41
4.5.	<i>ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO TARTRAZINA</i>	42
4.5.1.	Planejamento de Experimentos	43
4.5.2.	Estudos Cinéticos das Reações de Degradação	43
4.5.3.	Determinação de Fenóis Totais	45
4.5.4.	Determinação de Aminas Aromáticas	45
4.5.5.	Estudo das Espécies Ativas no Meio Reacional	45
4.6.	<i>ENSAIOS DE TOXICIDADE DAS AMOSTRAS DEGRADADAS</i>	46
4.6.1.	Ensaio de Fitotoxicidade para <i>Lactuca sativa</i>	46
4.6.2.	Ensaio de Ecotoxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1.	<i>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO CuCrO₂ E SEU COMPÓSITO COM ARGILA</i>	48
5.1.1.	Difratometria de Raios X.....	48
5.1.2.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	49
5.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia.....	50
5.1.4.	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	53
5.1.5.	Espectroscopia de UV-vis e Cálculos de Bandgap.....	54
5.1.6.	Espectroscopia de Fotoluminescência	56
5.2.	<i>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO CuCr₂O₄ E SEU COMPÓSITO COM ARGILA</i>	58
5.2.1.	Difratometria de Raios X.....	58
5.2.2.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	59
5.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia.....	60
5.2.4.	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	63
5.2.5.	Espectroscopia de UV-vis e Cálculos de Bandgap.....	64
5.2.6.	Espectroscopia de Fotoluminescência	66
5.3.	<i>ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N₂</i>	66
5.4.	<i>ANÁLISE DE POTENCIAL ZETA E PONTO DE CARGA ZERO</i>	67
5.5.	<i>ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO TARTRAZINA UTILIZANDO O CuCrO₂ E COMPÓSITO CuCrO₂/ARGILA</i>	70
5.5.1.	Planejamento de Experimentos	72
5.5.2.	Degradação do Tartrazina nas condições otimizadas	76
5.5.3.	Ensaio de Fotólise e Adsorção do Tartrazina	77
5.5.4.	Estudo cinético das reações de degradação	80
5.6.	<i>ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO TARTRAZINA UTILIZANDO O CuCr₂O₄ E COMPÓSITO CuCr₂O₄/ARGILA</i>	83
5.6.1.	Planejamento de Experimentos	85

5.6.2.	Degradação do Tartrazina nas condições otimizadas	89
5.6.3.	Ensaio de Fotólise e Adsorção do Tartrazina	90
5.6.4.	Estudo cinético das reações de degradação	92
5.7.	<i>ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DAS PASTILHAS DOS COMPÓSITOS</i>	94
5.8.	<i>ESTUDO DAS ESPÉCIES ATIVAS NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO</i>	95
5.9.	<i>POSSÍVEL MECANISMO DE FOTOATIVIDADE DOS COMPÓSITOS FORMADOS COM ARGILA BENTONITA</i>	97
5.10.	<i>DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS</i>	99
5.11.	<i>DETERMINAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS</i>	99
5.12.	<i>ENSAIOS DE TOXICIDADE</i>	100
5.12.1.	Ensaio de Fitotoxicidade para <i>Lactuca sativa</i>	100
5.12.2.	Ensaio de Ecotoxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>	101
6.	CONCLUSÕES	106
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial contribui significativamente para o aumento da contaminação ambiental, devido ao fato que muitos dos processos industriais são intrinsecamente poluentes e responsáveis por liberar grande quantidade de resíduos contendo espécies tóxicas e persistentes a tratamento (ALMEIDA et al., 2004; JACOBS; PERALTA-ZAMORA, 2012).

Dentro deste contexto, os corantes são uma importante classe de compostos utilizados em grande escala em diversos setores industriais. Os efluentes com estes compostos caracterizam-se pela forte coloração, toxicidade, alta carga orgânica e baixa biodegradabilidade. Tais efluentes causam sérias perturbações ao ambiente, afetando principalmente a qualidade das águas naturais que é um problema de preocupação mundial (BENDJAMA et al., 2018; PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os azocorantes, caracterizados pela presença de um ou mais grupos $-N=N-$ em sua estrutura, são os mais empregados. São compostos recalcitrantes que resistem a degradação e, conseqüentemente, são poluentes ambientais notórios e perigosos. Além disso, não são biodegradáveis e apresentam potencial para a formação de aminas tóxicas, dentre outros produtos que apresentam potencial carcinogênico e mutagênico, o que além dos prejuízos ambientais, pode refletir em efeitos adversos à saúde humana (ALCANTARA-COBOS; SOLACHE-RIOS; GUTIÉRREZ-SEGURA, 2019; KÖRÖSI et al., 2019).

Os azocorantes fazem parte de uma classe de aditivos adicionados aos alimentos a fim de potencializar seus atributos sensoriais, aumentar a atratividade e a aceitabilidade do produto pelo consumidor. O uso demasiado de tais aditivos faz com que se tornem os principais poluentes deste seguimento industrial. Dentre os corantes utilizados pela indústria alimentícia um dos principais é o Tartrazina. No entanto, é considerado tóxico podendo causar alergias graves, hiperatividade, ansiedade, depressão, insônia, enxaquecas, eczema, câncer de tireoide, lúpus e infertilidade (AOUDJIT et al., 2018; ATLI ŞEKEROĞLU et al., 2017; DOS SANTOS et al., 2018; GUPTA et al., 2011; MOTTA et al., 2019; SAHNOUN et al., 2018).

Uma vez que os métodos convencionais de tratamento de águas residuais não são eficientes na remoção de contaminantes persistentes, surge a necessidade imediata de desenvolvimento de novos métodos para a remoção destes compostos perigosos das águas residuais, a fim de minimizar a contaminação das águas naturais, contribuir com os avanços no seu tratamento e assim, minimizar os riscos que estas substâncias apresentam (COSTA; SILVA; MARTINS, 2009; LAINE; CHENG, 2007; LIU et al., 2007).

Nesta perspectiva, os Processos de Oxidação Avançada (POA) vêm sendo amplamente estudados como alternativa aos tratamentos convencionais. Atualmente, o processo de fotocatalise heterogênea é considerado uma tecnologia promissora com alta eficiência na degradação de compostos recalcitrantes (NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LÓPEZ, 2017). A fotocatalise é baseada na produção de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) por meio da fotoativação de um material semicondutor, sendo que TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 e SiO_2 estão entre os semicondutores mais aplicados. Os radicais $\text{HO}\cdot$ possuem alto poder oxidante, podendo degradar e até mesmo mineralizar grande quantidade de contaminantes persistentes (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Atualmente, os materiais CuCrO_2 e CuCr_2O_4 demonstram bons resultados em processos de fotocatalise (AHMAD et al., 2017; PEYMANFAR; RAMEZANALIZADEH, 2018), apresentando vantagens frente aos semicondutores mais aplicados como a faixa de bandgap curto e possibilidade de ativação sob luz visível e solar.

A principal limitação do processo de fotocatalise heterogênea é o uso do catalisador em suspensão o que dificulta a sua separação e a recuperação no final do processo. Como alternativa, vários estudos discorrem sobre métodos de imobilização dos semicondutores, fibras de carbono ativado, alginato de cálcio, quitosana, sílicas e argilas (SRAW et al., 2018; SZCZEPANIK, 2017). Além disso, a construção de pastilhas ou esferas dos compósitos semicondutor/argila são alternativas promissoras para a facilitar a separação e a reutilização dos fotocatalisadores.

As argilas, em especial, vêm sendo estudadas como liga e suporte para fotocatalisadores. Além das argilas serem materiais de fácil acesso e baixo custo, possuem propriedades como alta área superficial, boa capacidade de adsorção, alta porosidade. Além disso, estudos discorrem sobre sua capacidade de diminuir a taxa de recombinação do semicondutor. Tais propriedades fazem das argilas ótimos suportes que aprimoram a atividade fotocatalítica dos semicondutores (KAUR et al., 2018; MISHRA; MEHTA; BASU, 2018b).

Diante do exposto acima, neste trabalho foi realizada a síntese dos semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 pela rota de autocombustão, os quais foram imobilizados em argila e aplicados nos estudos da degradação do azocorante Tartrazina via fotocatalise heterogênea.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1. ATIVIDADE INDUSTRIAL E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

A contaminação ambiental gerada a partir dos efeitos antrópicos, em especial pelos resíduos gerados nos processos industriais e pela superpopulação, há muito tempo é considerada um problema crítico que vem tomando dimensões catastróficas nos últimos anos (ALMEIDA, 2004; JACOBS, 2012; KUNZ et al., 2002).

Tendo em vista que, muitos dos processos industriais são intrinsecamente poluentes, responsáveis por liberar grande quantidade de resíduos contendo espécies tóxicas e persistentes a tratamento, esse se torna o principal fator de risco à contaminação ambiental, afetando diretamente a qualidade do ar, solo e principalmente das águas naturais (ALMEIDA, 2004; KUNZ, 2002; LACERDA et al., 2020).

As principais causas da contaminação das águas superficiais e subterrâneas, com consequente degradação das comunidades biológicas existentes neste meio, são as falhas nos processos industriais, a ineficiência no tratamento dos efluentes e a disposição inadequada dos resíduos (FREIRE et al., 2000; PEREIRA; FREIRE, 2005).

É bem reportado que a água potável é essencial para a vida, que água doce representa apenas 3% da água no mundo e está ameaçada pela escassez e poluição. Nos últimos anos, a contaminação dos recursos hídricos tem chamado atenção devido a grandes problemas como a precarização da qualidade da água e danos à biota aquática (DEWIL, 2017; PEREIRA, 2005).

Entre os principais contaminantes encontrados neste meio, podemos destacar os corantes, metais tóxicos, hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas e compostos fenólicos. Particularmente, os contaminantes orgânicos têm a potencialidade de gerar impactos negativos ao ambiente e também a saúde humana, pois entre as suas características estão a baixa biodegradabilidade e alta toxicidade (ZHANG et al., 2011).

Portanto, a contaminação das águas naturais tem desencadeado a realização de estudos para o desenvolvimento de novas tecnologias, que buscam tratamentos mais promissores, considerando tempo, custo e eficiência dos processos para remoção de substâncias tóxicas, que afetam a qualidade da água. Atualmente, estudos apresentam vários métodos para a remoção de tais poluentes orgânicos das águas, entre eles, adsorção (SAHNOUN, 2018; WANG et al., 2018), biodegradação (FAN et al., 2018; SRINIVASAN; SADASIVAM, 2018) e fotodegradação (ALI; AL-AFIFY; GOHER, 2018; ZARRABI et al., 2019).

2.2. OS CORANTES

Corantes são substâncias, de origem natural ou artificial, que possuem cor e que em contato com um substrato se fixam neste e lhe conferem cor. É bem documentado que a história dos corantes e a da humanidade está interrelacionada desde os primórdios. Porém, estima-se que até meados do século XIX os corantes utilizados eram apenas de origem natural. Em 1856, o químico inglês William Henry Perkin obteve o primeiro corante sintético, a mauveína, desde então os corantes sintéticos se difundiram nas mais diversas aplicações (QUIROGA, 2016).

Os corantes sintéticos constituem uma importante classe de compostos orgânicos amplamente utilizados por uma grande variedade de indústrias, dentre elas as têxteis, de papel, de couro, cosmética, farmacêutica e alimentícia (WANG; JIA; WANG, 2011). Cerca de 10.000 diferentes corantes são usados industrialmente e a produção mundial estimada destas substâncias é de 7×10^5 toneladas ao ano, o que representa um consumo de corantes exacerbado em todo o mundo (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; ZARRABI et al., 2019).

De forma geral, os corantes apresentam estruturas moleculares bastante complexas que consistem em dois grupos principais: os grupos cromóforos e auxocromos ou funcionais. Os grupos cromóforos são responsáveis pela cor e se constituem de sistemas de elétrons deslocalizados com duplas ligações conjugadas, já os auxocromos, que são substituintes elétron-retiradores ou elétron-doadores, causam a intensificação da cor dos grupos cromóforos devido a uma alteração da energia global do sistema de elétrons. Os mais importantes grupos cromóforos são os azos ($-N=N-$), carbonila ($-C=O$), nitro ($-NO_2$) e nitroso ($-N=O$). Os auxocromos mais comuns são os grupos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (AJMAL et al., 2014).

Os corantes podem ser classificados de acordo com suas aplicações, a maneira como se fixam às fibras têxteis, por exemplo, e quanto as suas estruturas químicas. Em relação a estrutura química são comumente classificados como nitros, nitrosos, azos ou azóicos, antraquinônicos, triarilmetanos, xantenos, indofenólicos, tiazinas, indigóides, entre outros (SILVA et al., 2012; XU et al., 2004).

Dentre as classificações em relação a estrutura química, os azocorantes, que contém em sua estrutura um ou mais grupos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, são os mais importantes e mais extensivamente utilizados devido à sua versatilidade (WANG et al., 2003; YAMJALA; NAINAR; RAMISSETTI, 2016). Estima-se que cerca de 70% dos corantes utilizados industrialmente são azocorantes (THIAM et al., 2014). Entre os principais fatores que levam os

azocorantes a serem os mais difundidos estão: fornecem ampla gama de cores, a maioria dos azocorantes sintéticos apresenta alta estabilidade (luz, oxigênio, calor e pH), uniformidade na cor conferida, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo (ATLI ŞEKEROĞLU, 2017; QUIROGA, 2016; YAMJALA, 2016).

2.2.1. Os corantes na indústria alimentícia

A indústria alimentícia se caracteriza por utilizar grande variedade de aditivos, com o objetivo de potencializar os atributos sensoriais dos alimentos e de aumentar a atratividade e a aceitabilidade do produto pelo consumidor (BENINCÁ et al., 2013).

Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos: os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais ou sintéticos. Dentre as classes de corantes, os sintéticos recebem destaque e são os mais aplicados devido suas propriedades vantajosas a nível industrial. Entretanto, os corantes sintéticos são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de torná-los mais atrativos. (QUIROGA, 2016; PRADO; GODOY, 2003).

A atual legislação no Brasil, por meio da resolução vigente RDC nº 239 de 26 de julho de 2018 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), permite a utilização de onze corantes artificiais em alimentos, fármacos e cosméticos: Amarelo Crepúsculo (E110), Azul Brillante (E133), Amaranto (E123), Azorrubina (E122), Eritrosina (E127), Indigotina (E132), Verde Rápido (E144), Azul Patente V (E131), Ponceau 4R (E124), Vermelho 40 (E129) e o Tartrazina (E102) (BRASIL, 2018).

Assim como nos demais setores industriais, os corantes alimentícios mais utilizados pelas indústrias são os corantes azo, entre eles o Amaranto, Ponceau 4R, Vermelho 40, Amarelo Crepúsculo, Azorrubina e o Tartrazina (BRASIL, 2018; PRADO, 2003).

No mundo, estima-se que 60-70% dos corantes alimentícios usados são do tipo azo (MATOUQ et al., 2014). Entretanto, muitos dos azocorantes, ainda extensivamente utilizados no Brasil e grande parte dos países, são proibidos e banidos em países como os EUA, Austrália, Noruega, Rússia, Áustria, Japão, Suécia e tem seu uso muito restrito em países como a França, Alemanha e Itália, devido a estudos que indicam sua toxicidade e potenciais riscos à saúde humana (BRASIL, 2018; MATOUQ, 2014).

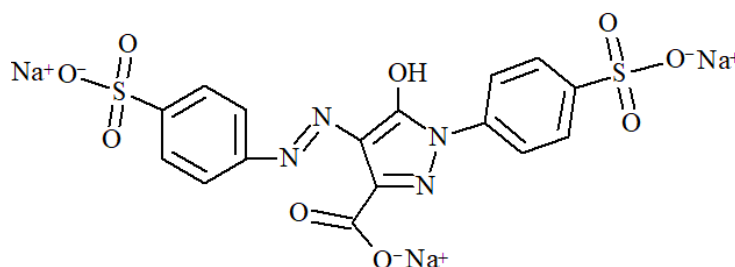
2.2.1.1. O Tartrazina

Dentre os azocorantes alimentícios aplicados na indústria, o Tartrazina é amplamente utilizado pois apresenta estabilidade à luz, temperatura e pH, superior aos demais, além do bom

custo benefício. Porém, o Tartrazina é o corante que mais tem despertado a atenção quanto a questão toxicológica e alérgica (ŞEKEROĞLU et al., 2017).

O Tartrazina possui fórmula molecular $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, massa molar igual a 534,357 g mol⁻¹ e solubilidade em água de 20 g mL⁻¹. É classificado como um corante azo, aniônico e sulfonado, sua estrutura está representada na Figura 1. É amplamente utilizado na indústria alimentícia em doces, balas, gomas, sucos, refrigerantes, iogurtes, sorvetes, mostardas, entre outros; bem como na indústria farmacêutica e cosmética em sabonetes, colônias, xampu e cremes dentais. (KASHANIAN; ZEIDALLI, 2011; MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007).

Figura 1 - Estrutura química do Tartrazina.



Fonte: imagem desenvolvida com auxílio do software ChemSketch.

Acredita-se que o Tartrazina é o mais alérgico de todos os azocorantes utilizados na indústria alimentícia, principalmente entre asmáticos e intolerantes ao ácido acetilsalicílico. Relatos o apontam como possível catalisador da hiperatividade e outros problemas comportamentais em crianças (SAHNOUN et al., 2018).

Além disso, a ingestão do Tartrazina representa vários riscos à saúde humana tais como o desenvolvimento de ansiedade, depressão, insônia, enxaquecas, eczema, câncer da tireoide, lúpus e infertilidade (DOS SANTOS et al., 2018; DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012; GUPTA et al., 2011; SAHNOUN et al., 2018). Estudos mostraram que o Tartrazina induz o estresse oxidativo, danos ao DNA em camundongos (KASHANIAN; ZEIDALLI, 2011) e apresentou um potencial tóxico para os linfócitos humanos em estudos realizados *in vitro* (MPOUNTOUKAS et al., 2010).

Por ser um azocorante e derivado nitroso, o Tartrazina têm despertado estudos de carcinogênese, neurotoxicidade e mutagênese devido ao seu potencial para a formação de aminas aromáticas tóxicas, quando metabolizado pelo organismo (ATLI ŞEKEROĞLU et al., 2017; MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007).

Devido a isso, em muitos países, os rótulos das embalagens dos produtos devem especificar a presença do Tartrazina e recomendam um consumo máximo diário de 7,5 mg kg⁻¹ (GOSCIANSKA; PIETRZAK, 2015).

2.2.2. Impactos Ambientais Relacionados aos Corantes

Estima-se que mais de 15% da produção mundial de corantes é perdida durante os processos industriais o que acaba gerando grande carga de efluentes, sendo assim, os corantes se tornam um dos principais poluentes de vários segmentos industriais (BENDJAMA et al., 2018; EL-KASSAS; MOHAMED, 2014).

Os azocorantes são o subgrupo de corantes mais utilizados e assim, estão entre os poluentes ambientais mais notórios e difundidos associados à vários setores industriais. Além disso, são conhecidos como não biodegradáveis e por seu potencial para a formação de aminas aromáticas tóxicas e outros produtos que apresentam potencial carcinogênico e mutagênico. Tudo isso, pode refletir em prejuízos ambientais graves, bem como em efeitos adversos à saúde humana (DOS SANTOS et al., 2018; KHEHRA et al., 2006; OANCEA; MELTZER, 2013).

É conhecido que os efluentes contendo corantes são muito coloridos, possuem alta carga orgânica, alta demanda química e bioquímica de oxigênio, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, não são biodegradáveis, apresentam alta toxicidade, portanto, quando em contato com o ambiente se tornam responsáveis por alterações em ciclos biológicos importantes. Isso porque, quando descartados, afetam principalmente a qualidade das águas naturais, diminuindo a transparência da água e a penetração dos raios solares, modificando a atividade de fotossíntese das algas e o regime de solubilidade dos gases (BENDJAMA et al., 2018; EL-KASSAS; MOHAMED, 2014).

Os azocorantes são aditivos alimentícios muito empregados, com o objetivo de intensificar e restaurar a cor de um alimento ou bebida. Sendo assim, o uso demasiado desses aditivos faz com que se tornem também um dos principais poluentes deste setor industrial. Assim, os efluentes provenientes da indústria alimentícia possuem alta carga de corantes oriundos principalmente dos processos de lavagem dos equipamentos, alta carga orgânica e sua principal característica é a baixa biodegradabilidade.

2.3. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes utilizados pelas indústrias, inclusive a alimentícia, e mesmo pelas estações de tratamento de água podem ser divididos nos métodos baseados na transferência de fase e os chamados processos oxidativos.

Os métodos envolvendo transferência de fase, podem reduzir de maneira significativa o volume do efluente, porém, como o próprio nome sugere, propiciam somente a transferência do contaminante para outra fase, sem a efetiva remoção e destruição deste, geralmente formando uma fase contendo o contaminante concentrado que necessita de um pós-tratamento e disposição final. Entre esses métodos estão a precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, "air-stripping", osmose reversa, entre outros. Embora essas tecnologias sejam amplamente aplicadas, elas apresentam algumas desvantagens, pois é produzido um resíduo sólido que necessita de uma disposição final ou um tratamento posterior, o que não diminui o problema (FREIRE et al., 2000; KUNZ et al., 2002; PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os processos oxidativos convencionais tem como vantagem, em relação aos físico-químicos, a capacidade de destruir os contaminantes presentes na matriz de interesse e não somente transferi-los para uma outra fase. Nestes processos, a mineralização do contaminante pode ocorrer por meio de métodos químicos ou biológicos. O mais utilizado é o tratamento biológico (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

No tratamento biológico, microrganismos, como bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos que não são nocivos. O tratamento biológico é utilizado devido ao seu baixo custo e versatilidade. Eles são divididos em aeróbios, que utilizam fungos e bactérias que necessitam de oxigênio e formam CO_2 e H_2O ou anaeróbios, com bactérias que levam à formação de CO_2 e CH_4 e neste caso sem a presença de oxigênio (CHANGOTRA; RAJPUT; DHIR, 2019; FREIRE et al., 2000).

Entretanto, mesmo com seu baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes de efluentes, existem muitas dificuldades operacionais, tendo em vista que o tratamento biológico é sensível às condições ambientais e à presença de compostos tóxicos ou não biodegradáveis. Outras desvantagens são o grande volume de lodo gerado, o longo tempo necessário, a disposição final do lodo e a necessidade de condições ótimas de temperatura e pH nas quais o sistema biológico é ativo (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os azocorantes, que constituem o maior grupo de corantes usados na indústria, deixam as estações de tratamento de águas residuais diluídos, mas praticamente inalterados porque resistem ao tratamento aeróbico ou anaeróbico utilizado, sob condição anaeróbica azo corantes são clivados por microrganismos formando aminas aromáticas potencialmente cancerígenas e apenas pequenas quantidades podem ser precipitadas ou adsorvidas (MATOUQ, 2014).

Diante do exposto acima, o tratamento de efluentes industriais é um assunto de grande interesse devido à magnitude dos impactos causados quando ocorre um gerenciamento e

tratamento ineficiente deles. Entretanto, a remoção de poluentes orgânicos como os azocorantes, tem sido um grande desafio tecnológico, pois os métodos de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo tem crescido a busca por tecnologias efetivas para destruí-los (DOS SANTOS et al., 2018).

2.4. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) vêm sendo extensivamente estudados como alternativa aos tratamentos convencionais aplicados, devido a sua alta eficiência na degradação e mineralização de contaminantes orgânicos persistentes, levando a formação de CO₂, H₂O e ânions inorgânicos (NAVARRO, 2017).

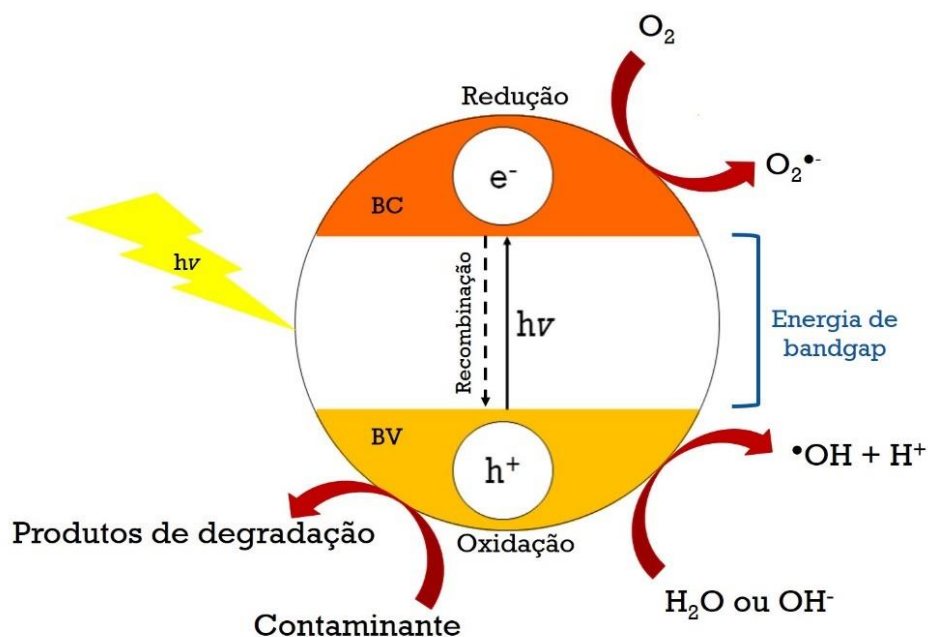
Os POA se fundamentam em reações de degradação envolvendo espécies oxidantes transitórias, principalmente os radicais hidroxila (HO•) que possuem alto poder oxidante (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017). As vantagens mais significativas deste processo é a grande eficiência na degradação e mineralização de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, assim como podem transformar estes produtos refratários em compostos biodegradáveis, não necessitam de utilização de outros processos simultaneamente, geralmente não é necessário um pós-tratamento e são realizados em um curto período de tempo (DEWIL, 2017; I. LITTER; QUICI, 2010; SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018; WANG, 2011).

Os radicais HO• podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação. Os sistemas homogêneos com maior destaque são os processos de ozonização, UV-H₂O₂, Fenton e foto-Fenton e entre os sistemas heterogêneos, tem destaque a fotocatalise heterogênea que utiliza materiais semicondutores que por meio de reações de oxirredução possibilitam a geração dos radicais HO• (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.4.1. Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sido abordada como um método promissor devido a sua alta eficiência na remoção de contaminantes orgânicos persistentes, baixo custo e fácil operacionalidade. O processo de fotocatalise heterogênea consiste na aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador sólido, essencialmente um material semiconductor, por meio do qual a geração dos radicais HO• é facilitada (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; SHIGWEDHA; HUA; CHEN, 2006). A Figura 2 mostra um esquema simplificado do processo de fotocatalise.

Figura 2 - Representação esquemática da atuação de um semiconductor genérico durante o processo de fotocatalise heterogênea.



Fonte: A autora

É bem estabelecido que o processo fotocatalítico tem início com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia bandgap do material semiconductor, havendo assim a promoção de um elétron (e^-) para a banda de condução (BC) e a geração de um buraco ou lacuna (h^+) na banda de valência (BV). Assim, o par elétron-lacuna formado pode participar de reações de oxirredução com as espécies presentes no meio. (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; KOSERA et al., 2017; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

As lacunas apresentam potenciais oxidantes bastante elevados capazes de gerar radicais $HO\bullet$ quando em contato com as moléculas de água e OH^- adsorvidas na superfície do semiconductor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A equação (1) mostra a reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida e a equação (2) a reação entre a lacuna da BV e os grupos OH^- na superfície da partícula do semiconductor:

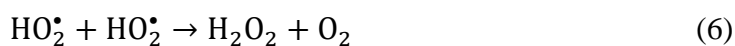


Sabe-se que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da BC como íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio. Sendo assim, ocorrem reações de redução envolvendo o elétron da BC com moléculas de oxigênio (O_2) presentes na solução, gerando o

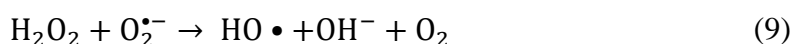
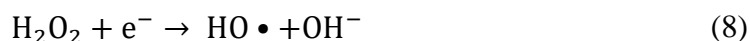
íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) (XIAO; XIE; CAO, 2015). As equações (3) e (4) mostram a formação do íon radical superóxido e hidroperoxila:



O radical HO_2^{\bullet} pode levar à formação de H_2O_2 através de duas possíveis maneiras e, com a quebra do peróxido é formado o radical $HO\bullet$ (XIAO; XIE; CAO, 2015). As equações (5), (6) e (7) mostram a formação de peróxido de hidrogênio:



As equações (8) e (9) a seguir mostram a geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Desta forma, a recombinação do par elétrons-lacuna é inibida e a vida útil das lacunas é prolongada. Os radicais gerados, principalmente $HO\bullet$ e o $O_2^{\bullet-}$, são oxidantes não seletivos muito eficientes, que resultam na oxidação e eventual mineralização de compostos orgânicos (XIAO; XIE; CAO, 2015).

Existem várias teorias para explicar os caminhos do processo de fotocatalise que levam a degradação dos compostos orgânicos:

- I. oxidação direta na lacuna fotogerada na BV (h^+) e o substrato.
- II. oxidação indireta através do radical $HO\bullet$ que é gerado pela lacuna na superfície do semicondutor.
- III. oxidação envolvendo tanto o radical $HO\bullet$ quanto a lacuna fotogerada (h^+).
- IV. oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio.

São várias as possibilidades para a reação entre o substrato e os radicais $HO\bullet$ na superfície do semicondutor. O radical $HO\bullet$ pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; pode difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o adsorvato ou molécula em solução; e pode, ainda, liberar-se da superfície do semicondutor e

migrar para a solução como radical livre. Porém, a maioria dos estudos sobre fotocatalise heterogênea indicam o ataque do radical HO• sobre o substrato como mecanismo principal (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea como fenóis, clorofenóis, pesticidas e corantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Vários trabalhos relatam a eficiência na degradação e até mineralização de corantes tóxicos por meio da fotocatalise heterogênea (GUPTA et al., 2011; LI et al., 2015; MOHTOR et al., 2018; NGUYEN; FU; JUANG, 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017). Alguns trabalhos mostram a degradação do corante Tartrazina por meio da fotocatalise heterogênea, obtendo até 99% de eficiência (AOUDJIT et al., 2018; MONTEIRO et al., 2018; CHEKIR et al., 2017; GUPTA et al., 2011). Os estudos envolvendo o processo de fotocatalise atualmente têm sido interessantes, principalmente a busca de semicondutores mais eficientes e, este método vem se mostrando promissor para a degradação de compostos recalcitrantes.

2.4.1.1. *Semicondutores*

Na literatura são encontrados inúmeros trabalhos envolvendo diversos materiais semicondutores, como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SiO₂, para a degradação de diversos compostos orgânicos. Entretanto, o dióxido de titânio, TiO₂, é o fotocatalisador mais estudado (ABDELRAHMAN et al., 2019; AL-MAMUN et al., 2019; KOSERA, 2017; LIMA et al., 2014; MANDAL et al., 2019; TURKTEN; CINAR, 2017).

A energia necessária para a ativação do TiO₂ é de 3,0 a 3,2 eV, correspondendo a região do UV de comprimento de onda inferior a 387 nm, esta faixa corresponde a apenas 3% do espectro solar. Isso representa uma desvantagem do TiO₂ pois este é ativo na região do UV limitando a utilização da radiação visível. Outra desvantagem do TiO₂ é a alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna, o que faz com que este esteja menos tempo disponível para as reações de oxirredução necessárias no processo fotocatalítico. Para superar tais dificuldades, estudos apontam para a utilização de agente oxidantes auxiliares, incorporação de metais ao TiO₂ e a imobilização deste, fazendo com que a atividade do TiO₂ seja melhorada (MISHRA et al., 2018).

Nesta perspectiva, o interesse em outros materiais semicondutores como potenciais fotocatalisadores vem crescendo. O estudo e o desenvolvimento de materiais semicondutores mais eficientes para a aplicação fotocatalítica vêm tomando grandes proporções devido ao grande interesse na degradação efetiva de compostos orgânicos perigosos, a fim de minimizar

seus efeitos adversos ao ambiente e à saúde humana. Sendo assim, a síntese de semicondutores, visando tal aplicação, através de métodos simples, rápidos e de baixo custo é de grande interesse (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

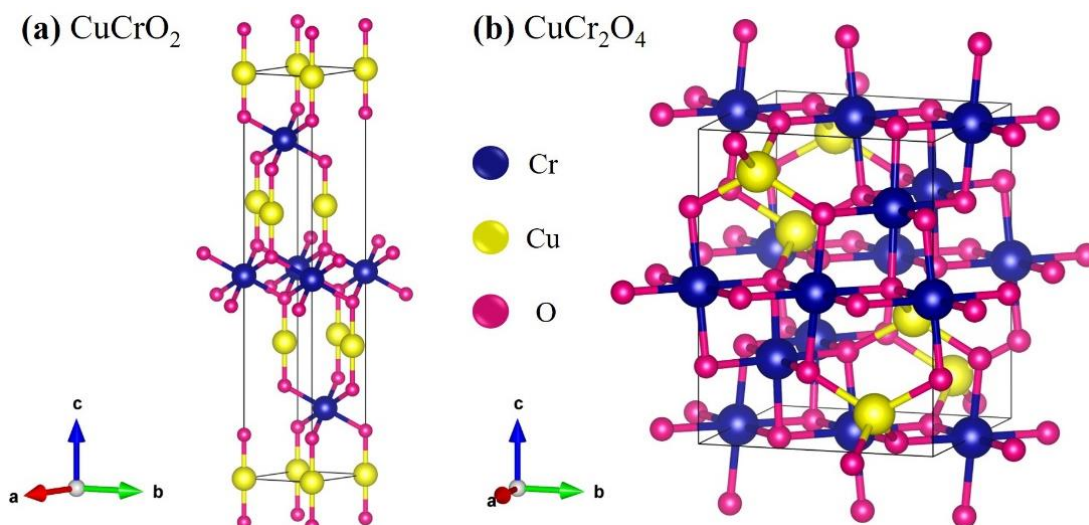
2.4.1.2. *Semicondutores Cu-Cr-O*

Atualmente, a síntese e aplicações dos materiais cerâmicos compostos por $\text{Cu}^{\text{I, II}}$ e Cr^{III} , como o CuCrO_2 e o CuCr_2O_4 , vêm sendo estudadas. Os resultados apresentados os mostram como semicondutores cerâmicos promissores em várias aplicações industriais e tecnológicas. Dentre elas estão o desenvolvimento de células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, eletrodos e sensores. Os compósitos Cu-Cr-O são reconhecidos há muito tempo como materiais funcionais de ampla aplicação como catalisadores heterogêneos para hidrogenação, desidrogenação, alquilação, oxidação de CO e hidrocarbonetos, produção catalítica de H_2 , remoção de metais tóxicos e de NO_2^- e NO_3^- . Despertando o interesse em seu uso como fotocatalisadores na degradação de contaminantes orgânicos (ACHARYYA et al., 2015; LIU et al., 2013b; MOBINI; MESHKANI; REZAEI, 2017; RANGEL et al., 2018; YUAN; LIU; LI, 2014; ZHANG et al., 2013).

O CuCrO_2 pertence a um grupo de óxidos ternários com fórmula ABO_2 , com estrutura cristalina do tipo delafossite, mostrado na Figura 3 (a). A estrutura cristalina das delafossites consistem em cátions monovalentes (Cu, Ag, Pd ou Pt) coordenados linearmente por dois oxigênios, enquanto os cátions trivalentes estão localizados em sítios octaédricos distorcidos que compartilham oxigênios ligados ao cátion monovalente. Além disso, o sistema cristalino mais comum para a delafossite é o romboédrico. O semicondutor CuCrO_2 pode ser ativado com energia de bandgap estimada entre 2,8 a 3,1 eV, podendo obter valores menores em comparação com o TiO_2 , o que mostra seu potencial como fotocatalisador (MARQUARDT; ASHMORE; CANN, 2006; MONTEIRO; JURELO; SIQUEIRA, 2017).

O CuCr_2O_4 pertence à família das cromitas, com fórmula química geral AB_2O_4 , com estruturas do tipo espinélio, mostrada na Figura 3 (b). Os espinélios apresentam quatro átomos de oxigênio associados ao cátion trivalente e a um outro metal de transição divalente, como Cu, Fe, Mn, Ni, Zn. Na estrutura de espinélio o Cu e Cr formam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, com oxigênios compartilhados, comumente formando um sistema de cristal tetragonal (RANGEL et al., 2018). O CuCr_2O_4 apresenta uma faixa de energia de bandgap estimada entre 1,1 a 1,5 eV, o que sugere a possibilidade de ativação com radiação visível e solar, uma vantagem em relação ao TiO_2 (LIU, 2013b; MOBINI, 2017; YUAN, 2014).

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da (a) delafossite CuCrO_2 e do (b) espinélio CuCr_2O_4 .



Fonte: imagens geradas pelo software VESTA, adaptadas dos arquivos 402290.cif e 59266.cif disponíveis na base de dados de estruturas cristalinas ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.

Alguns estudos realizados confirmaram a eficiência na síntese e aplicação destes materiais na degradação de corantes como o azul de metileno e alaranjado de metila (YUAN et al., 2014; MAGESHWARI et al., 2015; PAUL et al., 2015; PEYMANFAR et al., 2018; AHMAD et al., 2017; XIONG et al., 2015).

2.4.1.3. Métodos de síntese de semicondutores cerâmicos

Os métodos de síntese de materiais cerâmicos mais empregados são a reação do estado sólido convencional, processo sol-gel, precursores poliméricos (Pechini), co-precipitação, hidrotermal e autocombustão. Dentre eles, a reação de autocombustão recebe destaque, pois garante a formação de pós cerâmicos com alta homogeneidade química, alta pureza, com possibilidade de controle do tamanho e morfologia das partículas. Além disso, é um método experimentalmente simples, rápido, sem múltiplas etapas e sem maiores danos ambientais (YEH, 2016).

O processo de autocombustão está baseado em conceitos termoquímicos da química de propelentes e explosivos, promovendo uma reação de redução-oxidação, composta pelos íons metálicos de interesse e um combustível orgânico como redutor, geralmente a ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Os nitratos metálicos são mais utilizados devido a sua alta solubilidade em água e as baixas temperaturas necessárias para fundi-los, o que garante excelente homogeneização (YEH, 2016).

O mecanismo das reações de autocombustão foi resumido por MANOHARAN e PATIL (1992) da seguinte maneira:

- I. Fusão dos nitratos e da ureia e eliminação das águas de hidratação.

- II. Decomposição da ureia em biureto e amônia, do biureto em ácido cianúrico $(\text{HNCO})_3$ e dos nitratos formando óxidos de nitrogênio.
- III. Ignição dos produtos de decomposição da ureia e nitratos, formando uma chama com temperatura aproximada de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, garantindo energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxonitroso dos íons metálicos.

Na literatura são encontrados trabalhos que utilizaram a rota de autocombustão para preparar os materiais cerâmicos CuCrO_2 e CuCr_2O_4 , utilizando ureia ou glicina como combustível, onde relatam as vantagens deste método de síntese em comparação aos demais, como simplicidade e rapidez. Além disso, os autores confirmam a eficiência na obtenção dos materiais com elevada pureza e homogeneidade comprovadas por meio das mais variáveis técnicas de caracterização (MONTEIRO; JURELO; SIQUEIRA, 2017; RANGEL et al., 2018; WU; CHIU; HAN, 2018).

2.4.2. Fatores que influenciam a fotocatalise heterogênea

Os processos de fotocatalise heterogênea são influenciados por diversos fatores, tais como a quantidade do fotocatalisador, intensidade e tipo de luz utilizada, tempo de irradiação, concentração do substrato a ser degradado, pH do meio, temperatura e presença de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (KARIMI; ZOHOORI; YAZDANSHENAS, 2014).

O pH, em especial, exerce uma importante função nos processos de fotocatalise, afetando as propriedades superficiais do fotocatalisador, incluindo cargas das partículas, tamanho dos agregados e as posições das bandas de valência e de condução; e afetar também as propriedades dos substratos a serem degradados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A quantidade de $\text{HO}\cdot$ produzidos pela radiação UV também é afetada pelo pH, como resultado, a taxa de descoloração dos corantes é altamente dependente do pH da solução (KAUR; SINGH, 2007).

A adsorção também é um fator determinante nos processos fotocatalíticos, tendo em vista a necessidade de que as substâncias a serem degradadas estejam adsorvidas à superfície do fotocatalisador. Assim, a taxa de degradação também é influenciada pela quantidade de fotocatalisador presente no meio e à sua área superficial. De modo geral, a degradação aumenta com o aumento da quantidade de fotocatalisador disponível, pois isso faz com que a área de contato entre o fotocatalisador e as substâncias a serem degradadas seja superior. O aumento da quantidade de fotocatalisador também faz com que exista um número maior de sítios ativos na superfície dele, acarretando a produção de mais radicais $\text{HO}\cdot$ que podem participar do processo de degradação. Porém, se o semicondutor é usado na forma de pó, a solução torna-se

turva bloqueando a radiação necessária para que a reação aconteça e por conseguinte, a eficiência do processo de degradação é diminuída (LIMA et al., 2014; RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011).

Outro fator importante que influencia diretamente a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea é a separação dos portadores de cargas do semicondutor, ou seja, a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna foto gerados. Como já mencionado, para a ativação do semicondutor é necessária a absorção de energia maior ou igual a energia de bandgap, promovendo a excitação do elétron da BV para a BC e formando os pares elétron-lacuna e os radicais com poder de oxidação. Quando o elétron da BC volta para a BV acontece a recombinação e consequente inativação do semicondutor. Sendo assim, quanto menor a taxa de recombinação, melhor a fotoatividade do semicondutor. A separação de cargas pode ser melhorada com a formação de compósitos de dois ou mais semicondutores misturados ou por meio da imobilização dos semicondutores em matrizes que tenham essa capacidade (ABROSHAN; FARHADI; ZABARDASTI, 2018; CHACHVALVUTIKUL et al., 2019; LI et al., 2014).

2.5. ALTERNATIVA PARA IMOBILIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES

A utilização de materiais em forma de pó na fotocatalise heterogênea apresenta algumas desvantagens que dificultam sua aplicação prática. As principais dificuldades seriam a necessidade de recuperação do semicondutor ao final do processo por meio de filtrações e centrifugações e a dificuldade de penetração da radiação através da solução devido a formação de uma suspensão de semicondutor que em sua maioria são utilizados em forma de pós muito finos, tornando o processo de fotocatalise menos eficiente (SRAW et al., 2018; SZCZEPANIK, 2017).

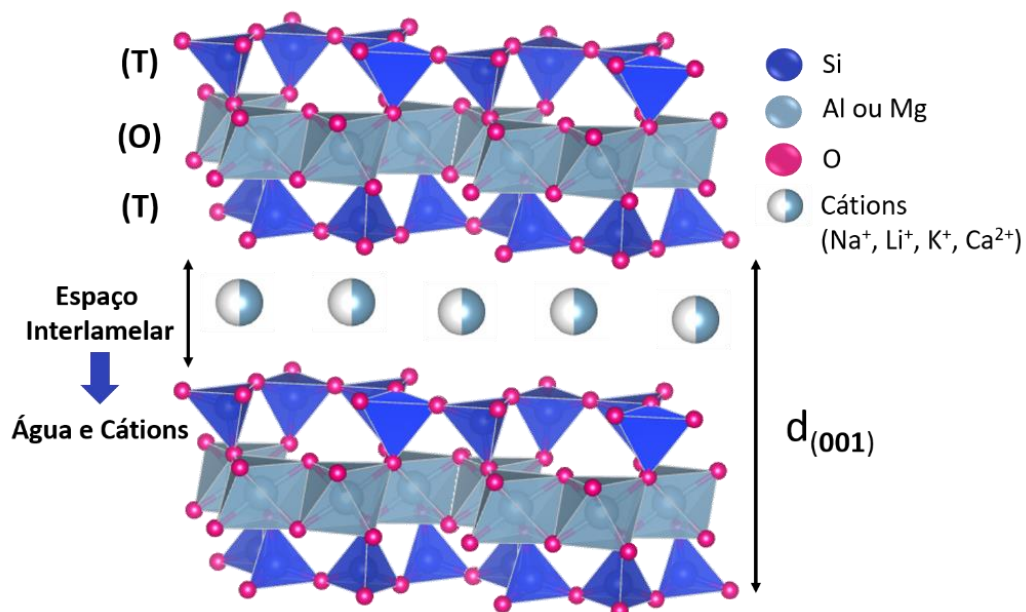
Para solucionar os problemas citados anteriormente e viabilizar a aplicação da fotocatalise heterogênea, muitos estudos mostram a imobilização dos semicondutores em suportes estáveis como carbono ativado (ASILTÜRK; ŞENER, 2012), aços inoxidáveis (CHEN; DIONYSIOU, 2006), biopolímeros (KOSERA, 2017; ZHANG et al., 2014), sílicas (YAHIA CHERIF et al., 2014) e argilas (KAUR, 2018; MISHRA, 2018b), utilizando-os em forma de esferas ou pastilhas. A maioria dos estudos presentes na literatura realizou a imobilização do TiO_2 em tais matrizes.

2.5.1. Argilas

As argilas são materiais terrosos, de baixa granulometria, essencialmente constituídos por partículas cristalinas micrométricas, conhecidas como argilominerais, que atribuem às argilas as suas principais características. Devido ao tamanho micrométrico das partículas e estruturas cristalinas únicas dos materiais argilosos, eles apresentam propriedades especiais, como capacidade de troca catiônica, habilidades catalíticas e capacidade de inchamento. O que as torna interessantes para diversas aplicações industriais e tecnológicas (COELHO; SANTOS, 2007).

Os argilominerais são silicatos hidroxilados hidratados de alumínio e/ou magnésio. Os argilominerais são constituídos por partículas de tamanho médio inferior a $2\ \mu\text{m}$ e de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa. Os mais significativos são organizados em lamelas, chamados filossilicatos, com morfologia plana. Os argilominerais lamelares são subdivididos em vários grupos, entre eles os que se referem ao tipo de empacotamento da estrutura cristalina (1:1 ou 2:1), sendo os mais comuns os de camada 2:1 (BRITO et al., 2018; COELHO, 2007). A figura 4 mostra a estrutura cristalina característica das argilas do grupo esmectita dioctaédricas com camadas 2:1, como a argila bentonita.

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina das argilas 2:1 pertencentes ao grupo esmectita.



Fonte: imagem gerada pelo software VESTA, adaptada do arquivo 9002779.cif disponível na base de dados de estruturas cristalinas ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.

Os argilominerais de camada 2:1 mais conhecidos pertencem ao grupo da esmectita, que são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas (T) e uma folha central octaédrica de alumínio (O) unidas entre si por átomos de oxigênio. As esmectitas normalmente são

diferenciadas de acordo com a natureza dos cátions que ocupam a camada octaédrica. O membro mais importante pertencente ao grupo das esmectitas dioctaédricas é a montmorilonita. A argila bentonita, utilizada neste estudo, é constituída por montmorilonita, em concentrações de até 95% em sua composição (ZHU et al., 2015).

A composição química teórica da unidade estrutural das argilas 2:1 pode ser expressa como: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Os minerais naturais pertencentes a este grupo diferem da composição teórica devido às substituições isomórficas e aos cátions trocáveis. Entende-se por substituições isomórficas as substituições dos cátions nas folhas tetraédricas (T) e nas folhas octaédricas (O), o Si^{4+} tetraédrico por Al^{3+} e o Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} , respectivamente. Entre as camadas há a região interlamelar na qual residem cátions trocáveis em geral hidratados como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , com a função de compensar as cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem no retículo (FONSECA et al., 2016).

Outra característica importante de tais argilas se refere a posição do pico de difração do plano (001), ele está relacionado com a distância basal $d_{(001)}$ das lamelas e é utilizado para identificar argilas esmectitas. Esse pico sofre deslocamentos de posição e mudanças na intensidade, quando incorpora ou intercala matéria orgânica, sais e outros materiais, sendo assim, um parâmetro importante a ser considerado (ANAISSI; MARIANI; VILLALBA, 2013).

2.5.2. Imobilização dos semicondutores em argila

Os argilominerais representam uma importante alternativa para aplicações ambientais, sendo amplamente utilizados na adsorção de metais tóxicos e outros contaminantes (ZHU et al., 2016). Tais materiais possuem características importantes relacionadas à sua composição, estrutura cristalina e propriedades que podem ser usufruídas para este fim.

Recentemente, muita atenção tem sido dada aos minerais de argila utilizando-os como liga e suporte de fotocatalisadores, sendo encontrados trabalhos na literatura principalmente sobre o TiO_2 imobilizado em argila. Os estudos relatam que, além da argila ser um material de fácil acesso e baixo custo, possui a capacidade de aprimorar a atividade fotocatalítica dos semicondutores. Propriedades como sua alta área superficial, boa capacidade de adsorção, alta porosidade e capacidade de aprisionar elétrons, devido a presença de cátions permeáveis, e lacunas, por interação eletrostática devido a sua carga negativa permanente, diminuindo a taxa de recombinação dos semicondutores (KAUR et al., 2018; MISHRA et al., 2018; SRAW et al., 2018; SZCZEPANIK, 2017).

Sendo assim, as principais vantagens da imobilização são: a facilidade de recuperar o semicondutor no final do processo, permitindo o manuseio do semicondutor mais facilmente,

permite a sua reutilização e pode causar um efeito sinérgico que modificam as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho no processo de fotocatalise.

Dentre os métodos de imobilização, o método de impregnação, utilizado neste trabalho para incorporar os semicondutores em argila, é o mais usado por sua simplicidade. Este método envolve três etapas: o contato do suporte com uma solução por certo período de tempo, para completa homogeneização; a secagem do sistema para a remoção do solvente e por fim, a ativação do catalisador através da calcinação, depositando o semicondutor em toda a superfície do suporte, no caso a argila (CHING; LEUNG; LEUNG, 2004).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e estudar as propriedades fotocatalíticas dos semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 individuais e de seus compósitos formados com argila bentonita por meio da degradação do azocorante Tartrazina via fotocatalise heterogênea.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 por meio da via química de autocombustão;
- Preparar compósitos com semicondutores por meio de sua imobilização em argila bentonita pelo método de impregnação úmida;
- Caracterizar os semicondutores individuais e os compósitos com argila por meio das técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) e Análise de Potencial Zeta.
- Estudar a atividade fotocatalítica dos semicondutores individuais e dos compósitos com argila bentonita por meio de ensaios de degradação do azocorante Tartrazina;
- Otimizar as condições de degradação do Tartrazina por meio de Planejamento de Experimentos;
- Propor um mecanismo de fotoatividade dos compósitos com argila bentonita.

4. MATERIAL E MÉTODOS

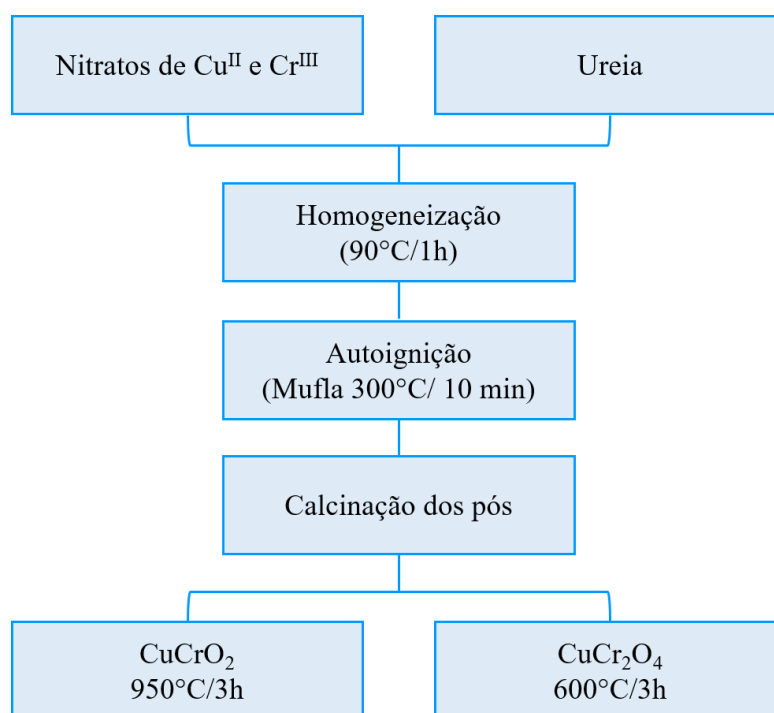
4.1. REAGENTES

Nitrato de Cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%); Nitrato de Cromo III ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%); Ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Dinâmica, 99%); Argila bentonita sódica natural de origem argentina (Vulgel CN 45), fornecida pela empresa Aliança Latina Indústria e Comércio LTDA; corante Tartrazina foi obtido comercialmente em Ponta Grossa – Paraná – Brasil; Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Vetec, 99%); Hidróxido de sódio (NaOH , Neon, 97%); Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Dinâmica, 99%); Álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Reatec, 99,5%); ácido etilenodiaminotetraacético – EDTA – sal dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%).

4.2. SÍNTESE DOS SEMICONDUTORES

A síntese dos semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 se deu a partir da via de autocombustão, para qual utilizou-se metodologia adaptada de MONTEIRO; JURELO; SIQUEIRA, (2017); RANGEL et al (2018) e WU; CHIU; HAN, (2018). A Figura 5 mostra um fluxograma resumindo o processo de síntese dos semicondutores que é descrito em seguida.

Figura 5 - Fluxograma do processo de síntese dos semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 pela rota de autocombustão.



Fonte: A autora

Para a síntese do CuCrO_2 foram utilizados 10 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10 mmol de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 20 mmol de ureia. Para a síntese do CuCr_2O_4 utilizaram-se 10 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 20 mmol de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 30 mmol de ureia. Na sequência, cada mistura de nitratos foi diluída em 50 mL de água ultrapura e a solução permaneceu sob agitação magnética durante 1 hora a uma temperatura de 90°C , para homogeneização. Após esta etapa, elevou-se a temperatura a 100°C até a formação de um gel.

Em seguida, transferiu-se o gel para um forno mufla pré-aquecido a 300°C , onde permaneceu até completado o processo de autoignição que levou a formação do respectivo pó (5 a 10 min, até cessar a liberação dos gases). Para a formação de uma fase pura dos semicondutores os pós cerâmicos obtidos foram macerados em almofariz de ágata e calcinados durante 3 horas a 950°C e 600°C , para os semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 , respectivamente.

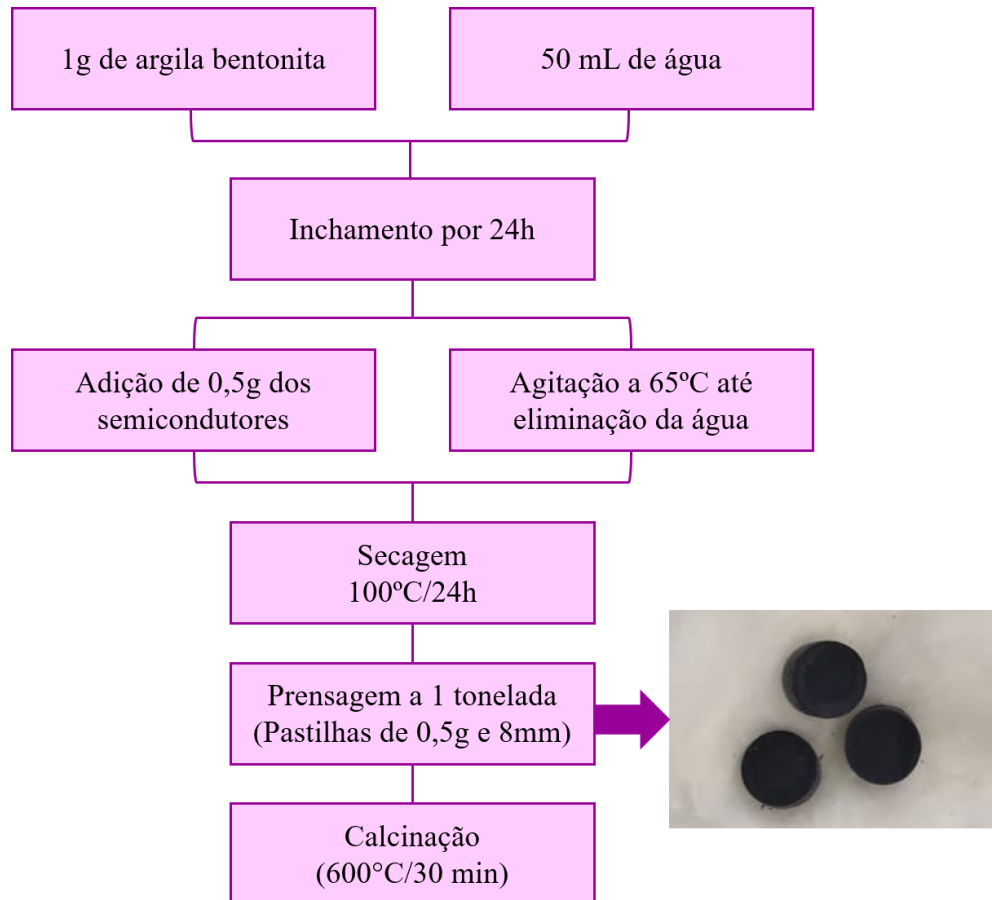
4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS COM ARGILA

O procedimento para obtenção dos compósitos formados com argila bentonita foi adaptado da metodologia utilizada por (LACERDA, 2020). O processo de imobilização dos semicondutores na argila bentonita consistiu em fazê-la atuar como um suporte, tendo em vista potenciais aplicações de materiais suportados em argila na fotocatalise heterogênea.

Inicialmente, adicionou-se 1 g da argila em 50 mL de água que permaneceu em processo de inchamento durante 24 horas. Após o inchamento, foram adicionadas 0,5 gramas de CuCrO_2 a uma dispersão aquosa de argila e 0,5 gramas de CuCr_2O_4 a outra dispersão aquosa de argila, para formação de seus respectivos compósitos.

Em seguida, as dispersões de cada semicondutor em argila, foram mantidas em agitação por 60 minutos sob aquecimento a 65°C . E seguida, as amostras foram secas em estufa a 100°C por 24 horas. Neste procedimento foram obtidos 1,5 g de cada compósito. Após a secagem, as amostras foram maceradas e prensadas a 1 tonelada, formando 3 pastilhas com massa de 0,5 g e cerca de 8 mm de diâmetro de cada compósito que, em seguida, foram levadas ao forno mufla a uma temperatura de 600°C durante 30 minutos, utilizaram-se as mesmas condições para ambos os compósitos preparados ($\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$) que então foram caracterizados. A figura 6 mostra o fluxograma resumindo a preparação das pastilhas dos compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.

Figura 6 - Fluxograma da preparação dos compósitos com argila bentonita.



Fonte: A autora

4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS SEMICONDUTORES E SEUS COMPÓSITOS COM ARGILA

As caracterizações foram realizadas tanto para os semicondutores sintetizados pelo método de autocombustão, CuCrO_2 e CuCr_2O_4 , quanto para os compósitos formados com argila bentonita, $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Além disso, foi realizada a caracterização da argila bentonita natural para fins de comparação.

4.4.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos por meio de um difratômetro Rigaku modelo Ultimate IV, alocado nas dependências do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU/PROPEP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As condições experimentais para a realização da análise foram: radiação $\text{Cu K}\alpha$ operando a 40 kV e 30 mA, varredura contínua, passo de $0,02^\circ$, velocidade de 1° por minuto e ângulo de varredura de 3° a 110° .

4.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram realizadas no C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo IR Prestige 21 na faixa de 400-4000 cm^{-1} , número de scans igual a 64 e com resolução 4 cm^{-1} .

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de alta resolução (MEV-FEG) modelo Mira 3 da Tescan, nas dependências do C-LABMU/PROPESP na Universidade Estadual de Ponta Grossa. As imagens obtidas tiveram ampliações de 5×10^3 , 10×10^3 e 50×10^3 vezes, com energia do feixe igual a 15 kV. As amostras foram metalizadas com uma liga de Au/Pb. O microscópio vem com sistema de microanálise através de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) por meio da qual foi possível realizar uma análise qualitativa acerca da composição química e mapeamento químico dos componentes das amostras.

4.4.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras para a análise de FRX foram preparadas na forma de pastilha de 30 mm sem a utilização de ligante. As medidas foram obtidas por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial da Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh e potência de 3 kW. A análise foi realizada nas dependências do C-LABMU/PROPESP na Universidade Estadual de Ponta Grossa

4.4.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) e Cálculos de Bandgap

Os espectros de UV-vis das amostras foram obtidos através de um espectrofotômetro Cary 50 da Varian, alocado nas dependências do C-LABMU/PROPESP na Universidade Estadual de Ponta Grossa. A Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) foi realizada no mesmo espectrômetro utilizando um acessório de fibra óptica que possibilita a análise de sólidos. Como padrão para as análises de absorbância e reflectância dos materiais foi utilizado

BaSO₄ de grau analítico. Por meio dos resultados obtidos por reflectância difusa foi possível realizar os cálculos de energia de bandgap das amostras por meio do método de Tauc Plot utilizando a equação (10):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (10)$$

onde α é o coeficiente de absorção, $(h\nu)$ é a energia (em unidades eV), A é a constante (independente de energia de fótons), E_g é a energia de bandgap e $1/2$ é uma constante relacionada transições eletrônicas diretas associadas ao processo.

4.4.6. Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As análises de fotoluminescência das amostras em forma de pó compactado foram realizadas por meio de uma fonte emissora laser do tipo He – Cd da Kimmel com potência de 180 mW e com fonte de emissão no comprimento de onda de 325 nm. As amostras foram expostas à fonte de emissão laser e a captação dos dados foi realizada por meio de uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro portátil Ocean Optics, modelo USB4000. A coleta de dados se deu pela utilização do software OceanView Spectroscopy Software versão 1.6.7. As análises de fotoluminescência foram realizadas nas dependências do Laboratório Multiusuário de Propriedades Termo-ópticas (LAPTO) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa.

4.4.7. Análise de Adsorção-dessorção de N₂

As isotermas foram obtidas a partir de análise de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K utilizando o equipamento Quantachrome Instruments – Novatouch TM. Através dessa análise foi possível a determinação da área de superfície pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Langmuir, de distribuição do tamanho de poros e volume de poros. As análises foram feitas pelo C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.4.8. Análise de Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero

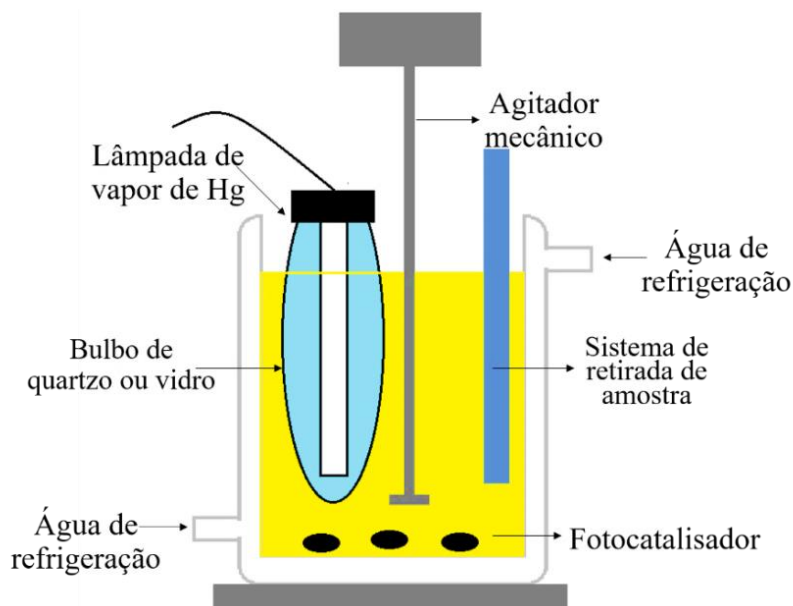
A análise de Potencial Zeta foi realizada para determinar as cargas superficiais adquiridas pelos semicondutores frente às variações de pH do meio e para determinar o pH do ponto isoelétrico. Foram preparadas onze suspensões de 0,1 g dos materiais em 10 mL de água ultrapura. O pH foi ajustado de 2 a 12. A análise foi realizada utilizando o equipamento Zetasizer Nano Zs90 da Malvern alocado nas dependências do C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Para a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) foi realizada a dispersão de 0,1 g de cada amostra (argila bentonita e os compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$) em diferentes valores iniciais de pH que variaram de 2 a 12. O ajuste do pH das dispersões foi feito com soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH ou HCl. As dispersões permaneceram em repouso por 24h. Após o repouso o pH final das dispersões foi medido usando um pHmetro convencional. Os experimentos foram realizados em triplicata. O PCZ foi determinado pela variação do pH (pH final – pH inicial). A metodologia dos onze pontos foi adaptada de ALCANTARA-COBOS (2019).

4.5. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO TARTRAZINA

Os ensaios de fotólise e fotocatalise do azocorante Tartrazina foram realizados em um reator fotoquímico de bancada com 250 mL de capacidade equipado com sistema de refrigeração para manter a temperatura de aproximadamente 25°C e agitação, conforme mostrado no esquema apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Representação do reator fotoquímico de bancada utilizado nos ensaios de fotólise e fotocatalise.



Fonte: A autora

A radiação foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) de baixa pressão e faixa de emissão de 200 a 600 nm. Para os testes fotocatalíticos utilizaram-se bulbo de quartzo e vidro possibilitando ensaios com radiação UV e visível, respectivamente. Os ensaios de fotólise e fotocatalise foram realizados em tempos determinados, para isto foram utilizados 200 mL de solução do corante Tartrazina com concentração igual a 50 mg L^{-1}

(escolhida baseada em trabalho já desenvolvido) em valores ajustados de pH. Para os testes de fotocatalise, massas variadas de cada semiconductor e compósito foram usadas. Os testes foram feitos com os semicondutores livres na forma de pó e os materiais imobilizados na argila em forma de pastilhas. Os ensaios de adsorção dos materiais foram realizados de maneira similar, porém a solução foi mantida no escuro.

Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e centrifugadas por 10 minutos a 8000 rpm, a fim de separar o semiconductor, quando este presente em pó. Em seguida, as alíquotas foram sujeitas a monitoramento espectroscópico da degradação do corante utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50 do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As bandas de absorção monitoradas foram referentes aos grupos cromóforos e agrupamentos aromáticos presentes nas moléculas do corante, em comprimentos de onda máximos de aproximadamente 430 e 260 nm, respectivamente.

A atividade fotocatalítica dos materiais na degradação do corante Tartrazina, foi calculada pela absorbância medida no comprimento de onda máximo de aproximadamente 430 nm, utilizando a equação (11):

$$\% \text{ Remoção do Tartrazina} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (11)$$

Onde, A_0 é a absorbância inicial no tempo zero e A é a absorbância do corante nos tempos estabelecidos, nos comprimentos de onda máximos de cada banda de absorção.

4.5.1. Planejamento de Experimentos

Para avaliar a influência das variáveis no sistema e assim encontrar a condição que possibilita uma melhor eficiência na degradação da Tartrazina, foi realizado um planejamento de experimento do tipo Doehlert com triplicata do ponto central. Foram estudados dois fatores que contribuem para o processo fotocatalítico, pH da solução a ser degradada e a quantidade do fotocatalisador. Utilizando matrizes experimentais diferentes para cada material devido a suas propriedades distintas. A análise estatística foi realizada com auxílio do Software Statistica 13.0.

4.5.2. Estudos Cinéticos das Reações de Degradação

Os estudos cinéticos das reações de degradação do Tartrazina por meio dos processos de fotólise e fotocatalise foram realizados inicialmente por meio do modelo de Langmuir –

Hinshelwood. Utilizando este modelo, a ordem das reações foi estimada conforme os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem.

Neste modelo a relação entre a absorvância e o tempo dá informações importantes sobre a ordem e a velocidade da reação. Se A em função de t for linear a reação segue o modelo de ordem zero; para uma reação de primeira ordem a relação de $\ln A$ em função de t deve ser linear; para uma reação seguir o modelo de pseudo-primeira ordem a relação entre $\ln [A/A_0]$ em função de t deve ser linear; e para uma reação de segunda ordem a relação $1/A$ em função de t deve ser linear. Onde A é a absorvância em cada tempo determinado, t é o tempo e A_0 é a absorvância inicial da solução do corante. A representação gráfica para cada ordem dá uma reta com inclinação igual a constante de velocidade ($k = \text{min}^{-1}$), a reta com maior coeficiente de correlação (R^2) descreve a ordem da reação de degradação do corante em estudo. A Tabela 1 descreve a relação entre a absorvância e o tempo para cada modelo segundo Langmuir:

Tabela 1 - Resumo da cinética de reação de zero, primeira, pseudo-primeira e segunda ordem conforme a relação entre absorvância e o tempo.

Modelo	Relação Absorvância-tempo
Ordem Zero	$A = A_0 - kt$
Primeira Ordem	$\ln A = \ln A_0 - kt$
Pseudo-primeira Ordem	$\ln [A/A_0] = kt$
Segunda Ordem	$1/A = 1/A_0 + kt$

A partir dos resultados de absorvância no comprimento de onda máximo de 430 nm, foi aplicado um segundo modelo não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por CHAN e CHU (2003) para estudar a cinética das reações de degradação, o qual está representado na Equação 12.

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1 - t}{(\rho + \sigma t)} \quad (12)$$

Onde A é a absorvância após um tempo reacional t (min) e A_0 é a absorvância inicial do corante. Os parâmetros cinéticos ρ e σ representam a cinética reacional (min) e a capacidade oxidativa do sistema (adimensional), respectivamente.

A Equação 12 pode ser linearizada, o que permite obter os valores de ρ e σ a partir da construção de um gráfico $t/(1 - A/A_0)$ versus t . Ao aplicar-se uma regressão linear, têm-se os valores de ρ e σ correspondentes aos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Neste modelo cinético, quanto maior for a razão $1/\rho$ (na condição de $t = 0$), mais rápida será a razão de decréscimo do composto estudado. Quando t é longo e tende ao infinito o valor da constante $1/\sigma$ nos mostra a fração máxima teórica de remoção, a qual é equivalente à capacidade máxima de oxidação do processo ao final da reação.

4.5.3. Determinação de Fenóis Totais

A determinação dos fenóis totais se deu por meio de uma curva analítica na faixa linear de 0,4-50 mg L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,999, limite de detecção de 0,03799 mg L⁻¹ e quantificação de 0,3799 mg L⁻¹. Para isso foi usado uma solução estoque de 100 mg L⁻¹ de fenol a partir da qual foram feitas as diluições, solução tampão de carbonato de sódio e tartarato de sódio e reativo de Folin & Ciocalteu (Merk) seguindo o procedimento descrito por Standart Methods (APHA 5550B, 1995). As absorbâncias foram medidas espectrofotometricamente num comprimento de onda de 700 nm. Para a determinação de fenóis nas amostras degradadas foram realizadas ensaios por 120 minutos com cada compósito preparado seguindo as condições otimizadas por meio dos planejamentos experimentais realizados.

4.5.4. Determinação de Aminas Aromáticas

Tendo em vista que as aminas aromáticas podem ser um dos principais intermediários de degradação do azocorante Tartrazina, se torna importante a sua determinação. Isso foi realizado neste estudo conforme a literatura, onde foi utilizada como molécula padrão o ácido sulfanílico (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). O método espectroscópico utilizado foi baseado em (PIELESZ et al., 2002). A reação se baseia na diazotização da amina padrão com α -naftol. A curva analítica foi realizada na faixa linear de 1 a 10 mg L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,993, limite de detecção de 0,0981 mg L⁻¹ e quantificação de 0,981 mg L⁻¹. As absorbâncias foram medidas num comprimento de onda igual a 520 nm.

4.5.5. Estudo das Espécies Ativas no Meio Reacional

Para detectar as espécies ativas no processo de fotocatalise foram utilizados o ácido ascórbico (AAS; 5 mmol L⁻¹), álcool isopropílico (AIP; 5 mmol L⁻¹) e ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA; 5 mmol L⁻¹) para inibir a ação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), radical hidroxila ($HO\bullet$) e da lacuna (h^+), respectivamente. Os inibidores foram adicionados à solução de Tartrazina antes da degradação para avaliar a eficiência da degradação na presença de cada inibidor, determinando assim as espécies ativas no meio. O processo de fotocatalise foi

realizado nas condições otimizadas por meio dos planejamentos experimentais realizados com os compósitos CuCrO₂/argila e CuCr₂O₄/argila.

4.6. ENSAIOS DE TOXICIDADE DAS AMOSTRAS DEGRADADAS

Os ensaios de toxicidade foram realizados em parceria com o grupo de pesquisa em Toxicologia de Contaminantes Emergentes (GPTox) da Universidade Federal Tecnológica do Paraná – Campus Ecoville Curitiba/PR.

4.6.1. Ensaio de Fitotoxicidade para *Lactuca sativa*

Para a avaliação da fitotoxicidade das amostras foi realizado o ensaio de germinação e crescimento radicular de sementes do organismo *Lactuca sativa*, comumente conhecido como alface (SOBRERO; RONCO, 2008). Para isso as sementes de alface foram mantidas no escuro por 120 horas a 20 °C utilizando como controle água de osmose. Os ensaios foram realizados em placas de Petri utilizando como substrato Papel Filtro (Unifil, gramatura 80 g m⁻², diâmetro de 12,5 cm), cortado e ajustado ao tamanho das placas de Petri. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra. Em cada placa de Petri foram adicionadas 15 sementes de alface e 4 mL de amostra, após tempo determinado foi quantificado o número de sementes germinadas e medido o comprimento das raízes. Para a determinação do índice de germinação (IG) segundo (GARCIA et al., 2009) e do índice de crescimento relativo (ICR) segundo (YOUNG et al., 2012) foram utilizadas as equações 13 e 14, respectivamente.

$$IG\% = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \times 100 \quad (13)$$

$$ICR = \frac{\text{Média das raízes da amostra}}{\text{Média das raízes do controle}} \quad (14)$$

A análise estatística dos dados foi realizada a análise de variância (ANOVA) e teste de Dunnett com auxílio do software Bioestat 5.0.

4.6.2. Ensaio de Ecotoxicidade Aguda para *Daphnia magna*

Para o ensaio de ecotoxicidade aguda foi utilizado o organismo *Daphnia magna*, segundo as normas da ABNT NBR 12713:2016, cultivadas em meio nutritivo aquoso em câmara climática mantida a temperatura controlada de 20 °C e no escuro. Os ensaios foram realizados em triplicata e para cada réplica foram utilizados 10 indivíduos que estiveram em

contato com as amostras de Tartrazina sem passar pelo processo de degradação e após processo de degradação (30 indivíduos no total para cada amostra). Foram utilizadas as amostras originais e suas diluições de 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 e 1:64. Após o período de 48 horas de exposição, o número de indivíduos imóveis foi contada para o cálculo de imobilidade conforme a equação 15.

$$\% \text{ Imobilidade} = \frac{n^{\circ} \text{ organismos imóveis}}{n^{\circ} \text{ total de organismos (30)}} \times 100 \quad (15)$$

Os resultados de toxicidade das amostras foram expressos em Fator de Toxicidade (FT). O resultado do ensaio expresso em FT representa o menor fator de diluição (ou seja, na diluição em que há maior % de amostra) em que há imobilidade igual ou inferior a 10% do número total de organismos presentes nas 3 réplicas, neste caso 30 neonatos.

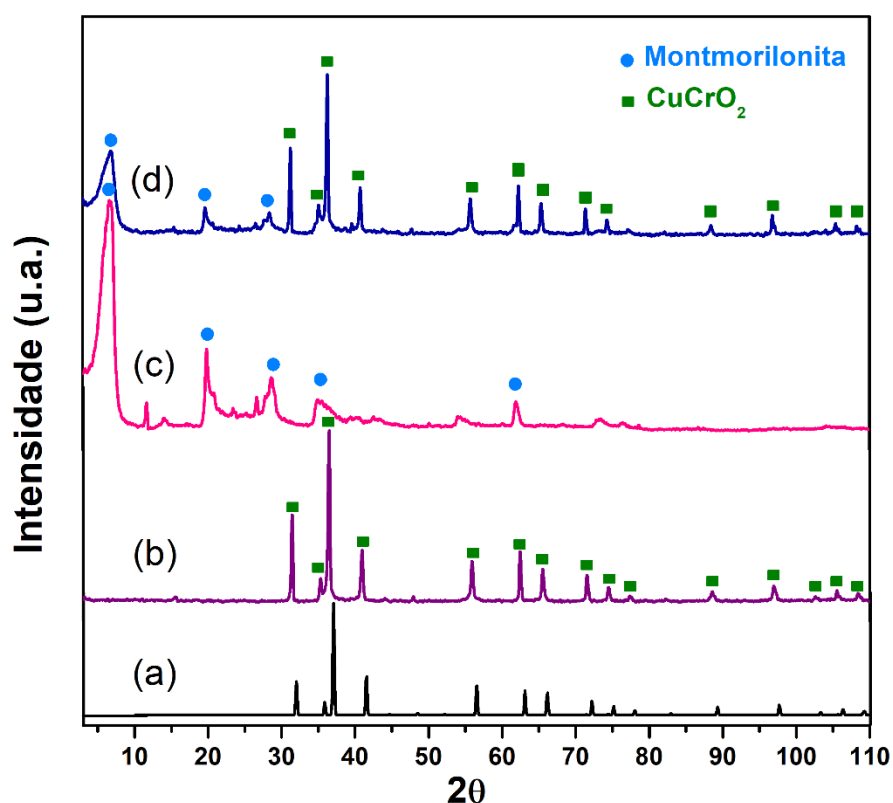
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO CuCrO_2 E SEU COMPÓSITO COM ARGILA

5.1.1. Difractometria de Raios X

O difratograma do semicondutor CuCrO_2 sintetizado é apresentado na Figura 8 (b). As reflexões nos valores de 2θ de $31,29^\circ$, $35,18^\circ$, $36,29^\circ$, $40,66^\circ$, $55,66^\circ$, $62,27^\circ$, $65,29^\circ$, $71,32^\circ$, $74,26^\circ$, $88,40^\circ$ e $96,74^\circ$ podem ser atribuídos aos planos (006), (101), (012), (104), (009), (018), (110), (0012), (116), (202) e (024), de acordo com o PDF número 89-539 do banco de dados de estruturas de cristalinas (Inorganic Crystal Structure Database - ICSD) mostrado na Figura 8 (a), indicando uma estrutura cristalina romboédrica para o CuCrO_2 (MONTEIRO, 2017; WU, 2018). Além disso, nenhum outro pico de impurezas ou fases secundárias é observado, indicando que esta amostra é composta apenas pela fase CuCrO_2 .

Figura 8 - Difratomogramas das amostras (a) padrão de referência para o CuCrO_2 PDF 89-539, (b) CuCrO_2 sintetizado, (c) argila e (d) compósito CuCrO_2 /argila.



O padrão de difração da amostra de argila bentonita é apresentado na Figura 8 (c). Os picos nos valores de 2θ de $6,74^\circ$, $19,81^\circ$ e $61,87^\circ$ podem ser atribuídos aos planos (001), (020) e (060) que caracterizam o argilomineral montmorilonita, principal constituinte da argila

bentonita. O pico em $2\theta = 6,74^\circ$ corresponde ao espaçamento basal $d_{(001)}$ característico de sua estrutura disposta em camadas. As outras reflexões apresentadas são referentes ao quartzo (SiO_2), FeOCl e impurezas de argila anortita (FERNÁNDEZ; RUIZ; CUEVAS, 2014; MISHRA et al., 2018a).

Como observado na Figura 8 (d), o padrão de difração do compósito CuCrO_2 /argila exibe picos de difração correspondentes às fases de argila bentonita e do semiconductor CuCrO_2 . Além disso, nenhum outro pico de impurezas pode ser observado indicando que esta amostra é composta de CuCrO_2 e argila bentonita. Observou-se que o pico correspondente ao espaçamento basal $d_{(001)}$ que na amostra de argila estava em $2\theta = 6,74^\circ$ é deslocado para $2\theta = 6,91^\circ$ após a formação do compósito CuCrO_2 /argila, o que indica uma diminuição do espaçamento basal $d_{(001)}$ de 1,326 nm para 1,293 nm (o cálculo do espaçamento basal foi realizado com auxílio do software X-powder). Essa diminuição deve-se à remoção de água do espaço interlamelar pela secagem e indica que houve a deposição de CuCrO_2 na superfície da argila (GAMOUDI; SRASRA, 2019; LI, 2014; MISHRA, 2018a).

5.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

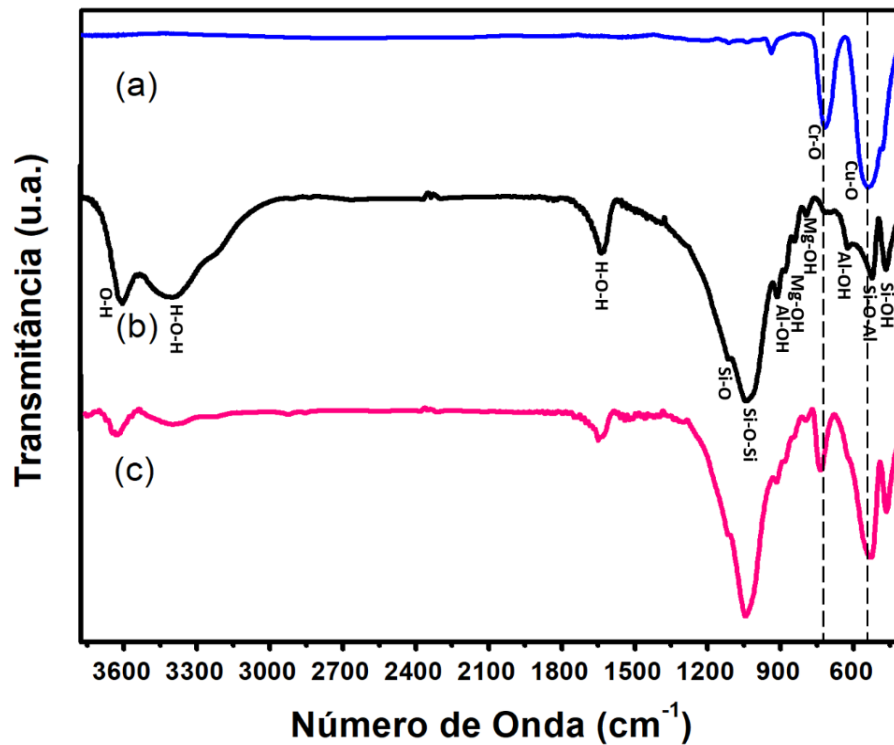
Os espectros FTIR das amostras de CuCrO_2 , argila e do compósito CuCrO_2 /argila são indicados na Figura 9. Para o CuCrO_2 , na Figura 9 (a), estão presentes uma banda fraca em $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ e duas bandas fortes em ~ 725 e $\sim 538 \text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento das ligações Cr-O e Cu-O, respectivamente (AHMAD, 2017; SAADI; BOUGUELIA; TRARI, 2006).

Para argila, Figura 9 (b), a banda forte em $\sim 1038 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações Si-O-Si. A banda em $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às vibrações de flexão das ligações Si-OH e a banda em $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída às ligações Si-O-Al, que caracteriza a presença do silício em sítios tetraédricos e do alumínio em sítios octaédricos. As bandas em ~ 845 e $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às vibrações de flexão das ligações Al-OH e Mg-OH que evidencia a presença de substituições isomórficas de Al por Mg nos sítios octaédricos. A banda em $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída às vibrações de flexão das ligações H-O-H da água presente no espaço interlamelar da argila e as bandas em 3441 e 3628 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações H-O-H da água e adsorvida na superfície argila (ANAISSI, 2013; MORITA; BARBOSA; KLOSS, 2015; SZOSTAK; BANACH, 2019).

No espectro FTIR do compósito CuCrO_2 /argila na Figura 9 (c) é observada uma banda forte em $\sim 1038 \text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração de estiramento das ligações Si-O-Si da argila. A banda em $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de estiramento dos grupos Cr-O do CuCrO_2 . O aumento

da intensidade da banda em $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído às vibrações de estiramento dos grupos Cu-O. A análise FTIR confirmou a formação do CuCrO_2 pela síntese de autocombustão e a incorporação do CuCrO_2 na superfície de argila formando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$, o que também foi evidenciado pelos resultados do DRX.

Figura 9 - Espectros de FTIR das amostras (a) CuCrO_2 , (b) argila e (c) compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$.

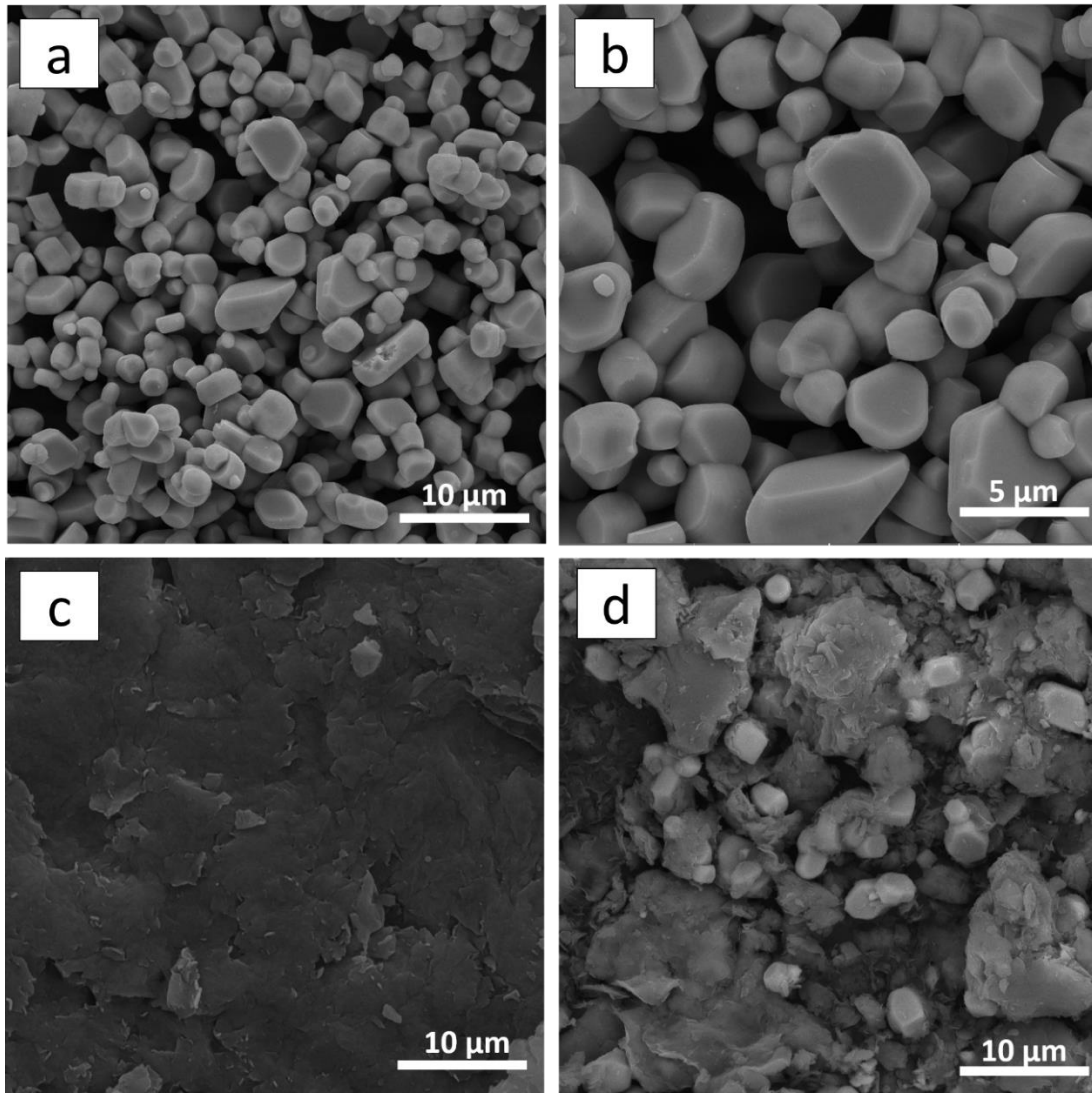


5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

As imagens MEV-FEG na Figura 10 mostram as morfologias das amostras de CuCrO_2 puro, argila bentonita e do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$. Como mostrado na Figura 10 (a) e (b) o CuCrO_2 sintetizado pelo método de autocombustão apresenta morfologia romboedral, esperada para uma estrutura de delafossite e típica para o CuCrO_2 , além disso, é possível perceber pouca uniformidade no tamanho dos grãos e certo grau de aglomeração. Os resultados estão de acordo com os descritos pela literatura (LIU et al., 2013a; YANG et al., 2015). Como mostrado na Figura 10 (c) a argila bentonita tem morfologia plana, o que é característico das argilas do tipo 2:1, filossilicatos lamelares. Resultados semelhantes a este são encontrados na literatura (COELHO, 2007; LACERDA, 2020). Como pode ser visto em Figura 10 (d) para o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$, partículas de CuCrO_2 estão dispersas sobre a superfície da argila bentonita, indicando a efetiva impregnação e formação do compósito. Os resultados de microscopia confirmam que a argila bentonita atuou como um suporte para o semiconductor e

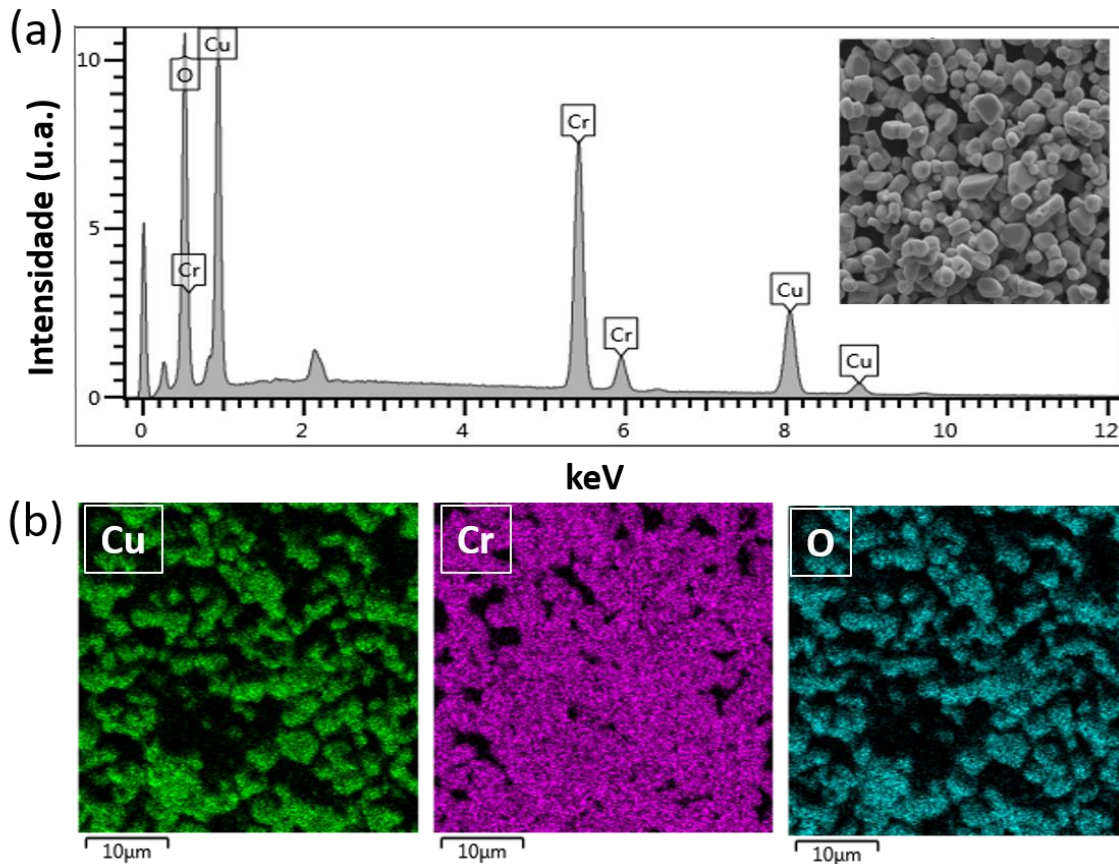
este permaneceu incorporado em superfície após o processo de impregnação, o que já havia sido evidenciado pelos resultados de DRX e FTIR.

Figura 10 - Imagens de MEV-FEG para as amostras de CuCrO_2 com aumentos de (a) 5 kx e (b) 10 kx; (c) argila bentonita a 5 kx e (d) compósito CuCrO_2 /argila a 5 kx.



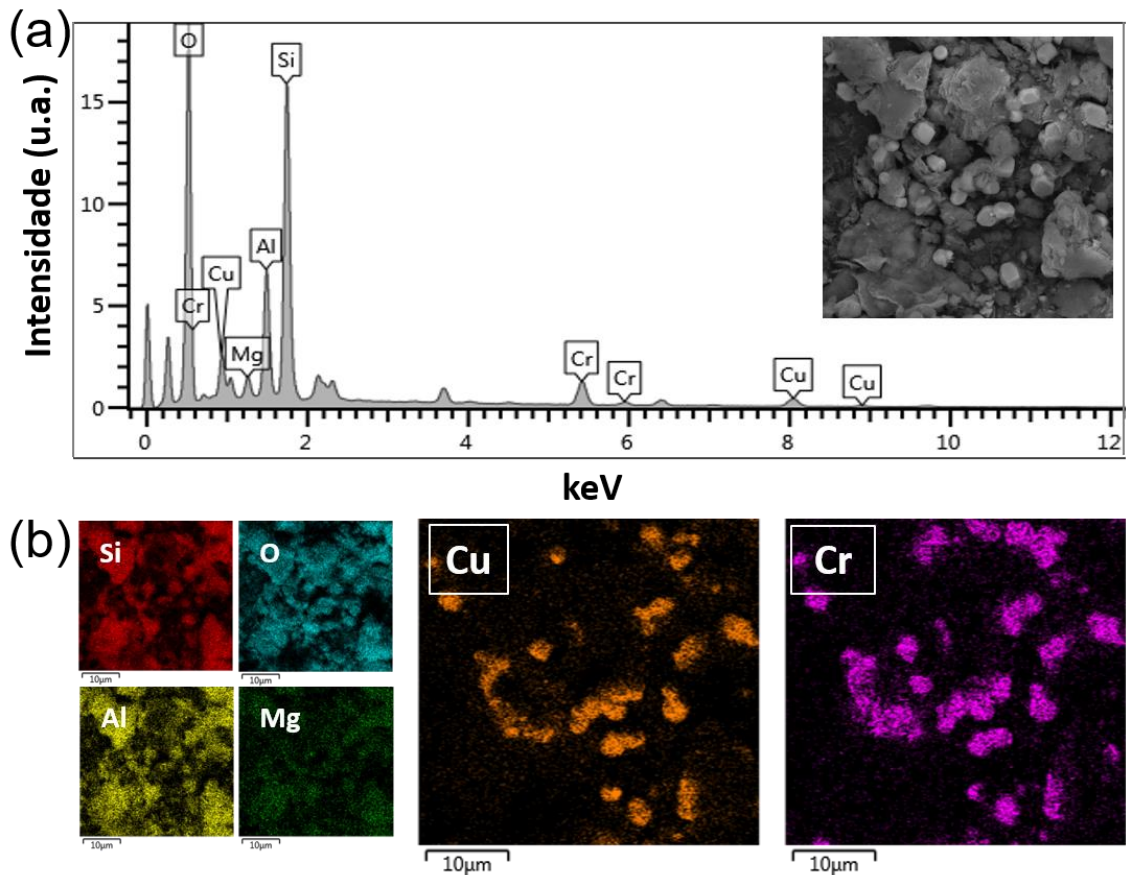
A presença de elementos na amostra de CuCrO_2 foi detectada pela espectroscopia EDS e os resultados são mostrados na Figura 11. Os elementos Cu, Cr e O são claramente observados em seus valores correspondentes de energia ($k\alpha$), indicando a pureza do CuCrO_2 sintetizado que é consistente com os resultados obtidos a partir de padrões de DRX. A distribuição dos elementos presentes no CuCrO_2 foi estudada por meio do mapeamento químico, e os resultados são mostrados na Figura 11. Os mapeamentos elementares correspondentes mostram que os elementos Cu, Cr e O são distribuídos uniformemente.

Figura 11 - Análise de EDS da amostra de CuCrO_2 sintetizada.



A presença dos elementos na argila bentonita e no composto CuCrO_2 /argila também foi detectada pelo EDS e os resultados são mostrados em Figura 12. Para a argila bentonita observou-se que contém quantidades de alumínio, silício, sódio e magnésio. Notou-se ainda que há uma quantidade maior de silício e alumínio, o que caracteriza a fração argilosa. No espectro de massa (Figura 12 a) os elementos Si, Al, Mg, Cu, Cr e O são observados em seus valores correspondentes de energia para a amostra do composto CuCrO_2 /argila. A distribuição dos elementos Cu e Cr na superfície de argila foi estudada por meio da análise de mapeamento químico (Figura 12 b) e o resultado mostra que o Cu e o Cr estão dispostos na superfície da argila.

Figura 12 - Análise de EDS para a amostra do compósito CuCrO_2 /argila preparada.



5.1.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A composição química das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 e do compósito CuCrO_2 /argila foi confirmada pela análise de FRX. A composição química da argila bentonita utilizada neste estudo na forma elementar é mostrada na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Composição química expressa como % em massa da argila bentonita.

Componente	% em massa
Si	27,1
Al	9,77
O	57,4
Mg	1,23
Fe	2,96
Na	0,81
Ti	0,73

Analisando os resultados mostrados na Tabela 2 observa-se que, de maneira geral, a argila bentonita utilizada contém quantidades de ferro, cálcio, alumínio, sódio, magnésio, titânio e ferro. Nota-se que há uma quantidade alta de silício e alumínio, sendo característico

da fração de argila na amostra. Além disso, cabe destacar que os teores de ferro e titânio encontrados, tornam a argila interessante como suporte de semicondutores para aplicação em processos como a fotocatalise heterogênea, tendo em vista que estes elementos podem indicar a presença de TiO_2 e Fe_2O_3 que são fotocatalisadores amplamente empregados.

A composição química elementar do CuCrO_2 preparado pelo método de autocombustão e do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ são mostradas na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição química da amostra de CuCrO_2 e do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ expressa como % em massa.

CuCrO ₂		CuCrO ₂ /argila	
Componente	% em massa	Componente	% em massa
Cu	40,8	O	43,1
Cr	34,5	Si	17,0
O	23,6	Cu	13,3
C	0,603	Cr	11,7
Si	0,253	Al	7,04
Fe	0,112	Fe	2,42
Ca	0,0594	Na	1,52
Mg	0,0465	Mg	1,38
-	-	C	1,08
-	-	Ca	0,525
-	-	S	0,284

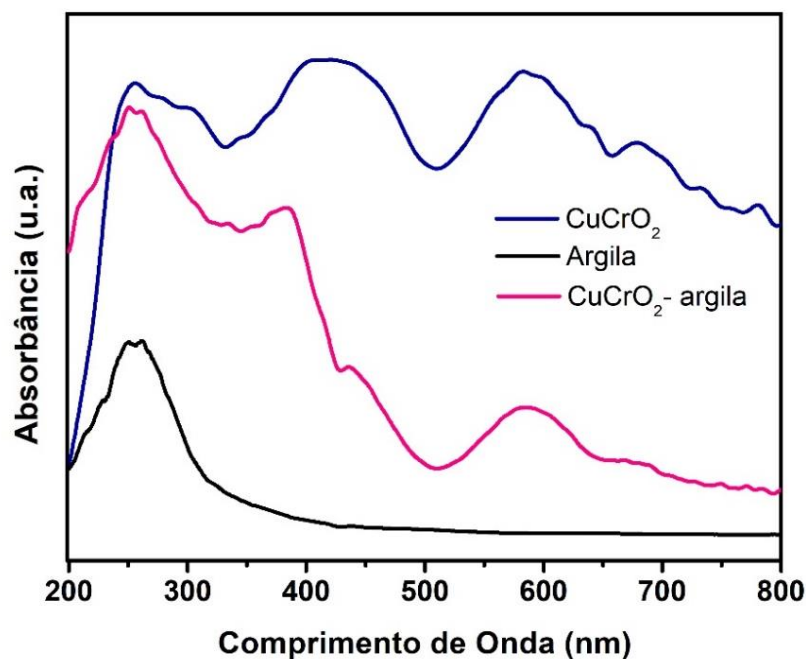
Analisando os resultados mostrado na Tabela 3 é possível observar que a principal composição do CuCrO_2 preparado pelo método de autocombustão é Cu, Cr e O totalizando 98,9% em massa, indicando elevada pureza do material. Os demais elementos mostrados em pequenas quantidades são impurezas que podem ser provenientes de contaminação no momento da análise ou no manuseio da amostra. Já para o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ é possível observar a presença dos elementos Si, Al, Mg, Fe, Na, Ca provenientes da fração da argila presente e a presença dos metais Cu e Cr confirma a incorporação do CuCrO_2 na argila.

5.1.5. Espectroscopia de UV-vis e Cálculos de Bandgap

No intuito de elucidar as propriedades de absorção da luz das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 e do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$, foi utilizada a espectroscopia na região do UV-vis na faixa de 200 a 800 nm. Os espectros de absorção das amostras são mostradas na Figura 13. Em azul temos o espectro de UV-vis da amostra CuCrO_2 , o qual exibe uma ampla faixa de absorção em toda a faixa do espectro eletromagnético. O espectro de UV-vis da argila bentonita (curva preta) mostra uma banda de absorção fraca entre 200-300 nm. Após a

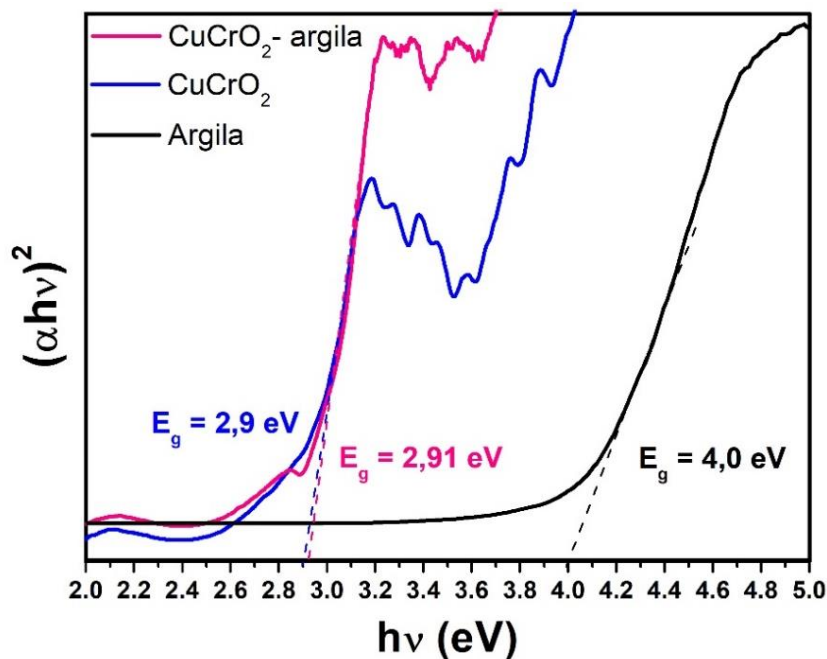
incorporação do CuCrO_2 na argila bentonita, o composto obtido exibiu uma faixa de absorção forte entre 200-450 nm (curva magenta).

Figura 13 - Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 e do compósito CuCrO_2 /argila preparado.



As energias de bandgap das amostras de CuCrO_2 , argila bentonita e do compósito CuCrO_2 /argila foram determinadas usando a espectroscopia de Reflectância Difusa por meio do método de Tauc Plot. A Figura 14 mostra o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia dos fótons para cada amostra. A energia de bandgap (interceptação da linha reta no eixo x) mostra os bandgaps das amostras de CuCrO_2 , argila bentonita e do compósito CuCrO_2 /argila iguais a 2,9, 4,0 eV e 2,91 eV, respectivamente. As energias bandgap dos materiais se referem à diferença de energia entre as bandas de valência e condução. Quando comparamos o valor do bandgap calculado para o compósito CuCrO_2 /argila com o CuCrO_2 puro é observada uma diferença mínima e uma diminuição significativa de 4,0 para 2,91 eV quando comparado com o bandgap da argila bentonita. É possível observar que mesmo o compósito CuCrO_2 /argila ter apresentado uma absorção de luz visível menor quando comparado ao CuCrO_2 puro, conforme mostrado anteriormente, não houve uma mudança significativa em seus valores de bandgap. Ainda é possível destacar que os valores de bandgap obtidos aqui são menores quando comparados ao TiO_2 de 3,2 eV o que indica que os materiais preparados podem ser promissores fotocatalisadores sob luz visível.

Figura 14 - Bandgaps calculados pelo método de Tauc Plot para as amostras de CuCrO_2 , argila bentonita e para o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$.



5.1.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

O processo de fotoluminescência consiste na absorção de fótons com energia maior ou igual a sua energia de bandgap por um material semiconductor. A absorção de fótons faz com que os elétrons presentes na banda de valência do semiconductor sofram transições para estados excitados com energias maiores, ou seja, para a banda de condução. Quando esses elétrons retornam aos seus estados fundamentais, acontece a recombinação do par elétron/lacuna do semiconductor e então a energia é expelida por meio da emissão de luz (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

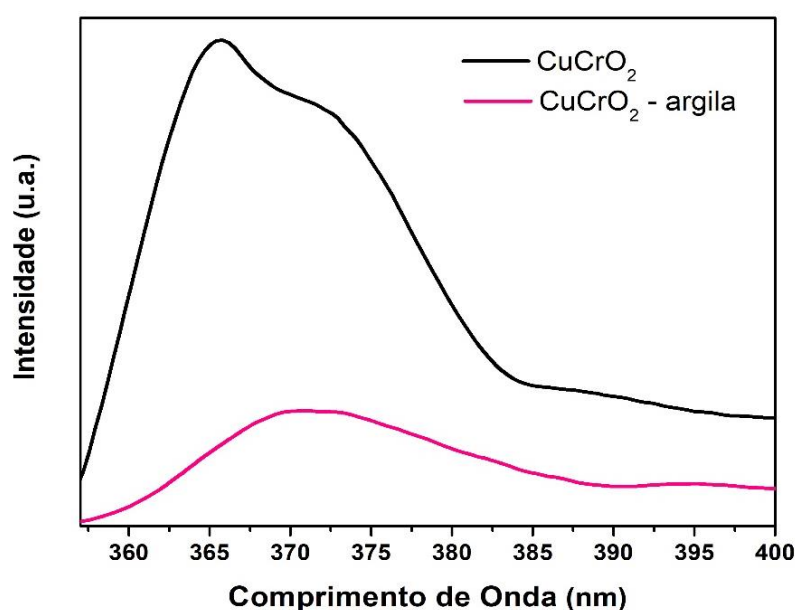
A análise de fotoluminescência foi utilizada em trabalhos que sintetizaram compósitos a fim de verificar a diminuição da taxa de recombinação e o consequente aprimoramento das propriedades fotocatalíticas em relação aos semicondutores isolados (ABROSHAN, 2018; CHACHVALVUTIKUL, 2019; MAGESHWARI et al., 2015). A diminuição da taxa de recombinação significa uma separação de cargas mais eficiente no semiconductor, devido a isso a sua fotoatividade é aumentada acarretando numa melhor eficiência na degradação dos poluentes.

No estudo apresentado por LI et al. (2014) a análise de fotoluminescência foi utilizada para investigar a separação de cargas do compósito estudado e verificou-se que o compósito preparado com argila bentonita apresentou diminuição da taxa de recombinação, o que significa

a diminuição da intensidade da banda no espectro de fotoluminescência, e uma melhor eficiência nas taxas de degradação dos poluentes modelos.

Sabendo que a espectroscopia de fotoluminescência é uma das maneiras mais rápidas e efetivas para a estimativa dos processos de recombinação em materiais, a análise foi utilizada neste estudo para estimar a diminuição da taxa de recombinação do par elétron/lacuna dos semicondutores e compósitos preparados. A Figura 15 mostra o espectro de fotoluminescência das amostras de CuCrO_2 e do compósito CuCrO_2 /argila.

Figura 15 - Espectros de Fotoluminescência das amostras CuCrO_2 e do compósito CuCrO_2 /argila preparado.



Como é possível observar na Figura 15 há uma banda intensa com comprimento de onda máximo de aproximadamente 365 nm para o CuCrO_2 e uma visível diminuição na intensidade da banda quando houve a incorporação o CuCrO_2 em argila bentonita e formação do compósito. Sendo assim, o compósito CuCrO_2 /argila apresenta uma menor taxa de recombinação quando comparado com o CuCrO_2 isolado. Este resultado sugere que o compósito pode apresentar melhor eficiência no processo de degradação devido a sua maior fotoatividade recorrente de sua menor taxa de recombinação.

Alguns trabalhos encontrados na literatura discorrem que compósitos formados pela mistura de semicondutores e argila apresentam uma diminuição da taxa de recombinação que pode ser explicada pela capacidade da argila em aprisionar os elétrons livres em sua estrutura cristalina devido a presença de cátions permeáveis. Além disso, existe a possibilidade da migração das lacunas h^+ geradas no semiconductor para a superfície da argila que tem carga superficial permanente negativa, devido às substituições isomórficas em sua estrutura. Os

mesmos trabalhos mostram que os compósitos com argila podem ser extremamente mais eficientes na degradação de poluentes (LI, 2014; MISHRA, 2018b).

5.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO CuCr_2O_4 E SEU COMPÓSITO COM ARGILA

5.2.1. Difratomia de Raios X

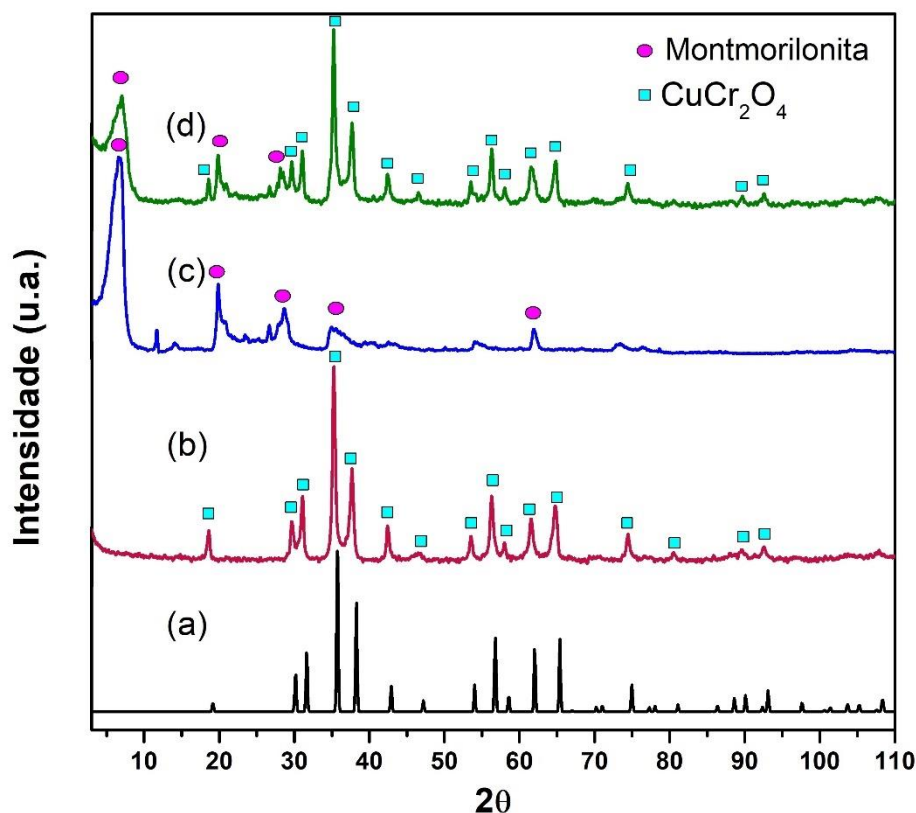
Os padrões de difração obtidos para o CuCr_2O_4 preparado pelo método de autocombustão e seu padrão de referência estabelecidos no PDF 34–424 da base de dados ICSD, bem como os difratogramas da argila bentonita e para o compósito CuCr_2O_4 – argila preparado, são mostrados na Figura 16.

A Figura 16 (a) mostra o padrão de referência para o CuCr_2O_4 conforme estabelecido na base de dados de estruturas cristalinas ICSD. Na Figura 16 (b) os principais picos de difração do CuCr_2O_4 são apresentados nos valores de 2θ iguais a 29.46° , 30.89° , 35.10° , 37.48° , 56.15° , 61.39° e $64,65^\circ$ sendo referentes aos planos cristalinos (200), (112), (211), (202), (303), (400) e (224), concordando com os padrões de difração estabelecidos no PDF 34–424. O pico localizado em $2\theta = 35,10^\circ$ confirma que o Cu e Cr ocupam os espaços tetraédricos e octaédricos, respectivamente, formando uma estrutura do tipo espinélio, ainda em concordância com o padrão de referência (RAMEZANALIZADEH; PEYMANFAR; KHODAMORADIPOOR, 2019; RANGEL, 2018).

A Figura 16 (c) mostra o difratograma da argila bentonita que mostra os principais picos de difração característicos do argilomineral montmorilonita, principal constituinte a argila, como discutido anteriormente.

A Figura 16 (d) mostra o padrão de difração obtido para o compósito CuCr_2O_4 /argila preparado, é possível distinguir os picos de difração correspondentes às fases da argila bentonita e do CuCr_2O_4 , indicando que esta amostra é composta dos mesmos. Observou-se que o pico correspondente ao espaçamento basal $d_{(001)}$ que na amostra de argila pura estava em $2\theta = 6,74^\circ$ é deslocado para $2\theta = 7,08^\circ$ após a formação do compósito CuCr_2O_4 /argila, o que indica uma diminuição do espaçamento basal $d_{(001)}$ de 1,326 nm para 1,262 nm (o cálculo do espaçamento basal foi realizado com auxílio do software X-powder). Essa diminuição pode ser atribuída à remoção da água do espaço interlamelar e indica que houve a incorporação do CuCr_2O_4 na superfície da argila.

Figura 16 - Difratomogramas para o (a) padrão de referência do CuCr_2O_4 conforme o PDF 34-424, (b) CuCr_2O_4 sintetizado, (c) argila e (d) compósito CuCr_2O_4 /argila.

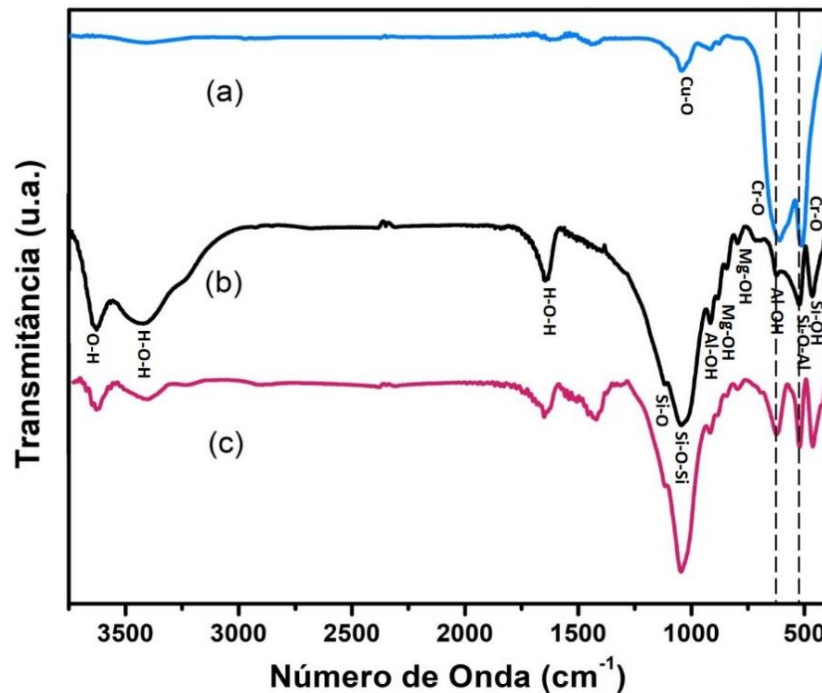


5.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de FTIR das amostras CuCr_2O_4 , argila bentonita e do compósito CuCr_2O_4 /argila são mostrados na Figura 17. Para o CuCr_2O_4 , na Figura 17 (a), duas principais bandas de absorção em 612 e 510 cm^{-1} são observadas que se referem às ligações Cr-O presentes no grupo $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ característico da estrutura cristalina de espinélio. Segundo a literatura, a banda de absorção em aproximadamente 510 cm^{-1} também pode estar relacionada às vibrações das ligações Cr-O-Cu. Outras duas bandas de absorção menos intensas em aproximadamente 740 e 500 cm^{-1} , que são características da ligação Cr-O e Cu-O, respectivamente, poderiam estar presentes, porém, acredita-se que as bandas de absorção largas com máximos em 612 e 510 cm^{-1} podem estar se sobrepondo no espectro (MOBINI; MESHKANI; REZAEI, 2017; PEYMANFAR; RAMEZANALIZADEH, 2018).

Para fins comparativos, a Figura 17 (b) mostra o espectro de FTIR da argila bentonita cujas principais bandas de absorção características das vibrações das ligações da argila foram elucidadas anteriormente.

Figura 17 - Espectros de FTIR obtidos para as amostras (a) CuCr_2O_4 , (b) argila bentonita e (c) compósito CuCr_2O_4 /argila preparado.



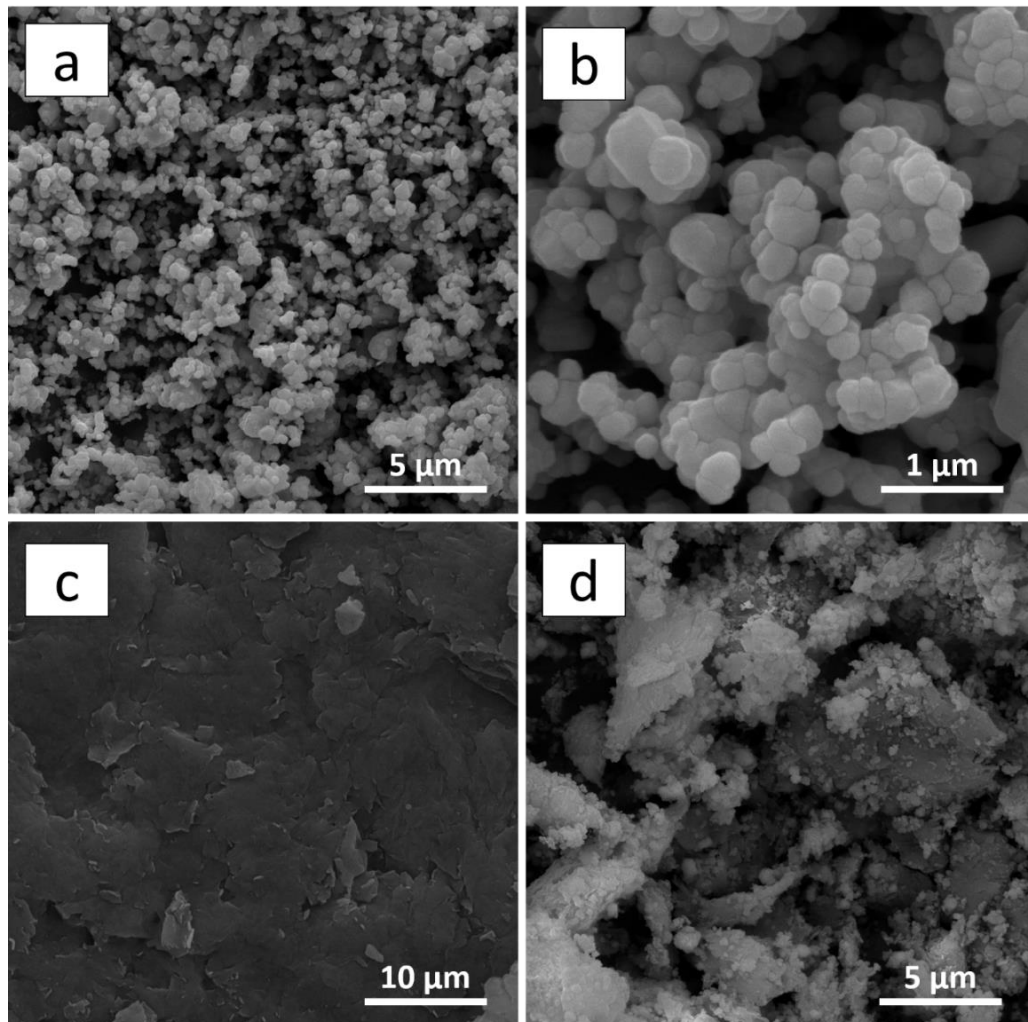
No espectro FTIR do compósito CuCr_2O_4 /argila na Figura 16 (c) é observada uma banda de absorção intensa em $\sim 1038 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída à vibração de estiramento das ligações Si-O-Si da argila bentonita, que confirmam a presença de argila junto com a presença de outras bandas características. A banda de absorção em aproximadamente 612 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento das ligações entre o Cr e O característica da estrutura do CuCr_2O_4 , essa banda não é observada no espectro da argila bentonita, confirmando a incorporação do CuCr_2O_4 na superfície de argila formando um compósito. Estes resultados corroboram com o que foi evidenciado pelos resultados do DRX.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

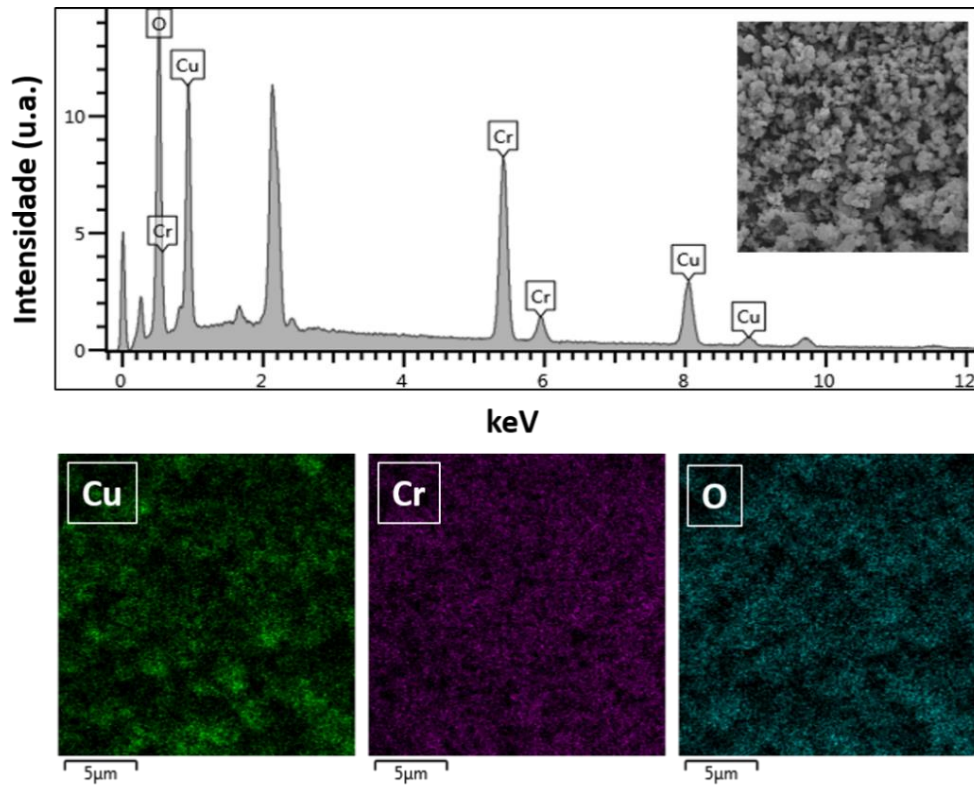
A Figura 18 mostra as imagens de MEV-FEG obtidas para o CuCr_2O_4 sintetizado pelo método de autocombustão, para a argila bentonita utilizada e para o compósito CuCr_2O_4 /argila preparado. Na Figura 18 (a) e (b) podemos observar a formação de pequenas partículas uniformes de morfologia esférica, distribuídas de maneira homogênea, com a presença de alguns aglomerados, resultado esperado para o CuCr_2O_4 de estrutura do tipo espinélio, também de acordo com os resultados encontrados na literatura (ACHARYYA, 2015; RAMEZANALIZADEH; PEYMANFAR; KHODAMORADIPOOR, 2019). Como mostrado na Figura 18 (c) a argila bentonita tem morfologia plana. Na Figura 18 (d) é possível observar

a presença de aglomerados das partículas esféricas características do CuCr_2O_4 sobre as lamelas da argila bentonita, indicando a deposição do CuCr_2O_4 na superfície da argila.

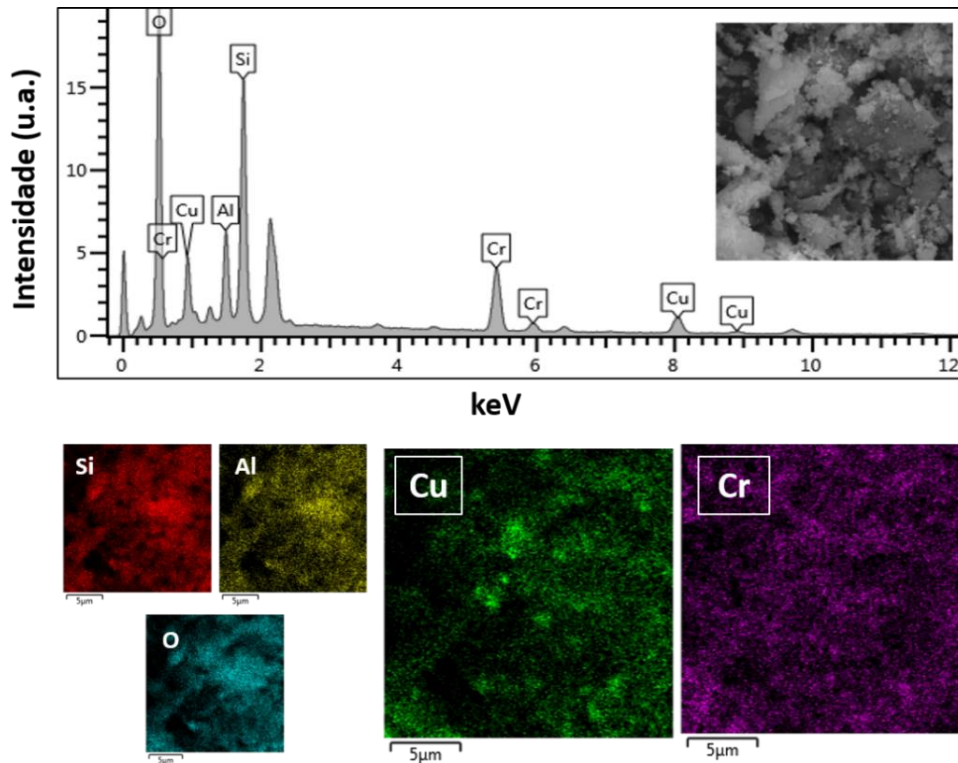
Figura 18 - Imagens de MEV-FEG para as amostras de CuCr_2O_4 com aumentos de (a) 10 kx e (b) 50 kx; (c) argila bentonita a 5 kx e (d) compósito CuCr_2O_4 /argila 10 kx.



A presença dos elementos e sua distribuição na amostra de CuCr_2O_4 sintetizado pelo método de autocombustão foi avaliada por meio do EDS, os resultados são mostrados na Figura 19. Os elementos Cu, Cr e O são claramente observados em seus valores correspondentes de energia, os picos sem identificação são referentes ao Au utilizado no recobrimento ou ao carbono da fita adesiva utilizada no porta amostras. A distribuição dos elementos presentes no CuCr_2O_4 é mostrada por meio do mapeamento químico, os mapeamentos elementares correspondentes mostram que os elementos Cu, Cr e O são distribuídos uniformemente na amostra.

Figura 19 - Análise de EDS da amostra de CuCr_2O_4 sintetizada.

No espectro de EDS do compósito CuCr_2O_4 /argila (Figura 20) os elementos Si, Al, Cu, Cr e O são observados em seus valores correspondentes de keV. A presença dos elementos Si e Al indicam a fração argilosa do compósito. A distribuição dos elementos e Cu Cr na superfície de argila é mostrada no mapeamento químico.

Figura 20 – Análise de EDS da amostra do compósito CuCr_2O_4 /argila preparado.

5.2.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A composição química das amostras de argila bentonita, CuCr_2O_4 e do compósito CuCr_2O_4 /argila foi confirmada pela análise de FRX. A composição química em porcentagem de massa elementar da argila bentonita foi mostrada na Tabela 1 anteriormente. A composição química elementar do CuCr_2O_4 preparado pelo método de autocombustão e do compósito CuCr_2O_4 /argila são mostradas na Tabela 4:

Tabela 4 - Composição química da amostra de CuCr_2O_4 e do compósito CuCr_2O_4 /argila expressa como % em massa.

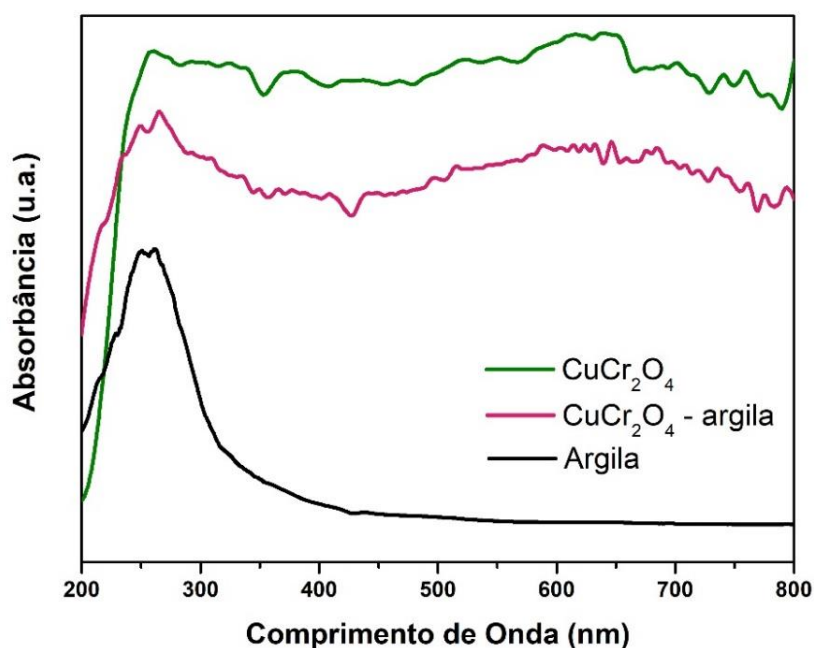
CuCr_2O_4		CuCr_2O_4 /argila	
Componente	% em massa	Componente	% em massa
Cu	42,3	O	44,2
Cr	25,5	Si	16,7
O	31,0	Cr	15,6
C	0,761	Cu	9,88
Fe	0,495	Al	7,69
Si	0,0223	Fe	2,6
S	0,0171	Na	0,76
-	-	Mg	1,16
-	-	C	1,12
-	-	Ti	0,273

Analisando os resultados mostrados na Tabela 4 é possível observar que os principais constituintes do CuCr_2O_4 preparado pelo método de autocombustão são os elementos Cu, Cr e O totalizando 98,8% em massa, indicando elevada pureza do material. Os demais elementos mostrados em pequenas quantidades podem ser impurezas provenientes de contaminação no momento da análise ou no manuseio da amostra. Já para o compósito CuCr_2O_4 /argila é possível observar a presença dos elementos Si, Al, Mg, Fe, e Na provenientes da fração da argila e a presença dos metais Cu e Cr confirma a incorporação do CuCr_2O_4 na argila.

5.2.5. Espectroscopia de UV-vis e Cálculos de Bandgap

Para elucidar aspectos como a absorção de luz das amostras foi utilizada a espectroscopia de UV-Vis e de reflectância difusa que possibilitou a realização dos cálculos das energias de bandgap. Os espectros de absorção no UV-Vis das amostras CuCr_2O_4 , argila e do compósito CuCr_2O_4 /argila são mostrados na Figura 21.

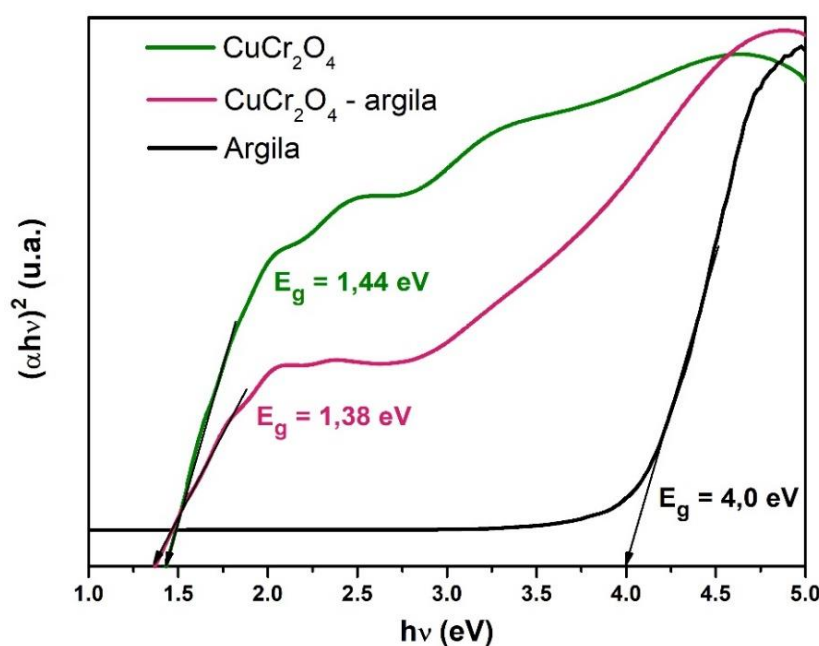
Figura 21 - Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de argila bentonita, CuCr_2O_4 e do compósito CuCr_2O_4 /argila preparado.



Analisando os espectros é possível observar que o CuCr_2O_4 preparado pelo método de autocombustão apresenta uma ampla absorção compreendendo tanto a região UV quanto a região visível do espectro eletromagnético. A argila bentonita apresenta uma banda de absorção na região do UV. Com a incorporação do CuCr_2O_4 na superfície da argila, observou-se uma pequena diminuição da intensidade, porém ainda apresentando uma larga banda de absorção compreendida em toda a faixa espectral analisada.

As energias de bandgap das amostras de CuCr_2O_4 , argila bentonita e do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ foi determinada usando a espectroscopia de Reflectância Difusa por meio do método de Tauc Plot. A Figura 22 mostra o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia dos fótons para cada amostra. A energia de bandgap se obteve pela interceptação da linha reta no eixo x, mostrando os bandgaps diretos das amostras de CuCr_2O_4 , argila bentonita e do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ de aproximadamente 1,44; 4,0 e 1,38 eV, respectivamente. Os valores de bandgap obtidos para o CuCr_2O_4 e para o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ condizem com os resultados de absorção mostrados anteriormente. Os valores baixos de energia de bandgap sugerem um potencial de ativação sob irradiação de luz visível e até mesmo solar o que é bastante interessante quando tratamos de fotocatalisadores para aplicação em fotocatalise heterogênea. Observou-se ainda que a incorporação do CuCr_2O_4 na argila bentonita acarretou uma pequena diminuição da energia de bandgap de 1,44 para 1,38 eV, quando comparado ao CuCr_2O_4 individual. Quando comparados os valores de bandgap da argila bentonita ao compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ é observada uma queda significativa o que também indica a presença do CuCr_2O_4 na superfície da argila acarretando um menor bandgap. Ainda quando comparados os valores de bandgap obtidos com o bandgap de aproximadamente 3,2 eV do TiO_2 , semiconductor mais utilizado em processos fotocatalíticos, encontramos valores bem menores indicando que tanto o CuCr_2O_4 sintetizado quanto o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ preparado neste estudo são promissores fotocatalisadores.

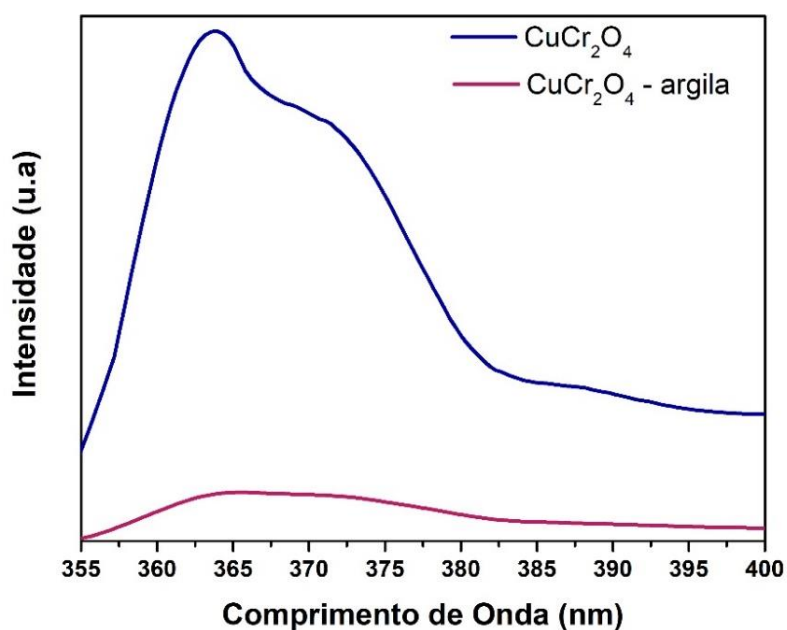
Figura 22 - Bandgaps calculados pelo método de Tauc Plot para as amostras de CuCr_2O_4 , argila bentonita e para o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.



5.2.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada neste estudo para estimar a diminuição da taxa de recombinação do par elétron/lacuna dos semicondutores e compósitos preparados. A Figura 23 mostra o espectro de fotoluminescência das amostras de CuCr_2O_4 e do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Como é possível observar na Figura 23 há uma banda intensa com comprimento de onda máximo de aproximadamente 365 nm para o CuCr_2O_4 e uma visível diminuição na intensidade da banda quando houve a incorporação em argila bentonita e formação do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Sendo assim, é possível que o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ apresenta uma menor taxa de recombinação quando comparado ao CuCr_2O_4 isolado. Este resultado sugere que o compósito pode apresentar melhor eficiência no processo de degradação recorrente de sua evidente menor taxa de recombinação.

Figura 23 - Espectro de fotoluminescência do CuCr_2O_4 e compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.



5.3. ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N_2

Por meio da análise de adsorção-dessorção de N_2 foram obtidas isotermas que podem ser classificadas como do tipo IV para todas as amostras (de acordo com a classificação IUPAC), esse resultado indica a presença de mesoporos. Com este estudo é possível observar que os compósitos formados com argila bentonita apresentam maiores áreas superficiais e maior porosidade. Algumas propriedades texturais dessas amostras mesoporosas são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades texturais das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 , $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$, CuCr_2O_4 e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ obtidas por meio da análise de fisiossorção de N_2 .

Amostra	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)
Argila bentonita	43,126	0,03670	1,6631
CuCrO_2	14,086	0,00803	1,6505
$\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	40,947	0,03025	2,0952
CuCr_2O_4	20,587	0,01542	1,6567
$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	21,643	0,02993	1,6690

5.4. ANÁLISE DE POTENCIAL ZETA E PONTO DE CARGA ZERO

É bem reportado que o pH exerce uma importante função nos processos fotocatalíticos, afetando diretamente as propriedades superficiais do fotocatalisador, como cargas das partículas (LIMA et al., 2014). Tendo isso em vista, realizaram-se medidas de potencial zeta com o objetivo de conhecer a carga superficial das partículas dos semicondutores individuais e dos compósitos formados com argila bentonita, dispersas em meio aquoso em diferentes valores de pH 2 a 12. Os resultados de potencial zeta obtidos são mostrados na Figura 24.

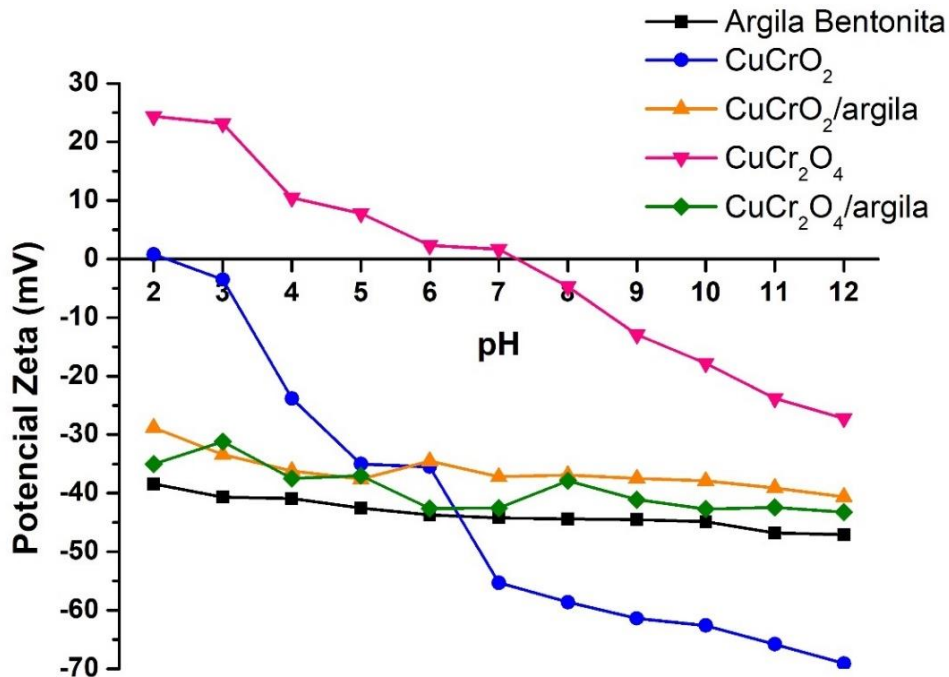
Os resultados obtidos para os semicondutores individuais na Figura 24 mostram que o CuCrO_2 apresenta resistência a mudanças de pH, mantendo o potencial zeta negativo na faixa de pH 3 a 12, apenas em pH 2 o potencial se tornou positivo, indicando que o ponto isoelétrico (corresponde ao ponto em que as cargas superficiais externas da partícula é neutra (VILLA; ANAGUANO, 2013)) permanece entre os valores de pH 2 e 3. Resultados semelhantes para o CuCrO_2 são encontrados na literatura (DURSUN et al., 2018).

Para o CuCr_2O_4 foi observada variação de valores de potencial zeta positivos para negativos conforme aumenta o pH do meio. Em meio ácido assume carga positiva, em meio neutro possui carga próxima da neutralidade e em meio básico possui carga negativa. O ponto isoelétrico permanece entre os valores de pH 7 e 8. Este resultado era esperado de acordo com a literatura consultada (YUAN, 2014).

Os resultados obtidos por meio da análise de potencial zeta da argila bentonita apresentados na Figura 24 mostram que a argila assume carga negativa em todos os valores de pH estudados. Segundo a literatura consultada as argilas como a bentonita sofrem substituições isomórficas que geram uma deficiência de cargas positivas que é balanceada por cátions trocáveis presentes entre as lamelas. Em água, os cátions trocáveis se difundem desbalanceado as cargas deixando a superfície da argila predominantemente negativa. As cargas negativas

geradas pelas substituições isomórficas são cargas permanentes e não são influenciadas pelo pH do meio (NIRIELLA; CARNAHAN, 2006).

Figura 24 - Análise de Potencial Zeta das amostras de argila bentonita, CuCrO_2 , CuCr_2O_4 e seus respectivos compósitos formados com a argila.



Resultados semelhantes aos da argila bentonita, foram obtidos para os compósitos dos semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 formados com argila, as cargas negativas foram predominantes nos valores de pH estudados. Este resultado poderia ser esperado tendo em vista que a maior fração dos compósitos é formado por argila. Entretanto, foi detectado que o potencial zeta ficou menos negativo, em comparação aos potenciais mostrados pela argila pura, porém ainda mantendo cargas superficiais negativas. O que sugere que a imobilização dos semicondutores na superfície da argila afeta a carga superficial das partículas de argila.

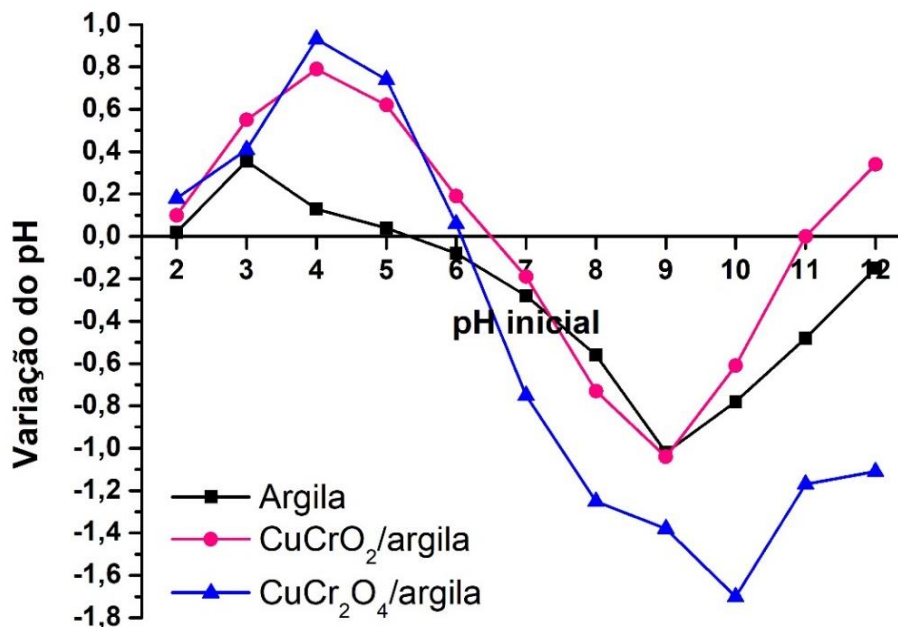
É reportado que as cargas das partículas de argila podem ter diferentes origens, por meio de substituição isomórfica gerando cargas negativas, dita estas cargas como permanentes que não variam com o pH e existem as cargas variáveis que são dependentes do pH da solução (RIBEIRO et al., 2011). As bordas das camadas da argila possuem grupos Al-OH e Si-OH. As propriedades destes grupos podem mudar de acordo com o pH do meio (LAGALY; ZIESMER, 2003). Portanto, as cargas das bordas são variáveis e podem assumir cargas positivas ou negativas de acordo com o meio.

As partículas de argila apresentam dupla camada de carga elétrica que se movem em direção ao eletrodo positivo quando um campo elétrico é aplicado ocorrendo, assim, a migração de espécies carregadas eletricamente. Os contra-íons que aderem às partículas em movimento são localizados entre a superfície da argila e o plano de cisalhamento. O potencial neste plano de cisalhamento é chamado potencial zeta da partícula (LUCKHAM; ROSSI, 1999).

O potencial zeta de partículas de argila do tipo bentonita é constante e negativo na faixa de pH de 2 a 12, indicando que existem cargas independentes do pH na superfície da argila. Sendo assim, as propriedades eletrocinéticas das suspensões de argila são dominadas pelas cargas nas faces uma vez que as cargas das bordas mudam de acordo com o pH da solução (LUCKHAM, 1999).

Devido ao fato de que com a análise de potencial zeta não foi possível mensurar o ponto isoelétrico da argila bentonita e nem dos compósitos formados com ela, realizou-se a determinação do ponto de carga zero (PCZ) conforme a metodologia dos onze pontos. A metodologia consistiu em fazer dispersões aquosas das amostras variando o pH de 2 a 12 e após 24h de repouso realizou-se a medição do pH final. A Figura 25 mostra a variação do pH (pH final – pH inicial) versus o pH inicial da solução, o pH em que a curva corta o eixo x é o PCZ.

Figura 25 - Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) das amostras de argila bentonita e compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.



Conforme mostrado na Figura 25, o ponto de carga zero obtido para a argila bentonita foi de 5,35 e para o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ foi de 6,10. É possível observar uma mudança dos valores de PCZ dos compósitos em comparação com a argila devido a presença dos

diferentes semicondutores em sua estrutura, mas é possível perceber que as curvas seguem o mesmo padrão. Inusitadamente, para o compósito CuCrO_2 /argila foram encontrados dois pontos de carga zero um em 6,50 e outro em 11,01. Não foi encontrada explicação baseada na literatura para este fato, porém por se tratar de uma estrutura heterogênea e com certa complexidade acredita-se que este resultado poderia ser apresentado.

Diferente da análise de potencial zeta, neste procedimento foi possível detectar a contribuição das cargas que são variáveis com o pH do meio. Sendo assim, o PCZ corresponde ao valor de pH em que há um equilíbrio de cargas na partícula de argila. Valores de pH mais elevados do que o PCZ geram uma carga negativa, enquanto um pH menor do que o PZC a partícula estaria positivamente carregada. Este resultado pode auxiliar no entendimento do pH em que foram alcançadas as maiores eficiências na degradação do Tartrazina, que é um corante aniônico, utilizando os compósitos formados com argila bentonita.

5.5. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO TARTRAZINA UTILIZANDO O CuCrO_2 E COMPÓSITO CuCrO_2 /ARGILA

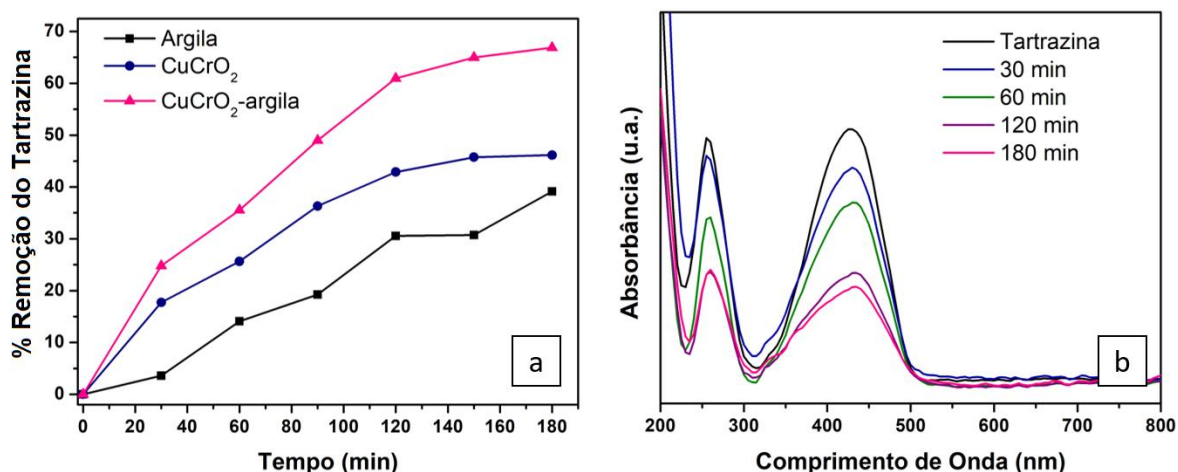
Estudos preliminares foram realizados a fim de verificar o desempenho fotocatalítico dos materiais preparados CuCrO_2 puro e do compósito CuCrO_2 /argila, frente a degradação do azocorante Tartrazina. Ensaio também foram realizados utilizando a argila devido a presença de quantidade razoável de Fe e Ti, catalisadores conhecidos em processos de oxidação avançada.

Os estudos preliminares foram realizados em pH 6, pH natural da solução aquosa do Tartrazina. Foram utilizados separadamente 0,16 g de CuCrO_2 puro, 0,34 g de argila bentonita e 0,50 gramas do compósito CuCrO_2 /argila (equivalente a uma pastilha contendo 0,16 g de CuCrO_2 e 0,34 g de bentonita), sendo possível a comparação do desempenho fotocatalítico dos materiais sob irradiação de luz UV. A Figura 26 (a) mostra as cinéticas de degradação do corante Tartrazina sob as condições descritas e a variação da eficiência apresentada para cada material utilizado.

Conforme observado na Figura 26 (a), em 180 minutos obteve-se uma eficiência de degradação de 39%, 46% e 67% para a argila, o CuCrO_2 puro e compósito CuCrO_2 /argila, respectivamente. Sendo assim, a cinética de degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCrO_2 /argila apresentou um aumento significativo quando comparado ao CuCrO_2 puro e a argila bentonita.

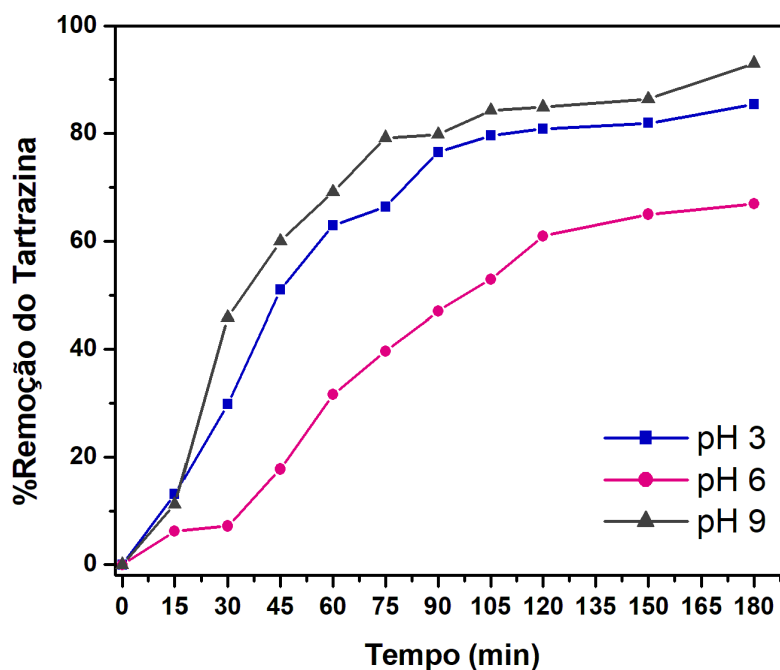
A Figura 26 (b) mostra o monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ que indica a diminuição tanto da banda referente aos grupos cromóforos (~ 430 nm) como da banda referente aos agrupamentos aromáticos (~ 260 nm) da estrutura do corante. Esse aumento na eficiência da degradação sob as mesmas condições já era esperado para a compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ confirmando que a argila bentonita atua como um excelente suporte e ainda contribui para o aprimoramento da atividade fotocatalítica. Além disso, esses resultados indicam que o compósito é um promissor fotocatalisador cujas condições de degradação ainda podem ser otimizadas e melhoradas.

Figura 26 – (a) Estudo preliminar mostrando a cinética e eficiência da degradação do Tartrazina utilizando as amostras de CuCrO_2 , argila bentonita e compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e (b) monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$. Condições: $[\text{Tartrazina}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; pH 6,0; $\text{CuCrO}_2 = 0,16 \text{ g}$, argila = 0,34 g, $\text{CuCrO}_2/\text{argila} = 0,5 \text{ g}$ (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação UV.



Para realizar uma triagem, foram realizados ensaios preliminares em diferentes pH da solução do Tartrazina e mantendo a massa de fotocatalisador constante, sabendo que o pH é um dos fatores mais significativos quando se trata de processos fotocatalíticos. Sendo assim, realizou-se ensaios em pH 3, 6 e 9 a fim de explorar os meios ácido e básico além do pH natural da solução em torno de 6. A Figura 27 mostra a porcentagem de remoção do Tartrazina ($A_0 - A/A_0 \times 100$) versus o tempo nos diferentes valores de pH.

Figura 27 - Cinéticas de degradação do Tartrazina em diferentes valores de pH. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L⁻¹; pH 3, 6 e 9; CuCrO₂/argila = 0,5 g (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação UV.



Por meio deste estudo obteve-se as eficiências de 85%, 67% e 93% em pH 3, 6 e 9, respectivamente. Em pH 9 foi obtida a maior eficiência na degradação do Tartrazina, indicando que em meio básico se encontra a região da melhor condição de degradação do Tartrazina utilizando o composto CuCrO₂/argila. Este ensaio motivou mais estudos que levaram à realização da otimização das condições de degradação por meio de um planejamento experimental do tipo Doehlert.

5.5.1. Planejamento de Experimentos

Para avaliar a influência das variáveis no sistema e encontrar a condição que possibilita a melhor eficiência na degradação do corante Tartrazina, foi realizado um planejamento experimental do tipo Doehlert para duas variáveis com triplicata do ponto central.

O planejamento Doehlert foi escolhido pois vem se mostrando uma alternativa prática e econômica em relação aos outros planejamentos de segunda ordem, tendo em vista que possui várias vantagens como necessidade de poucos pontos experimentais para sua aplicação e alta eficiência. Além disso, cada variável pode ser estudada em diferentes números de níveis, característica importante quando se tem interesse que alguns fatores sejam estudados em quantidades maiores ou menores de níveis e o deslocamento do planejamento pode ser feito aproveitando-se pontos de estudos iniciais, dando a este planejamento grande mobilidade (ELLOUZE et al., 2017; HIBBERT, 2012).

No planejamento realizado foram variados os dois principais fatores que contribuem para o processo fotocatalítico: o pH da solução (x_1) e quantidade de fotocatalisador (x_2), neste caso o compósito CuCrO₂/argila. Foram mantidos invariáveis tempo de reação (75 minutos, baseado em ensaios preliminares) e a concentração do Tartrazina (50 mg L⁻¹) em cada experimento.

A partir dos resultados iniciais optou-se em trabalhar na faixa de pH básico variando em cinco níveis 7, 8, 9, 10 e 11 e variar a massa do fotocatalisador em três níveis 0,5, 1,0 e 1,5 gramas que correspondem a utilização de 1, 2 e 3 pastilhas no processo. Para este estudo foi utilizada a matriz experimental mostrada na Tabela 6.

Analisando a Tabela 6 observa-se que o ponto central (experimentos 1.1, 1.2 e 1.3) apresentou as maiores eficiências na remoção do Tartrazina com um desvio padrão de 0,605, indicando pouca variabilidade em relação à média amostral.

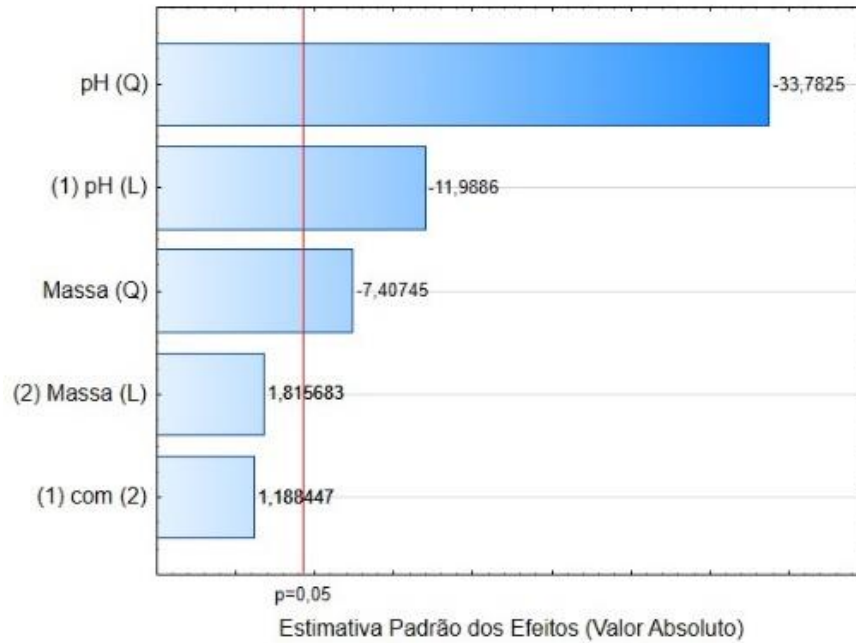
Tabela 6 - Matriz experimental do Planejamento Experimental do tipo Doehlert para duas variáveis com triplicata do ponto central realizado para otimização das condições de degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCrO₂/argila.

Experimento	Variáveis e Níveis				Resposta %Eficiência
	Valor codificado		Valor Real		
	x_1	x_2	pH	Massa do compósito (g)	
1.1	0	0	9	1	74,72
1.2	0	0	9	1	75,38
1.3	0	0	9	1	75,93
2	1	0	11	1	51,75
3	0,5	0,866	10	1,5	67,13
4	-1	0	7	1	61,57
5	-0,5	-0,866	8	0,5	68,79
6	0,5	-0,866	10	0,5	65,31
7	-0,5	0,866	8	1,5	69,17

O Gráfico de Pareto (Figura 28) mostra a estimativa dos efeitos e por meio dele é possível avaliar e comparar os efeitos significativos no processo de degradação do Tartrazina. Conforme mostrado na Figura 28, tanto o pH quanto a massa do compósito são significativos no processo, apresentando valores acima de $p=0,05$. Os componentes linear e quadrático do

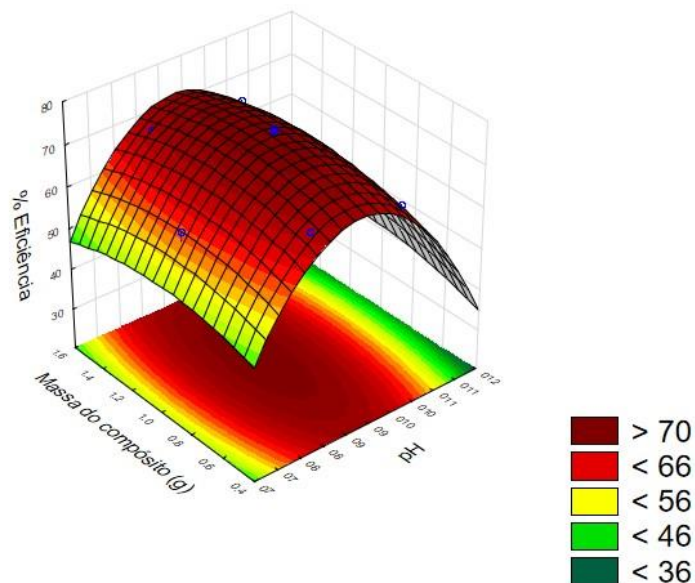
fator pH se mostraram mais significativos, sendo assim o pH é a variável mais importante do sistema. A interação entre o pH e a massa não foi significativa no processo de degradação.

Figura 28 - Gráfico de Pareto e estimativa dos efeitos significativos na degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$



Por meio da análise da superfície de resposta, mostrada na Figura 29, é possível observar que há um ponto máximo e a região destacada em tons de vermelho mostra a região ótima para o processo de degradação do Tartrazina. Analisando a superfície é possível perceber que o intervalo de massa (0,5 a 1,5 g) usado foi pequeno e por isso menos significativo no processo.

Figura 29 - Superfície de Resposta obtida para a degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$.



É possível analisar o modelo matemático com confiabilidade significativa empregando a análise de regressão, na qual a soma quadrática da regressão e a soma quadrática dos resíduos resultam na variação total da resposta em todos os níveis do planejamento. Altos valores da soma quadrática da regressão e menores valores para soma quadrática de resíduos indica que o modelo se apresenta ajustado para os valores experimentais obtidos. Outra maneira de avaliar a qualidade do modelo é aplicando o erro puro e analisando a falta de ajuste, que é obtida da razão entre a média quadrática da regressão pela média quadrática dos resíduos, essa razão entre duas variâncias pode ser comparada com o teste F, se o valor da razão obtido for menor que o F crítico tabelado significa que o modelo é bem ajustado, do contrário apresenta falta de ajuste. Sendo assim, realizou-se a análise de variância (ANOVA) do modelo, cujos resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados obtidos com a ANOVA para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCrO₂/argila.

Fatores	SQ*	GL*	QM*	Teste F	p - valor
(1) pH (L)	52,7521	1	52,7521	143,726	0,006886
pH (Q)	418,8803	1	418,8803	1141,260	0,000875
(2) Massa (L)	1,2100	1	1,2100	3,297	0,211072
Massa (Q)	20,1392	1	20,1392	54,870	0,017741
(1) com (2)	0,5184	1	0,5184	1,412	0,356647
Falta de Ajuste	3,0817	1	3,0817	8,396	0,101323
Erro Puro	0,7341	2	0,3670	-	-
Total SS	477,3386	8	-	-	-

*SQ = Soma de quadrados; GL = graus de liberdade; QM = quadrado médio.

Os resultados obtidos pela a ANOVA demonstram que o modelo é valido no intervalo de confiança de 95%, uma vez que o modelo matemático de segunda ordem ajustado não apresenta falta de ajuste de acordo com o teste F ($F_{crit\ 1,2\ 95\%} = 18,5$ e $F_{calc\ 1,2} = 8,396$), com coeficiente de determinação $R^2 = 0,992$, indicando que o modelo é capaz de prever adequadamente o comportamento com no mínimo 95% de confiabilidade.

Os valores críticos para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCrO₂/argila são mostrados na Tabela 8. Os valores críticos são o pH e a massa em que seria obtida a maior resposta, ou seja, maior eficiência na degradação do Tartrazina, sendo aproximadamente pH de 8,77 e massa de 1,04g. Tendo em vista a viabilidade dos ensaios de

degradação estipulou-se como condição ótima para a degradação do Tartrazina pH igual a 9 e 1,0g do compósito CuCrO₂/argila.

Tabela 8 - Valores críticos para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCrO₂/argila.

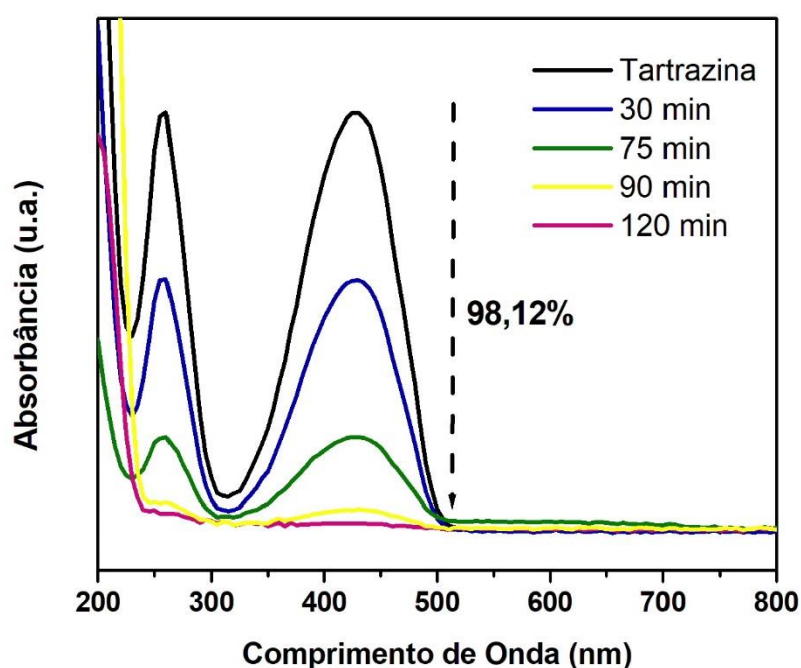
Fator	Mínimo Observado	Valores Críticos	Máximo Observado
pH	7.000000	8.778507	11.00000
Massa	0.500000	1.038264	1.50000

Valor da resposta predita = 75,6%

5.5.2. Degradação do Tartrazina nas condições otimizadas

No planejamento de experimentos foi utilizado o tempo de 75 min em cada experimento obtendo-se cerca de 75% de degradação do Tartrazina, que representa uma eficiência satisfatória, porém, pode ser melhorada aumentando o tempo do processo fotocatalítico. Sendo assim, realizaram-se ensaios de degradação utilizando as condições ótimas num tempo de 120 minutos. A Figura 30 mostra o monitoramento da degradação do Tartrazina em 120 minutos de reação.

Figura 30 - Monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina com o compósito CuCrO₂/argila nas condições ótimas. Condições: [Tartrazina inicial] = 50 mg L⁻¹; pH 9; CuCrO₂/argila = 1 g (2 pastilhas); 120 minutos sob irradiação UV.



Analisando a Figura 30 é visível uma diminuição acentuada das bandas nos comprimentos de ondas máximos em aproximadamente 260 e 430 nm, indicando a quebra dos

grupos aromáticos da molécula do corante e a remoção da cor, respectivamente. Neste ensaio obteve-se 98,12% de eficiência na remoção do Tartrazina, considerando a banda em ~ 430 nm e uma eficiência superior a 90% considerando a diminuição da banda em ~ 260 nm. Este resultado confirma a eficiência do compósito CuCrO₂/argila na degradação do corante Tartrazina nas condições ótimas determinadas, sendo capaz de remover a cor e quebrar os grupos aromáticos presentes na molécula do corante. Relembrando os ensaios preliminares é possível perceber que com a otimização houve uma melhora significativa na eficiência do processo, diminuindo o tempo de reação de 180 para 120 minutos e a taxa de degradação de 93% para 98%. Sendo assim, dobrando a quantidade de material obteve-se uma redução de 33% no tempo e 5% a mais na eficiência.

Os resultados obtidos coincidem de certa forma com os resultados obtidos na determinação do ponto de carga zero. A melhor condição de degradação do Tartrazina ficou numa faixa de pH abaixo do PCZ que é igual a 11. Indicando que neste pH a interação entre a molécula do corante e a partícula do semiconductor pode ser maior, propiciando maior interação com sítios de oxidação presentes no fotocatalisador. Além disso, o meio básico pode ser favorecido pela maior concentração de hidroxilas no meio que interagem com a lacuna levando à formação dos radicais hidroxila.

CHEKIR et al (2017) obtiveram 30% de degradação do Tartrazina com TiO₂ utilizando radiação UV sem a utilização de H₂O₂ e de 99% de degradação com o uso do agente oxidante auxiliar, em 3 horas de monitoramento. Isso demonstra o grande potencial do fotocatalisador aqui estudado frente aos processos fotocatalíticos, mostrando resultados equivalente aos obtidos com o semiconductor mais estudado, o TiO₂, sem a utilização de agentes auxiliares.

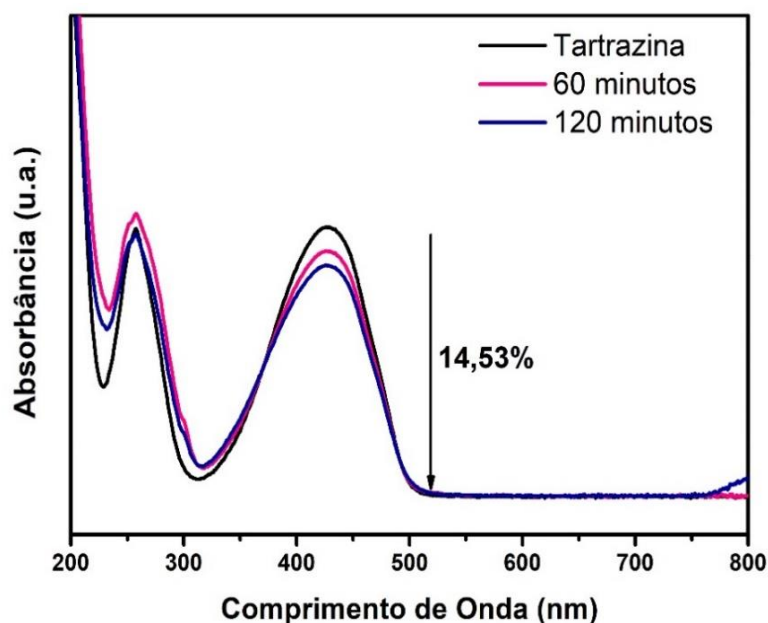
5.5.3. Ensaios de Fotólise e Adsorção do Tartrazina

O ensaio de fotólise realizado permitiu verificar a influência da radiação UV, emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio utilizando o bulbo de quartzo, sobre corante Tartrazina, sendo este corante conhecido por ser muito resistente a luz, calor e mudanças de pH. O ensaio de fotólise foi realizado por 120 minutos apenas com a irradiação de uma solução de Tartrazina em pH 9 (pH otimizado) sem adicionar o fotocatalisador. O monitoramento do ensaio de fotólise foi realizado por espectroscopia UV-vis é mostrado na Figura 31.

Os resultados obtidos indicam uma pequena diminuição da banda na absorção máxima (~ 430 nm), característica do grupo cromóforo do Tartrazina, em 120 min de reação. Já a banda característica dos grupos aromáticos (~ 260 nm) não sofreu alteração significativa. Averiguou-se que apenas com a irradiação UV promovida pela lâmpada utilizada foi possível observar uma

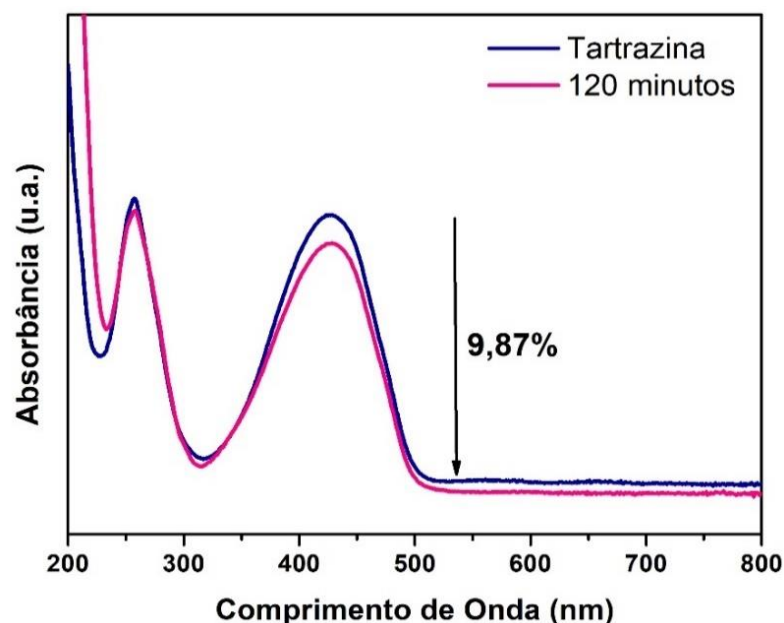
diminuição de 14,53% da banda de absorção característica do grupo cromóforo, representando uma pequena descoloração da solução, e de 1,87% de diminuição da banda de absorção dos grupos aromáticos presentes na molécula do corante.

Figura 31 - Fotólise do Tartrazina com radiação UV. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L⁻¹; pH = 9; 120 minutos; sem fotocatalisador.



A Figura 32 mostra o monitoramento do ensaio de adsorção do Tartrazina em pH 9 utilizando 1,0 g do compósito CuCrO₂/argila (condição otimizada) realizado em 120 minutos no escuro. O resultado obtido por meio dos ensaios sugerem que o fenômeno da adsorção se faz presente, sendo observada uma pequena diminuição de 9,87% da banda de absorção em ~ 430 nm.

Figura 32 - Ensaio de adsorção do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L^{-1} ; pH 9; 1,0 g de $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ (2 pastilhas); 120 minutos; no escuro.

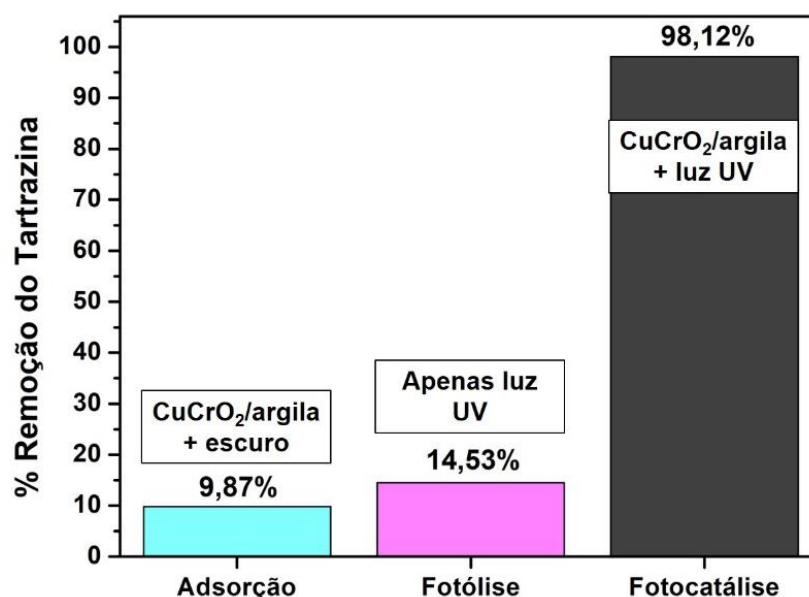


Os ensaios de adsorção foram realizados devido a capacidade da argila bentonita e sua vasta aplicação como adsorvente de contaminantes devido sua alta porosidade e área superficial. A adsorção é determinante no processo de fotocatalise heterogênea, tendo em vista a importância das substâncias a serem degradadas sejam adsorvidas à superfície do fotocatalisador para que o processo seja mais eficiente. Entretanto, mesmo o processo de adsorção sendo importante para o processo fotocatalítico o contato entre as partículas do fotocatalisador e a molécula do corante deve ser apenas superficial, não é interessante que o corante fique impregnado no fotocatalisador.

O resultado obtido no ensaio de adsorção corrobora com os resultados obtidos pela análise de potencial zeta. Sabendo que a argila faz com que o fotocatalisador adquira carga negativa permanente em uma larga faixa de pH e o corante Tartrazina é por natureza aniônico, não era esperada uma grande porcentagem de adsorção.

Comparando os resultados de fotólise e adsorção com o resultado de fotocatalise utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ averiguou-se que o processo de fotocatalise é predominante na remoção do corante Tartrazina, mas que há uma pequena participação do processo de fotólise e adsorção. A Figura 33 mostra uma comparação entre os três processos.

Figura 33 - Comparação dos processos de adsorção, fotólise (UV) e fotocatalise na remoção do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$.



5.5.4. Estudo cinético das reações de degradação

Os estudos cinéticos foram realizados nas condições de degradação já descritas em um tempo de 120 minutos. Foram avaliadas as cinéticas das reações de degradação do corante Tartrazina por meio do processo de fotólise e fotocatalise, utilizando como fotocatalisadores a argila bentonita, o CuCrO_2 puro e o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$, para fins comparativos. Os resultados dos estudos cinéticos da degradação do Tartrazina realizados utilizando os dois modelos cinéticos aplicados, de Langmuir – Hinshelwood e Chan & Chu (2003) descritos na metodologia, são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados obtidos nos estudos cinéticos da degradação do Tartrazina.

Ensaio	% eficiência	Ordem	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	R^2
Fotólise	14,53	1°	0,00130	533,2	0,986	0,994	0,996	0,999
Argila	30,57	Pseudo 1°	0,0022	315,1	0,986	1,005	0,997	0,998
CuCrO_2	42,88	Pseudo 1°	0,00281	246,7	0,948	1,016	0,998	0,999
$\text{CuCrO}_2/\text{argila}$	98,12	Pseudo 1°	0,0137	50,6	0,909	1,375	1,003	0,999

k = constante de velocidade para o modelo de Langmuir – Hinshelwood; $t_{1/2}$ = tempo de meia vida; $1/\rho$ = constante de velocidade para o modelo de Chan & Chu; $1/\sigma$ = capacidade de oxidação.

Para o modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood foram avaliados três parâmetros: a ordem da reação, a velocidade da reação e o tempo de meia vida. Para melhor compreensão dos resultados, foram usados cálculos de tempo de meia vida que indica aproximadamente o tempo necessário para diminuir a concentração inicial do corante pela metade. Sendo assim, um tempo de meia vida menor representa um ganho na velocidade da reação. Para calcular o tempo de meia vida de uma reação de primeira ordem e pseudo-primeira ordem foram usadas as equações 16 e 17, respectivamente.

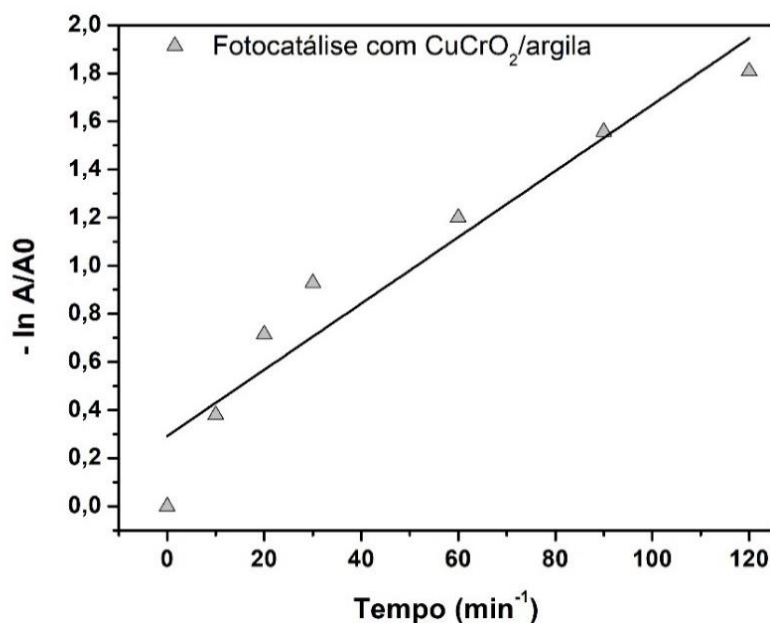
$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} \quad (16)$$

$$t_{1/2} = -\ln \frac{0,5}{k} \quad (17)$$

Neste modelo, em comparação com os demais processos, a fotólise apresentou a cinética mais lenta e o maior tempo de meia vida. A fotólise foi descrita adequadamente pelo modelo de primeira ordem com coeficiente de correlação de 0,986.

Já para os processos de fotocatalise, os resultados demonstram que o compósito CuCrO₂/argila apresentou maior velocidade de reação e um menor tempo de meia vida em comparação ao demais, o que indica sua maior eficiência na degradação do Tartrazina conforme já sugerido anteriormente. Além disso, apresentou maior linearidade quando aplicado o modelo de pseudo-primeira ordem com coeficiente de correlação de 0,909, conforme mostrado na Figura 34.

Figura 34 - Cinética de degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir – Hinshelwood.



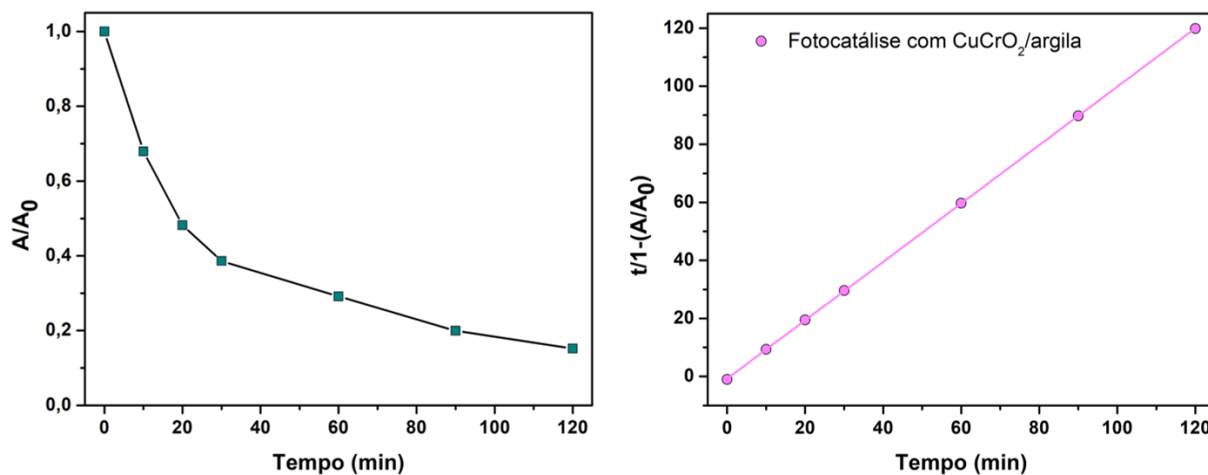
Vários trabalhos que realizaram a degradação de variados contaminantes, inclusive o Tartrazina, por meio do processo de fotocatalise heterogênea relatam que os processos de fotocatalise geralmente seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem (KOSERA, 2017; MONTEIRO, 2018).

Devido ao baixo coeficiente linear obtido com o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir – Hinshelwood aplicado a degradação do Tartrazina, os mesmos dados foram aplicados com o modelo cinético de Chan & Chu (2003) que é capaz de descrever uma reação de pseudo-primeira ordem.

É possível observar na Tabela 9 que a velocidade da reação ($1/\rho$) e a capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$) tiveram acréscimos da fotólise até a fotocatalise com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$. Sendo que a fotólise apresentou a menor velocidade de reação e menor capacidade de oxidação e a fotocatalise utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ apresentou os maiores valores.

Na Figura 35 é possível observar que o modelo cinético aplicado a degradação do Tartrazina utilizando o processo de fotocatalise com o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ demonstrou elevada aplicabilidade, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,99 neste e em todos os demais experimentos, o que significa um bom ajuste aos dados experimentais a este modelo.

Figura 35 - Cinética da Degradação do Tartrazina com o compósito CuCrO_2 /argila aplicando o modelo de Chan e Chu (2003).



Em seu trabalho Chan & Chu realizaram a degradação da atrazina por meio do processo foto-Fenton, apesar disso é possível observar que os dados experimentais utilizando a fotocatalise heterogênea se ajustaram bem ao modelo. Sendo assim, o modelo é capaz de descrever o comportamento de uma reação de pseudo-primeira ordem.

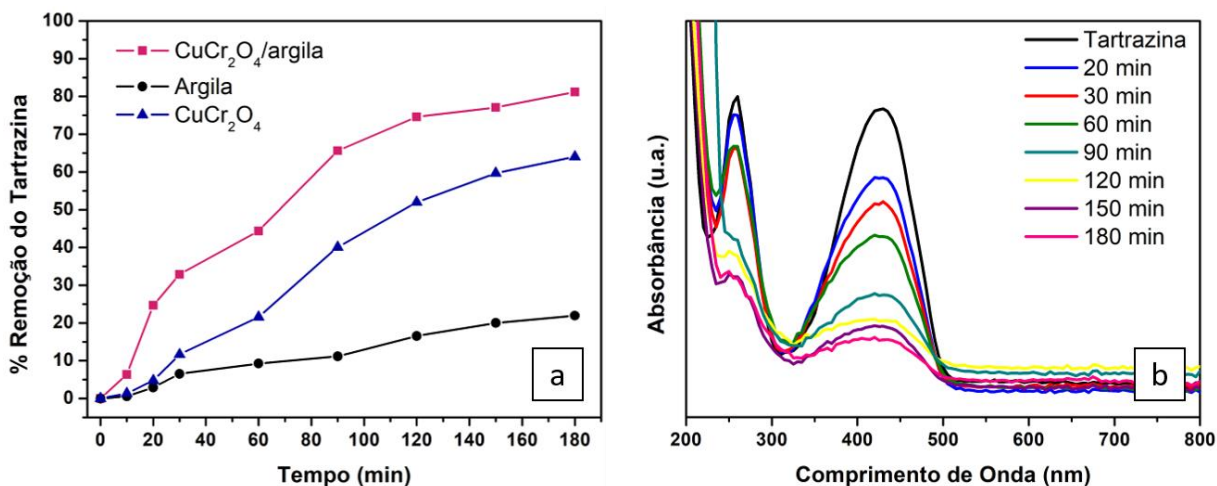
5.6. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO TARTRAZINA UTILIZANDO O CuCr_2O_4 E COMPÓSITO CuCr_2O_4 /ARGILA

Inicialmente realizou-se um estudo preliminar a fim de verificar o desempenho dos materiais preparados, CuCr_2O_4 e compósito CuCr_2O_4 /argila, na degradação do corante Tartrazina. Os ensaios foram realizados utilizando luz visível devido ao pequeno bandgap dos materiais mostrados em sua caracterização.

Para fins comparativos realizou-se ensaios utilizando 0,16 g de CuCr_2O_4 puro, 0,34 g de argila e 0,5 g do compósito CuCr_2O_4 /argila (1 pastilha), este estudo foi realizado supondo de uma pastilha do compósito contém 0,16 g de CuCr_2O_4 puro e 0,34 g de argila. O estudo foi realizado em pH 6, natural do corante Tartrazina. A Figura 36 (a) mostra a cinética de degradação do Tartrazina utilizando cada material em 180 minutos de reação sob irradiação de luz visível. Em 180 minutos observou-se uma eficiência de degradação de cerca de 64%, 22% e 81% para o CuCr_2O_4 puro, argila e compósito CuCr_2O_4 /argila, respectivamente. É possível perceber que o compósito formado com argila bentonita apresenta uma cinética de degradação e eficiência maior quando comparado a argila e ao CuCr_2O_4 .

Figura 36 - (a) Estudo preliminar mostrando a eficiência da degradação do Tartrazina utilizando o CuCr_2O_4 , argila bentonita e compósito CuCr_2O_4 /argila e (b) monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina

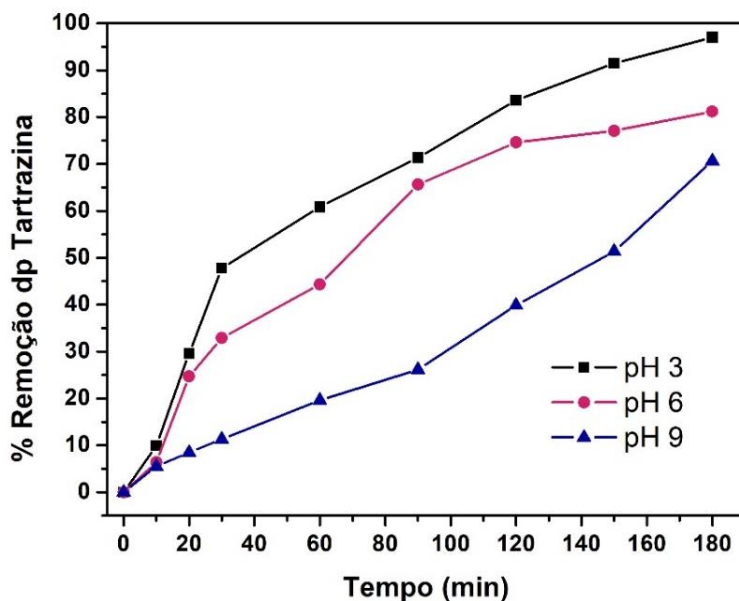
utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ Condições: $[\text{Tartrazina}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; pH 6,0; $\text{CuCr}_2\text{O}_4 = 0,16 \text{ g}$, argila = 0,34 g, $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila} = 0,5 \text{ g}$ (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação de luz visível.



A Figura 36 (b) mostra o monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ que indica a diminuição da banda em $\sim 430 \text{ nm}$ referente aos grupos cromóforos e da banda referente aos agrupamentos aromáticos em $\sim 260 \text{ nm}$, presentes na estrutura do corante. Esse aumento na eficiência da degradação já era esperado para a compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ tendo em vista que a argila bentonita atua como um excelente suporte e contribui para o aprimoramento da atividade fotocatalítica. Além disso, esses resultados indicam que o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ é um fotocatalisador promissor sob luz visível cujas condições de degradação podem ser melhoradas.

Para realizar uma triagem e definir as condições para a realização do planejamento experimental. Tendo em vista que o pH é um dos fatores mais influentes quando se trata de processos fotocatalíticos, foram realizados ensaios preliminares em diferentes pH da solução de Tartrazina mantendo a massa do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ constante. Sendo assim, realizaram-se ensaios em pH 3, 6 e 9 a fim de explorar os meios ácido e básico além do pH natural da solução de Tartrazina. A Figura 37 mostra a porcentagem de remoção do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ em função do tempo nos diferentes valores de pH estudados.

Figura 37 - Cinéticas de degradação do Tartrazina em diferentes valores de pH. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L⁻¹; pH 3, 6 e 9; CuCr₂O₄/argila = 0,5 g (1 pastilha); 180 minutos sob irradiação de luz visível.



Por meio deste estudo obteve-se as eficiências de 97%, 81% e 70% em pH 3, 6 e 9, respectivamente. Em pH 3 foi obtida a maior eficiência na degradação do Tartrazina, indicando que em meio ácido se encontra a região onde se encontra a melhor condição de degradação do Tartrazina utilizando o composto CuCr₂O₄/argila. Este ensaio motivou mais estudos que levaram à realização da otimização das condições de degradação por meio de um planejamento experimental do tipo Doehlert.

5.6.1. Planejamento de Experimentos

No intuito de avaliar a influência das variáveis no processo e encontrar a condição que possibilita a melhor eficiência na degradação do corante Tartrazina utilizando o composto CuCr₂O₄/argila, foi realizado um planejamento experimental do tipo Doehlert para duas variáveis com triplicata do ponto central.

No planejamento realizado foram estudados dois fatores determinantes para o processo de fotocatalise heterogênea: o pH da solução (x_1) e quantidade de fotocatalisador (x_2), neste caso o composto CuCr₂O₄/argila. Foram mantidos invariáveis tempo de reação (60 minutos, tempo estipulado em estudos preliminares) e a concentração do Tartrazina (50 mg L⁻¹) em cada experimento.

A partir dos resultados iniciais optou-se em trabalhar na faixa de pH ácido variando em cinco níveis 3, 4, 5, 6 e 7 e variar a massa do fotocatalisador em três níveis 0,5, 1,0 e 1,5 gramas

que correspondem a utilização de 1, 2 e 3 pastilhas no processo. Para este estudo foi utilizada a matriz experimental mostrada na Tabela 10.

Tabela 10 - Matriz experimental do Planejamento Experimental do tipo Doehlert para duas variáveis com triplicata do ponto central realizado para otimização das condições de degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.

Experimento	Variáveis e Níveis				Resposta %Eficiência
	Valor codificado		Valor Real		
	x_1	x_2	pH	Massa do compósito (g)	
1.1	0	0	5	1	64,41
1.2	0	0	5	1	63,34
1.3	0	0	5	1	64,97
2	1	0	7	1	36,32
3	0,5	0,866	6	1,5	51,89
4	-1	0	3	1	77,18
5	-0,5	-0,866	4	0,5	54,03
6	0,5	-0,866	6	0,5	44,35
7	-0,5	0,866	4	1,5	74,63

Analisando a Tabela 10 observa-se que o experimento 4 (pH 3 e 1,0 g do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$) apresentou a maior eficiência na remoção do Tartrazina (77,18%) em 60 minutos de reação sob irradiação de luz visível.

O Gráfico de Pareto (Figura 38) mostra a estimativa dos efeitos e por meio dele é possível avaliar e comparar os efeitos significativos no processo de degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Conforme mostrado na Figura 38, todos os efeitos são significativos no processo, apresentando valores acima do valor de $p=0,05$. Sendo que o componente linear do fator pH se mostrou mais significativo, sendo assim o pH é a variável mais importante do sistema. A interação entre o pH e a massa também foi significativa no processo de degradação.

A superfície de resposta obtida para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$, mostrada na Figura 39, mostra que existe um ponto máximo e existe a tendência de aumentar a resposta com a diminuição da variável pH e com o aumento da variável massa.

Figura 38 - Gráfico de Pareto e Estimativa dos Efeitos Significativos na Degradação do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.

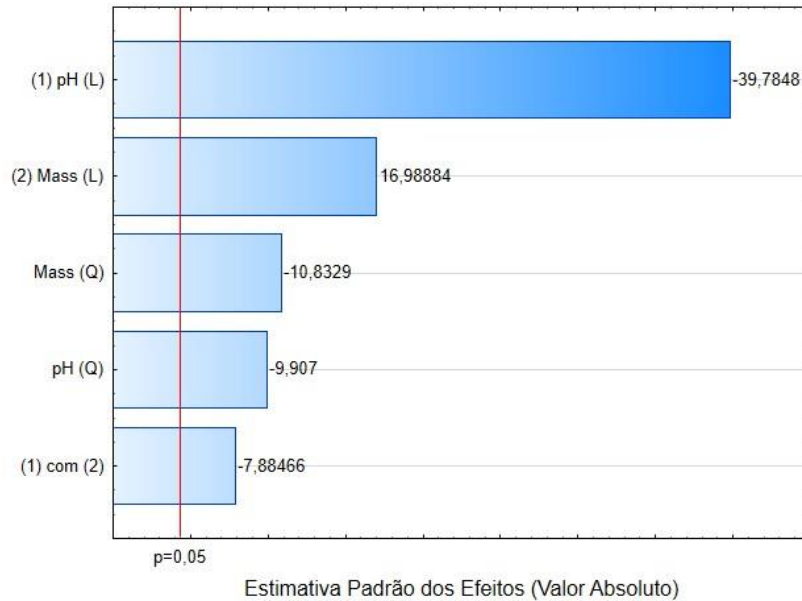
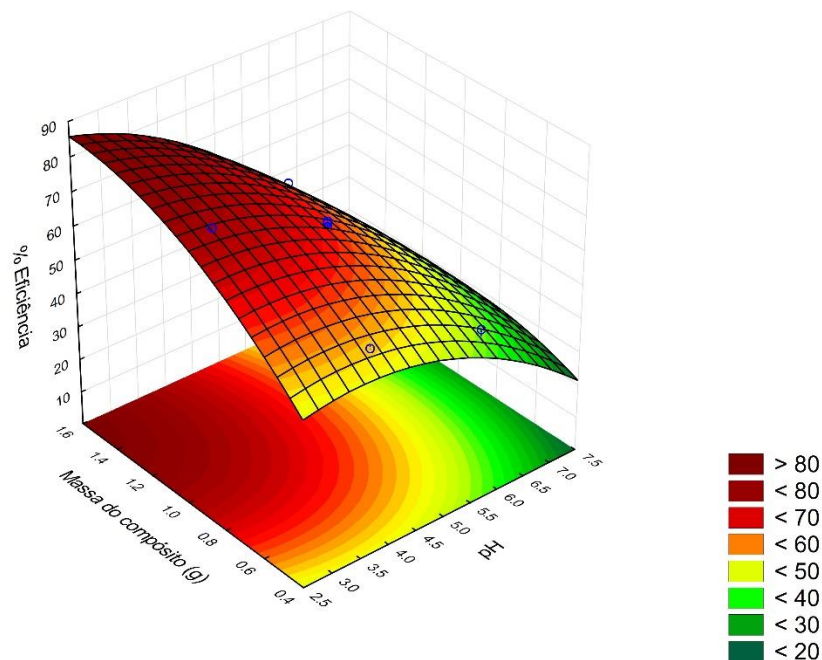


Figura 39 - Superfície de Resposta obtida para a degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.



Os resultados obtidos pela ANOVA (Tabela 11) demonstram que o modelo é representativo com intervalo de confiança de 95%,. O modelo de segunda ordem ajustado não apresenta falta de ajuste de acordo com o teste F ($F_{\text{crit } 1,2 \text{ 95\%}} = 18,5$ e $F_{\text{calc } 1,2} = 17,309$), com coeficiente de determinação $R^2 = 0,990$, indicando que o modelo é capaz de prever adequadamente o comportamento com no mínimo 95% de confiabilidade.

Tabela 11 - Resultados obtidos com a ANOVA para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCr₂O₄/argila.

Fatores	SQ*	GL*	QM*	Teste F	p - valor
(1) pH (L)	1085.66163	1	1085.66163	1582.82787	0.000631182548
pH (Q)	67.32012	1	67.32012	98.1485931	0.0100355186
(2) Massa (L)	197.9649	1	197.9649	288.620644	0.00344685218
Massa (Q)	80.49132	1	80.49132	117.351392	0.00841401816
(1) com (2)	42.6409	1	42.6409	62.1678087	0.015707501
Falta de Ajuste	11.8722667	1	11.8722667	17.3090344	0.0532045933
Erro Puro	1.3718	2	0.6859		
Total SS	1462.8102	8			

*SQ = Soma de quadrados; GL = graus de liberdade; QM = quadrado médio.

Os valores críticos para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCr₂O₄/argila são mostrados na Tabela 12. Os valores críticos expressão em qual pH e massa em que seria obtida a maior resposta, ou seja, maior eficiência na degradação do Tartrazina, sendo aproximadamente pH de 1,05 e massa de 1,8 g. Entretanto, os valores críticos fornecidos tornam o processo inviável pois aumentaria os custos para ajuste do pH e maior massa. Sendo assim, tendo em vista a viabilidade dos ensaios de degradação, estipulou-se como condição ótima para a degradação do Tartrazina pH igual a 3 e 1,0 g do compósito CuCr₂O₄/argila, valores nos quais é possível obter uma boa eficiência de degradação.

Tabela 12 - Valores críticos para a degradação do Tartrazina utilizando o compósito CuCr₂O₄/argila.

Fator	Mínimo Observado	Valores Críticos	Máximo Observado
pH	3.000000	1.044369	7.000000
Massa	0.500000	1.811971	1.500000

Valor da resposta predita = 88,76%

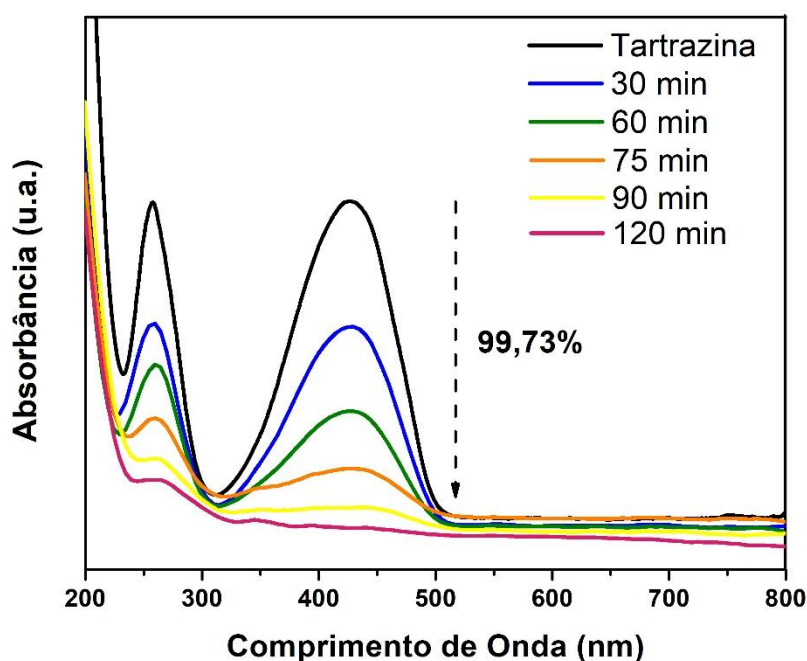
Os resultados obtidos estão coincidindo com os resultados obtidos no estudo da determinação do ponto de carga zero onde era esperada uma maior interação entre a molécula do corante a partícula do fotocatalisador em valores de pH inferiores ao PCZ, ou seja, menor que 6,1. Onde, teoricamente o fotocatalisador assumiria carga positiva e o corante continuaria com carga negativa. Entretanto, os valores críticos mostraram um valor de pH próximo a 1 como ótimo. Na curva do PCZ este ponto não foi avaliado, porém se observada a tendência da curva os valores de pH 2 estão próximos do zero, o que pode indicar que valores de pH menores

que 2 podem ser mais eficientes, mas esses valores não são utilizados por tornarem maior o custo do processo.

5.6.2. Degradação do Tartrazina nas condições otimizadas

No planejamento de experimentos foi utilizado o tempo de 60 min em cada experimento obtendo-se cerca de 78% de degradação do Tartrazina sob irradiação de luz visível, valor que representa uma eficiência satisfatória, podendo ser melhorada aumentando o tempo de irradiação. Sendo assim, realizaram-se ensaios de degradação utilizando as condições ótimas, pH 3 e 1,0 g do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ num tempo de 120 minutos. A Figura 40 mostra o monitoramento da degradação do Tartrazina nas condições citadas.

Figura 40 - Monitoramento espectroscópico da degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ nas condições ótimas. Condições: [Tartrazina inicial] = 50 mg L^{-1} ; pH 3; $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ = 1 g (2 pastilhas); 120 minutos sob irradiação de luz visível.



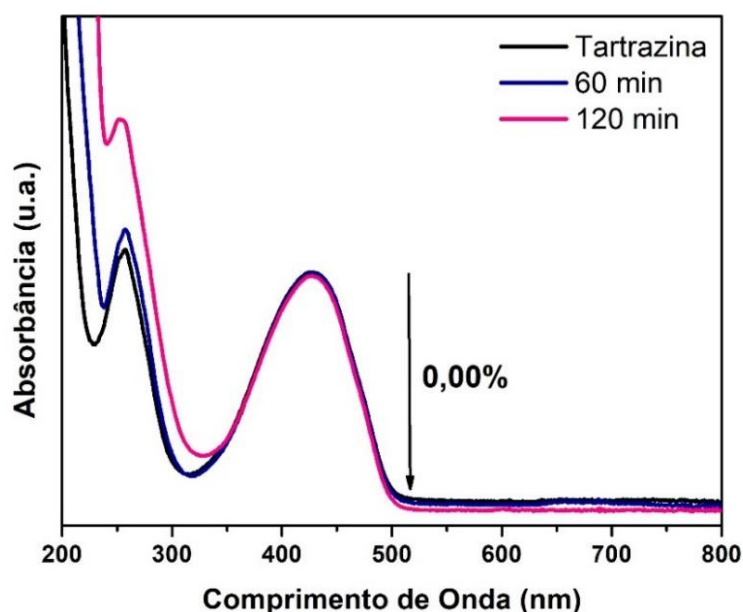
Observando a Figura 40 é possível verificar a diminuição das bandas com o passar do tempo nos comprimentos de ondas máximos em aproximadamente 260 e 430 nm, obtendo-se 99,73% de eficiência na remoção da cor do Tartrazina, considerando a banda em $\sim 430 \text{ nm}$ e uma eficiência superior a 80% considerando a diminuição da banda em $\sim 260 \text{ nm}$, indicando a quebra dos grupos aromáticos da molécula do corante e a remoção da cor, respectivamente. Este resultado confirma a eficiência do compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ na degradação do corante Tartrazina nas condições determinadas, sendo capaz de remover a cor e quebrar os grupos aromáticos presentes na molécula do corante. Além disso, se mostrou um eficiente

fotocatalisador sob luz visível com potencial aplicação em processos de degradação utilizando radiação solar. Em comparação aos estudos preliminares foi obtida uma redução de 33% no tempo de reação (de 180 para 120 minutos) e aumento da eficiência de 97% para 99,73% com a otimização do processo. A redução do tempo de irradiação acarreta um menor custo do processo.

5.6.3. Ensaios de Fotólise e Adsorção do Tartrazina

O ensaio de fotólise realizado permitiu verificar a influência da radiação visível, emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio utilizando o bulbo de vidro, sobre corante Tartrazina. O ensaio de fotólise foi realizado por 120 minutos realizando apenas a irradiação de uma solução de Tartrazina em pH 3 (pH otimizado) sem adicionar o fotocatalisador. O monitoramento do ensaio de fotólise é mostrado na Figura 41.

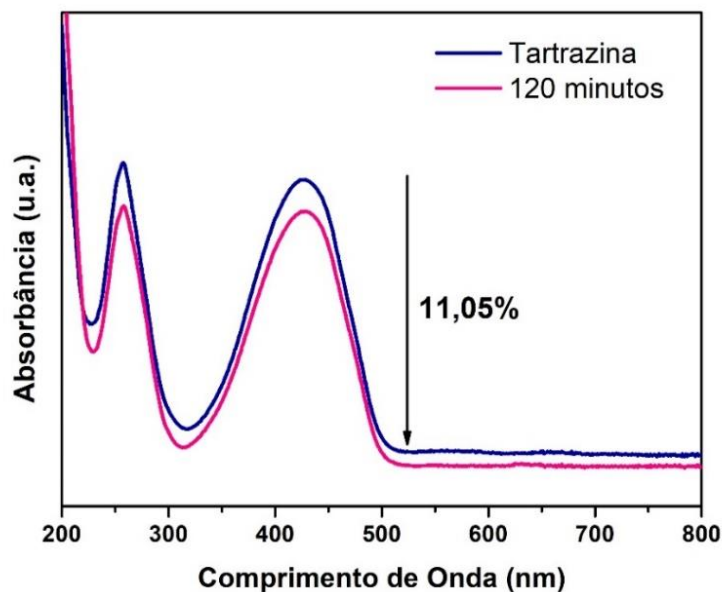
Figura 41 - Fotólise do Tartrazina com radiação visível. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L⁻¹; pH = 3; 120 minutos; sem fotocatalisador.



Analisando a Figura 41 é possível observar nenhuma diminuição das bandas de absorção características do corante Tartrazina após manter a solução 120 minutos sob irradiação. Entretanto, é possível observar um aumento significativo na banda de absorção em aproximadamente 260 nm, que pode indicar a quebra da molécula do Tartrazina levando a formação de subprodutos aromáticos com a fotólise sob luz visível.

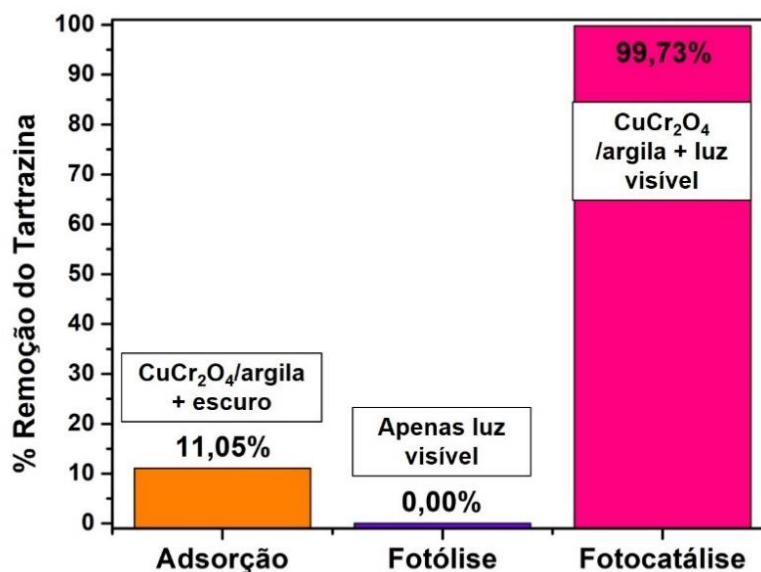
Já no ensaio de adsorção realizado nas condições otimizadas mostrou que o processo de se faz presente devido a diminuição das bandas de absorção do Tartrazina. O monitoramento do ensaio de adsorção é mostrado na Figura 42.

Figura 42 - Ensaio de adsorção do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Condições: [Tartrazina] = 50 mg L⁻¹; pH 3; 1,0g de $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ (2 pastilhas); 120 minutos; no escuro.



Comparando os resultados de fotólise e adsorção com o resultado de fotocatalise utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ averiguou-se que o processo de fotocatalise é predominante na remoção do corante Tartrazina, mas que há uma pequena participação do processo de adsorção. A Figura 43 mostra uma comparação entre os três processos.

Figura 43 - Comparação dos processos de adsorção, fotólise (luz visível) e fotocatalise na remoção do Tartrazina utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.



5.6.4. Estudo cinético das reações de degradação

Os estudos cinéticos foram realizados nas condições de degradação já descritas em um tempo de 120 minutos. Foram avaliadas as cinéticas das reações de degradação do corante Tartrazina por meio do processo de fotocatalise, utilizando como fotocatalisadores a argila bentonita, o CuCr_2O_4 puro e o composto $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Os resultados dos estudos cinéticos da degradação do Tartrazina realizados utilizando os dois modelos cinéticos, de Langmuir – Hinshelwood e Chan & Chu (2003), descritos na metodologia, são mostrados na Tabela 13.

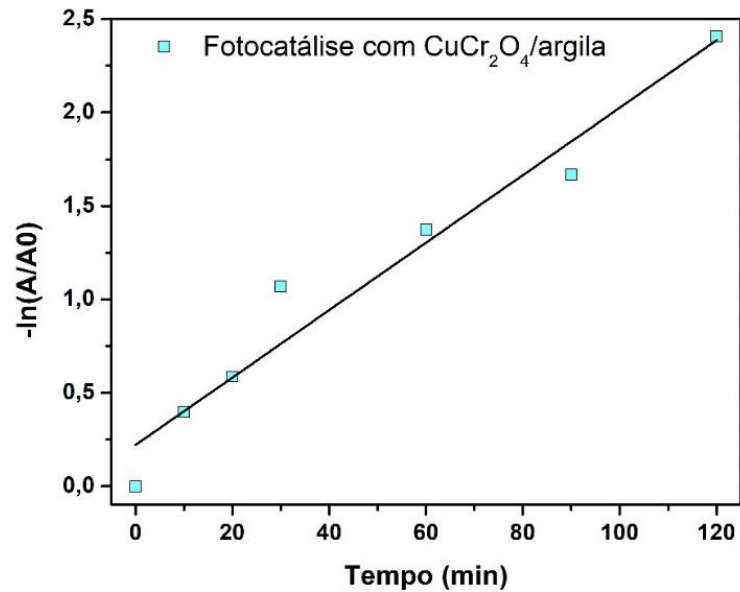
Tabela 13 - Resultados obtidos nos estudos cinéticos da degradação do Tartrazina.

Ensaio	% eficiência	Ordem	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	1/ρ (min ⁻¹)	1/σ	R ²
Fotólise	0,00	-	-	-	-	-	-	-
Argila	19,20	Pseudo 1°	0,00156	444,3	0,987	0,988	0,999	0,998
CuCr_2O_4	85,19	Pseudo 1°	0,0096	71,75	0,988	1,136	1,004	0,999
$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$	99,73	Pseudo 1°	0,0181	38,51	0,974	1,351	1,006	0,998

k = constante de velocidade para o modelo de Langmuir – Hinshelwood; t_{1/2} = tempo de meia vida; 1/ρ = constante de velocidade para o modelo de Chan & Chu; 1/σ = capacidade de oxidação.

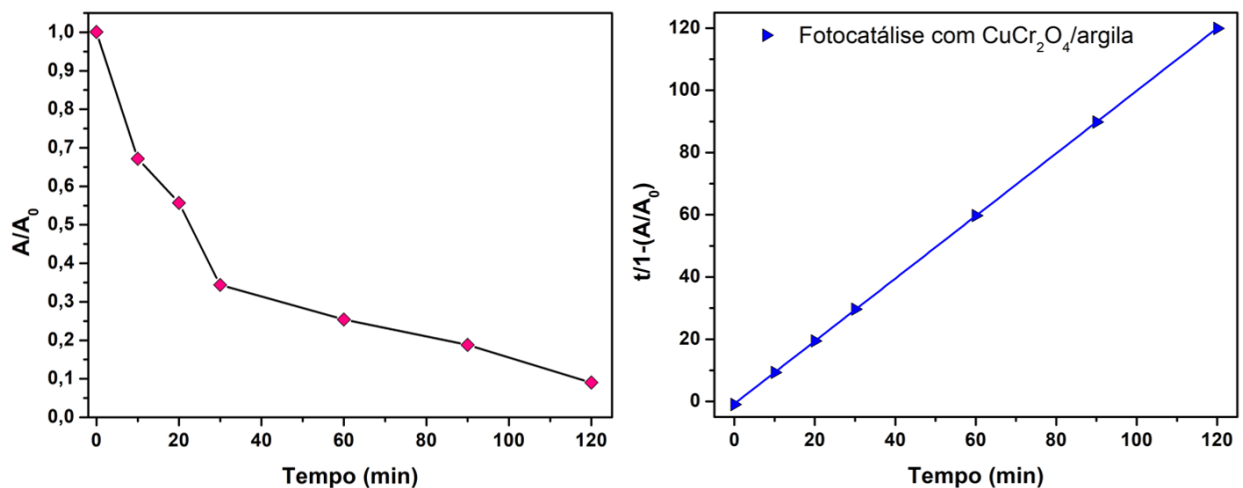
Neste estudo não foi possível determinar os parâmetros cinéticos para o ensaio de fotólise, pois não houve diminuição dos valores de absorvância em relação a amostra do corante inicial obtendo assim 0% de remoção do corante Tartrazina por meio da fotólise. Nos ensaios de fotocatalise é possível observar que a reação de degradação do Tartrazina pode ser descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem utilizando como fotocatalisadores a argila bentonita, o CuCr_2O_4 puro e o composto $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Além disso, quando usado o composto $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ houve um aumento da taxa de velocidade da reação e diminuição do tempo de meia vida, o que refletiu no percentual de degradação superior. A Figura 44 mostra a linearidade do modelo de pseudo-primeira ordem para a degradação do Tartrazina com o composto $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ com coeficiente de correlação de 0,974.

Figura 44 - Cinética de degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir – Hinshelwood.



É possível observar na Tabela 13 que a velocidade da reação ($1/\rho$) e a capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$) tiveram acréscimos nos ensaios de fotocatalise com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Sendo que a fotocatalise com a argila pura apresentou a menor velocidade de reação e menor capacidade de oxidação e a fotocatalise utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ apresentou os maiores valores. Na Figura 45 é possível observar que o modelo cinético aplicado a degradação do Tartrazina utilizando o processo de fotocatalise com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ demonstrou elevada aplicabilidade, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,99, representando um bom ajuste aos dados experimentais a este modelo.

Figura 45 - Cinética da Degradação do Tartrazina com o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ aplicando o modelo de Chan e Chu (2003).

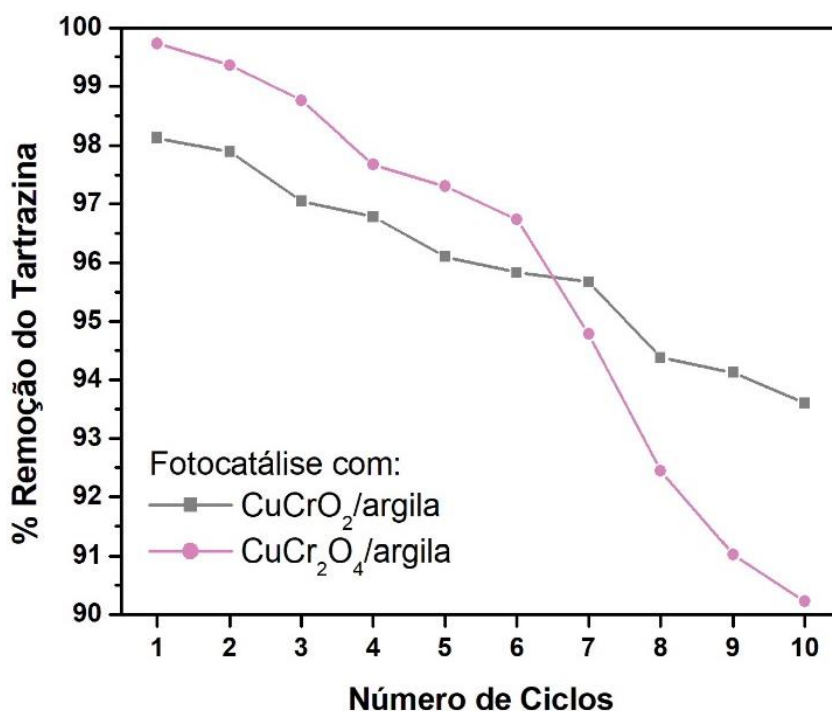


5.7. ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DAS PASTILHAS DOS COMPÓSITOS

Um dos interesses do trabalho é tornar o processo de fotocatalise mais prático e rápido, eliminando as etapas de separação dos fotocatalisadores da solução degradada. Sabendo que esta é a principal limitação do processo de fotocatalise, os fotocatalisadores foram desenvolvidos em forma de pastilhas e a imobilização em argila também conferiu ao material maior agregação e resistência mecânica. Sendo assim, o estudo da reutilização das pastilhas consistiu em avaliar a eficiência na degradação do Tartrazina em vários ciclos utilizando as mesmas pastilhas.

A Figura 46 mostra os resultados obtidos em 10 ciclos de reutilização na degradação do Tartrazina utilizando os compostos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ nas condições de degradação já especificadas.

Figura 46 - Estudo da reutilização das pastilhas dos compostos CuCrO_2 e CuCr_2O_4 formados com argila bentonita frente a 10 ciclos de reutilização.



Analisando os resultados mostrado é possível observar que as pastilhas dos compostos foram resistentes e apresentaram eficiência significativa mesmo depois de 10 ciclos de reutilização, mostrando eficiência superior a 90%. Outro ponto possível de observar é que após 10 ciclos o composto $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ se mostrou mais eficiente na remoção do Tartrazina do que o composto $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$, indicando que o primeiro mantém quase constante sua eficiência enquanto a do segundo diminui mais a cada ciclo.

A diminuição da eficiência após cada ciclo pode estar relacionada com uma pequena perda de massa evidenciada. Sabendo que em cada ciclo foram usadas duas pastilhas de cada compósito foi realizada a pesagem delas antes e após os 10 ciclos. Antes do primeiro ciclo as duas pastilhas do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ pesavam 1,008 g e após os 10 ciclos pesavam 0,952 g, o que representa 5,5% de perda de massa. Já para o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$, as duas pastilhas inicialmente pesavam 1,034g e após o 10 ciclo pesavam 0,927g, que representa uma perda de massa de 10,3%. Essa perda de massa pode ter sido causada durante o manuseio das pastilhas ou mesmo durante o processo fotocatalítico. Apesar disso, o estudo de reutilização mostra que as pastilhas podem ser utilizadas várias vezes, com pouca perda de massa e elevada eficiência na degradação do Tartrazina. Vale ressaltar que a perda de massa das pastilhas do compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ foi menor, o que pode justificar sua maior eficiência após os 10 ciclos.

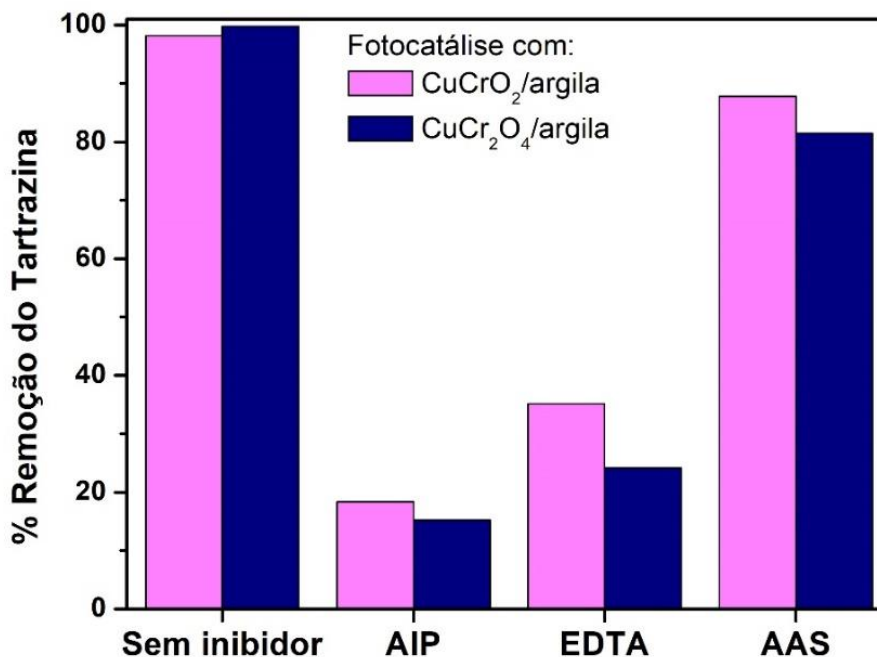
5.8. ESTUDO DAS ESPÉCIES ATIVAS NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

No processo de fotodegradação muitos tipos de espécies reativas fotoinduzidas, incluindo radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), lacuna (h^+) e radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e outros, podem ser gerados. O estudo das espécies ativas consistiu em adicionar ao meio sequestradores/inibidores específicos para cada espécie e assim verificar a influência na taxa de degradação do Tartrazina. Sendo assim, para investigar quais espécies desempenham um papel principal na degradação do Tartrazina, foram adicionados álcool isopropílico (IPA), etilenodiaminotetracetato dissódico (EDTA) e ácido ascórbico (AAS) foram usados como sequestradores/inibidores de $\text{HO}\bullet$, h^+ e $\text{O}_2^{\bullet-}$, respectivamente. Os ensaios foram realizados nas condições de degradação do Tartrazina otimizadas utilizando os compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.

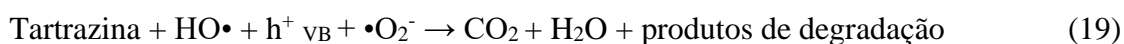
A Figura 47 mostra os resultados dos ensaios de captura das espécies ativas no meio fotocatalítico quando realizados ensaios de fotocatalise utilizando os compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.

É possível observar com a adição de álcool isopropílico no meio fotocatalítico houve uma diminuição acentuada na eficiência na degradação do corante Tartrazina, o que significa que os radicais $\text{HO}\bullet$ desempenham um papel fundamental no processo. Além disso, após a adição de EDTA ao meio notou-se uma diminuição da eficiência indicando que as lacunas (h^+) fotogeradas são importantes no processo de fotocatalise. É notável uma pequena diminuição da taxa de degradação quando adicionado o ácido ascórbico evidenciando a presença dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ no processo.

Figura 47 - Estudos das espécies ativas no meio fotocatalítico com a presença de sequestradores.



Sendo assim, o mecanismo proposto de degradação fotocatalítica do Tartrazina usando os compósitos CuCrO₂/argila e CuCr₂O₄/argila pode ser descrito pelas equações 16-19:



Em todos os casos foi evidenciada a participação das três espécies estudadas, com maior ou menor impacto sobre a eficiência de degradação, fato que leva a confirmação de que a fotocatalise heterogênea é um processo com grande complexidade devido a presença de várias reações que levam a geração de espécies com potencial para a degradação. Apesar de ser difícil determinar com exatidão um mecanismo, o fato da fotocatalise ser um misto de reações leva este processo a apresentar uma elevada eficiência na degradação de diversos compostos persistentes e perigosos.

A grande maioria dos estudos de captura de espécies ativas em processos de fotocatalise heterogênea relatam que os radicais HO• desempenham papel fundamental na degradação de contaminantes devido ao seu alto poder de oxidação, mas mostram que as outras espécies reativas também estão presentes. Sendo assim, a degradação dos contaminantes pode ser

atribuída as várias reações que acontecem simultaneamente no durante o processo de fotocatalise (ABROSHAN, 2018; CHACHVALVUTIKUL, 2019; XIAO, 2015).

5.9. POSSÍVEL MECANISMO DE FOTOATIVIDADE DOS COMPÓSITOS FORMADOS COM ARGILA BENTONITA

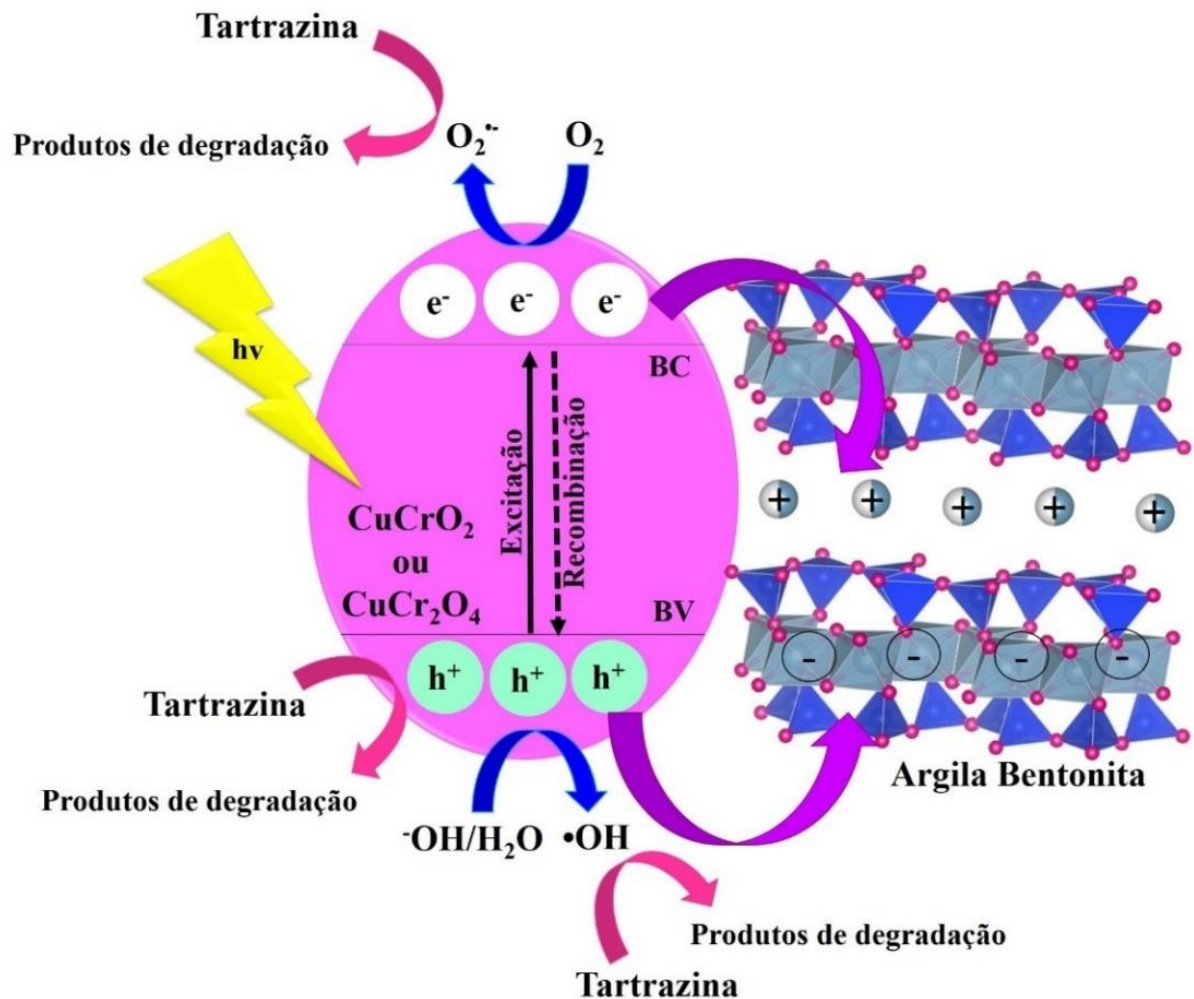
Neste trabalho ficou evidenciado que a formação de compósitos com os semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 em argila bentonita levou a materiais com atividades fotocatalíticas aprimoradas que apresentaram eficiências superiores na degradação do Tartrazina. Com base nisso, existem algumas razões pelas quais pode ter sido observada o aumento da eficiência fotocatalítica dos compósitos formados com argila bentonita, todas com base nos resultados já mostrados neste trabalho e na literatura consultada.

As três principais razões para o aumento da eficiência compósitos formados com argila podem ser: (a) o aumento da área superficial e porosidade que oferece mais sítios para interação da molécula do corante com a superfície do fotocatalisador e assim também da adsorção; (b) a presença de cátions intercáláveis que podem capturar elétrons (e^-) fotogerados; e (c) por interação eletrostática as lacunas (h^+) fotogeradas na superfície do semicondutor pode migrar para a argila que tem carga superficial permanente negativa. As duas últimas razões puderam ser evidenciadas por meio da análise de fotoluminescência que indicou a diminuição da taxa de recombinação. A migração do elétron e lacuna do semicondutor para a argila suprime a recombinação de carga o que prolonga a atividade do fotocatalisador deixando as espécies $\text{HO}\bullet$, h^+ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ ativas por mais tempo para a degradação do corante.

Com base no que foi discutido acima, a Figura 48 mostra um esquema que mostra os processos envolvidos na degradação do Tartrazina pelo processo de fotocatalise utilizando os compósitos formados com argila bentonita.

Alguns trabalhos relatam que argila bentonita tem excesso de carga negativa em sua estrutura cristalina devido as substituições isomórficas que são compensadas pela presença de cátions trocáveis, resultando numa carga global neutra. Entretanto, quando a argila bentonita é dispersa em água os cátions trocáveis, como os íons sódio, podem se difundir e deixando a superfície da argila com carga permanente negativa. Devido a isso, os elétrons podem ser capturados e as lacunas podem migrar de maneira eficiente para a superfície da argila devido a interação eletrostática. Assim, a recombinação de cargas pode ser facilmente suprimida, deixando os transportadoras de carga disponíveis e aumentando a atividade fotocatalítica (LACERDA, 2020; LI, 2014; MISHRA, 2018b; SRAW, 2018; SZCZEPANIK, 2017).

Figura 48 - Proposta de mecanismo de fotodegradação do Tartrazina com os compósitos formados com argila bentonita.



Fonte: A autora

Impulsionadas pelo processo de calcinação, as camadas da argila bentonita são divididas em muitas folhas mais finas e o contato da argila bentonita com os semicondutores é estreitado, o que pode fortalecer a interação eletrostática entre eles (LI, 2014).

Da mesma forma este mecanismo foi proposto em trabalhos em que foi realizada a imobilização de semicondutores em materiais que apresentam propriedades semelhantes a argila. Um exemplo é encontrado em FU et al (2013) onde o compósito de TiO₂ com nitreto de boro hexagonal, h-BN/TiO₂, devido à interação eletrostática, o h-BN carregado negativamente pode promover a migração das h⁺ da maior parte do TiO₂ à sua superfície e consequentemente foi evidenciada a melhora na atividade fotocatalítica.

5.10. DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS

Tendo em vista que os fenóis podem ser substâncias nocivas e estar presentes em efluentes industriais como subprodutos de degradação de corantes, foram realizados ensaios para determinação de fenóis totais nas amostras após o processo de degradação utilizando os compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Também foi realizada a determinação de fenóis totais para as amostras que passaram pelo processo de fotólise. Entretanto, para todas as amostras não foi possível a determinação da concentração de fenóis totais, pois se encontravam abaixo do limite de quantificação proposto na metodologia. Isso indica que se houver a presença de fenóis, estes estão abaixo do limite permitido pela resolução CONAMA 430/2011 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que determina a concentração máxima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis em efluentes e águas residuais.

5.11. DETERMINAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS

Os principais produtos de degradação de corantes do tipo azo são aminas aromáticas devido à quebra as ligações $-\text{N}=\text{N}-$. As aminas aromáticas são conhecidas por sua elevada toxicidade e por seu potencial carcinogênico e mutagênico após metabolizada pelos organismos. É reportado que as principais aminas aromáticas formadas na degradação do azocorante Tartrazina são a benzidina, o ácido sulfanílico e outras (ATLI ŞEKEROĞLU et al., 2017; MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007). Sendo assim, a determinação de aminas aromáticas nas amostras após o processo de degradação é extremamente importante. O método utilizado é simples e a concentração total de aminas pode ser determinada por espectroscopia de UV-vis conforme a metodologia citada.

Foram sujeitas a análise para determinação de aminas aromáticas as amostras do azocorante Tartrazina que passaram pelo processo de fotocatalise heterogênea utilizando os compósitos $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$. Os ensaios de degradação aconteceram nas condições otimizadas, sendo certificada a remoção total da cor a olho nu para evitar interferências nos resultados. Devido à forte coloração das amostras após a fotólise, não foram realizados ensaios de determinação de aminas aromáticas nestas amostras.

A concentração de aminas aromáticas determinada para a amostra degradada utilizando o compósito $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$ nas condições otimizadas foi de $1,18 \text{ mg L}^{-1}$, lembrando que a concentração inicial do corante usado foi de 50 mg L^{-1} , e a concentração para a amostra degradada utilizando o compósito $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ nas condições otimizadas ficou abaixo do limite de quantificação proposto pelo método,. Este estudo presume que há formação de aminas

aromáticas com a degradação do azocorante Tartrazina um ponto preocupante que afeta diretamente a toxicidade das amostras.

5.12. ENSAIOS DE TOXICIDADE

A toxicidade é um estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos adversos ou tóxicos de substâncias químicas ou outros materiais antropogênicos em organismos aquáticos. Os efeitos tóxicos incluem mortalidade, bem como mudanças no crescimento, desenvolvimento, reprodução e comportamento dos organismos .

Sabendo que a degradação incompleta de corantes do tipo azo podem levar a formação de aminas aromáticas altamente tóxicas, os testes de toxicidade são ferramentas importantes que foram utilizadas a fim de complementar o trabalho e avaliar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea na degradação do corante Tartrazina utilizando os novos compósitos preparados $\text{CuCrO}_2/\text{argila}$ e $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{argila}$.

5.12.1. Ensaio de Fitotoxicidade para *Lactuca sativa*

Ensaio de fitotoxicidade podem fornecer informações importantes sobre o possível efeito de contaminantes sobre a flora aquática e próxima aos corpos d'água. Mesmo que a *Lactuca sativa* não faça parte da flora aquática ela é uma espécie interessante, de fácil acesso e altamente sensível a diversos tipos de contaminantes que causam a inibição de seu crescimento e por isso comumente usada em testes de fitotoxicidade, além de ser uma espécie importante do ponto de vista da horticultura (LYU et al., 2018).

Dessa forma, ensaios foram realizados para avaliar a fitotoxicidade da amostra de Tartrazina antes e depois do processo de degradação. Para isso foram avaliados parâmetros como a germinação e crescimento das raízes de sementes de *Lactuca sativa*. Os resultados obtidos por meio dos ensaios de fitotoxicidade que foram expostos às amostras de Tartrazina antes e depois do processo de degradação são mostrados na Tabela 14.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 14 é possível observar que no controle negativo o percentual de germinação das sementes é de 100% e quando as sementes são expostas ao corante Tartrazina a uma concentração de 50 mg L^{-1} a porcentagem de germinação é de 0%, além disso, houve a inibição do crescimento das raízes. Isso significa que o Tartrazina nesta concentração apresentou fitotoxicidade para a *Lactuca sativa* inibindo sua germinação e crescimento de raízes.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de fitotoxicidade para *Lactuca sativa* frente ao azocorante Tartrazina antes e após o tratamento.

Amostra	Comprimento radícula (cm)	DP	ICR	IG%	Efeito Crescimento Radicular
Controle negativo	2,75	0,50	-	100	-
Tartrazina 50 mg L ⁻¹	-	-	-	0,00	I
Degradação com CuCrO ₂ /argila	2,78	0,58	1,01	100	SE
Degradação c/ CuCr ₂ O ₄ /argila	2,44	0,32	0,89	100	SE

Legenda: (DP) Desvio Padrão; (ICR) Índice de Crescimento Relativo; (IG%) Índice de Germinação; (I) Inibição; (SE) Sem Efeito; (-) Não estimado.

As sementes de *Lactuca sativa* foram expostas a amostras do Tartrazina após o processo de degradação via fotocatalise heterogênea. Conforme observado na Tabela 14, para os organismos expostos às amostras degradadas utilizando o compósito CuCrO₂/argila e CuCr₂O₄/argila nas condições otimizadas, o percentual de germinação foi de 100%. Os valores de ICR obtidos estão entre 0,8 e 1,2 indicando que não existem efeitos significativos que influenciam o crescimento, ou seja, não há inibição nem estimulação do crescimento das raízes (YOUNG et al., 2012b). Entretanto, é possível observar que o ICR obtido no teste com as sementes expostas à amostra degradada com o compósito CuCrO₂/argila foi maior quando comparado ao teste com as sementes expostas à amostra degradada com o compósito CuCr₂O₄/argila. Esses resultados indicam que após o tratamento via fotocatalise heterogênea as amostras não apresentam fitotoxicidade sugerindo a eficiência na remoção do corante Tartrazina e possíveis subprodutos de degradação, como aminas aromáticas.

5.12.2. Ensaio de Ecotoxicidade Aguda para *Daphnia magna*

Ensaio de toxicidade com organismos aquáticos podem fornecer importantes informações quanto aos impactos de vários tipos de substâncias ao meio ambiente. Os testes de toxicidade com organismos aquáticos consistem em expor organismos representativos do ambiente, por um determinado intervalo de tempo, a várias concentrações de uma ou mais substâncias e avaliar os efeitos tóxicos (IMMICH; SOUZA; SOUZA, 2009).

Daphnia magna é um microcrustáceo que tem sido amplamente utilizado como organismo de teste em estudos de toxicidade aguda e crônica de vários compostos químicos presentes em ecossistemas aquáticos. É a espécie mais utilizada no mundo para testes de toxicidade devido à sua sensibilidade a agentes tóxicos. Esse microcrustáceo possui ciclo curto e se reproduz por partenogênese, sendo de fácil manuseio em laboratório (ABNT, 2016; IMMICH, 2009).

Nos testes realizados, o microcrustáceo *Daphnia magna* foi exposto às soluções de Tartrazina antes e após o processo de degradação e suas respectivas diluições. Após 48h de exposição observou-se a imobilidade dos organismos para então avaliar o fator de toxicidade (FT) que representa a toxicidade por porcentagem de diluição. O FT é dado pelo fator de diluição (Fd) da maior concentração de amostra em que não foi observada imobilidade superior a 10%, ou seja, o FT representa a primeira de uma sequência de diluições de uma amostra na qual o efeito tóxico agudo no organismo em teste não é mais observado. As amostras selecionadas para a análise estão listadas abaixo.

- I. Solução de Tartrazina inicial a 50 mg L^{-1} antes do processo de degradação;
- II. Solução após o processo de degradação com o compósito CuCrO_2 /argila;
- III. Solução após o processo de degradação com o compósito CuCr_2O_4 /argila.

Os resultados completos obtidos com a realização dos testes de toxicidade utilizando o organismo *Daphnia magna* para as amostras listadas acima, são mostrados na Tabela 15 para a amostra I, na Tabela 16 os resultados obtidos para a amostra II e na Tabela 17 os resultados obtidos para a amostra III.

Tabela 15 - Resultados completos obtidos nos ensaios de toxicidade com *Daphnia magna* para a amostra de Tartrazina inicial.

I - Tartrazina inicial					
FT (% amostra)	Réplica A	Réplica B	Réplica C	Total	Imobilidade (%)
1 (100%)	10	10	10	30	100
2 (50%)	0	0	0	0	0
4 (25%)	0	0	0	0	0
8 (12,5%)	0	0	0	0	0
16 (6,25%)	0	0	0	0	0
32 (3,125%)	0	0	0	0	0
64 (1,56%)	0	0	0	0	0
FT 2 (50%)					

Tabela 16 - Resultados completos obtidos nos ensaios de toxicidade com *Daphnia magna* para a amostra após degradação com o compósito CuCrO₂/argila.

II - Solução após degradação com CuCrO₂/argila					
FT (% amostra)	Réplica A	Réplica B	Réplica C	Total	Imobilidade (%)
1 (100%)	0	0	0	0	0
2 (50%)	0	0	0	0	0
4 (25%)	0	0	0	0	0
8 (12,5%)	0	0	0	0	0
16 (6,25%)	0	0	0	0	0
32 (3,125%)	0	0	0	0	0
64 (1,56%)	0	0	0	0	0
FT 1 (100%)					

Tabela 17 - Resultados completos obtidos nos ensaios de toxicidade com *Daphnia magna* para a amostra após degradação com o compósito CuCr₂O₄/argila.

III - Solução após degradação com CuCr₂O₄/argila					
FT (% amostra)	Réplica A	Réplica B	Réplica C	Total	Imobilidade (%)
1 (100%)	10	10	10	30	100
2 (50%)	3	2	3	8	26,66
4 (25%)	0	0	0	0	0
8 (12,5%)	0	0	0	0	0
16 (6,25%)	0	0	0	0	0
32 (3,125%)	0	0	0	0	0
64 (1,56%)	0	0	0	0	0

FT 4 (25%)

Sabendo que, o resultado do ensaio expresso em FT é o menor fator de diluição (maior % de amostra) em que há imobilidade igual ou inferior a 10% do número total de organismos presentes nas 3 réplicas (30 neonatos), a conclusão dos resultados obtidos nos ensaios é mostrado na Tabela 18.

Tabela 18 - Resumo e conclusão dos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade com *Daphnia magna*.

Amostra	Resultado FT (% amostra)	Conclusão
I	2 (50)	Tóxico
II	1 (100)	Não Tóxico
III	4 (25)	Tóxico

As conclusões mostradas na Tabela 18 representam a qualificação da amostra, sendo assim a amostra é considerada não tóxica quando FT = 1 e tóxica quando FT > 1, quanto maior o FT, mais tóxica é a amostra.

A solução inicial do Tartrazina (amostra I) apresentou FT = 2, ou seja, é necessário diluir 1 unidade da solução de corante com 1 unidade de água para evitar qualquer efeito prejudicial à saúde do ambiente aquático. A solução de Tartrazina após a degradação com o compósito

CuCrO₂/argila (amostra II) apresentou FT = 1, ou seja, a amostra não é tóxica sem a necessidade de diluição. Já a solução de Tartrazina após a degradação com o compósito CuCr₂O₄/argila é considerada tóxica pois apresentou um FT = 4, sendo assim, para evitar qualquer efeito prejudicial ao ambiente aquático é necessário diluir 1 unidade da solução de corante com 3 unidades de água.

Os resultados indicam que o processo de fotocatalise utilizando o compósito CuCrO₂/argila como fotocatalisador foi eficiente na degradação do Tartrazina, inicialmente tóxico, não apresentando toxicidade aguda para o organismo teste após o processo de degradação. Este resultado sugere não houve formação de subprodutos de degradação tóxicos ao final do processo em baixíssimas concentrações nas quais o organismo teste não foi sensível.

Já a solução após degradação com o compósito CuCr₂O₄/argila apresentou um aumento da toxicidade em relação a solução de Tartrazina inicial. Este resultado indica que mesmo com a completa remoção da cor do Tartrazina após o processo de degradação ocorreu a mortalidade do organismo teste com apenas 25% de amostra. Esse aumento da toxicidade sugere que houve a formação de subprodutos de degradação tóxicos, como aminas aromáticas, em concentrações em que o organismo teste foi sensível. Este resultado corrobora com os resultados mostrados na determinação de aminas aromáticas em que foi detectada a sua presença na amostra degradada com o compósito CuCr₂O₄/argila, refletindo na toxicidade.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados por meio da caracterização química, estrutural e morfológica dos semicondutores individuais CuCrO_2 e CuCr_2O_4 , conclui-se que a síntese pelo método de autocombustão utilizada apresentou grande eficiência na obtenção dos materiais com elevada pureza e homogeneidade, bem como vantagens como fácil operacionalidade e rapidez. Além disso, foi possível elucidar aspectos relacionados a absorção de luz e as energias de bandgap dos materiais obtidos, resultados que confirmaram o potencial dos materiais para utilização em processos fotocatalíticos.

A caracterização dos compósitos dos CuCrO_2 e CuCr_2O_4 formados com argila bentonita confirmou a eficiência no método de impregnação úmida na incorporação dos semicondutores na matriz de argila. Além disso, confirmou-se que os semicondutores se encontram depositados na superfície da argila.

A análise de fotoluminescência indicou que houve a diminuição da taxa de recombinação dos compósitos formados com argila bentonita em comparação aos semicondutores individuais. Os resultados de BET unidos aos resultados de fotoluminescência indicam que a argila aprimora propriedades físicas importantes para a atividade fotocatalítica dos semicondutores. Os compósitos mostraram um aumento da área superficial, volume e diâmetro dos poros, fator que favorece o processo fotocatalítico.

Nos ensaios fotocatalíticos da degradação do azo corante Tartrazina ficou evidenciado que os compósitos formados com argila bentonita são muito mais eficientes apresentando maiores taxas de degradação e cinéticas muito mais rápidas que os semicondutores em sua forma individual. Estudos cinéticos foram realizados para dar suporte a estes resultados. Além disso, foram avaliados os processos de fotólise e adsorção que quando comparados aos resultados de fotocatalise confirmaram que esta é o processo predominante na remoção do Tartrazina.

Foi possível otimizar as condições de degradação explorando diferentes condições experimentais utilizando os compósitos formados com argila, para isso foi usado o planejamento experimental do tipo Doehlert que mostrou informações significativas sobre o processo fotocatalítico.

Os baixos valores de bandgap obtidos tornam os fotocatalisadores promissores para a degradação com luz visível e com possibilidade de ser promissor na degradação de contaminantes sob luz solar, apresentando grandes vantagens em relação ao TiO_2 , ZnO e outros fotocatalisadores já estudados.

O estudo de reutilização das pastilhas dos fotocatalisadores realizado nas condições de degradação especificadas para cada compósito mostraram que as pastilhas são resistentes frente a 10 ciclos de degradação, apresentando eficiência de degradação superiores a 90%.

Os estudos das espécies ativas no meio reacional mostraram que os radicais hidroxila exercem papel fundamental na degradação do Tartrazina, porém as lacunas e radicais superóxido também estão presentes, formando uma mistura de reações que leva a degradação do contaminante em estudo. Com base nos resultados apresentados e embasados na literatura, foi possível descrever um provável mecanismo de fotoatividade dos compósitos formados com argila bentonita.

Foram estudados aspectos importantes como a determinação de fenóis, aminas aromáticas e testes de toxicidade das amostras degradadas, onde foi possível observar que durante o processo de degradação do azocorante pode haver a formação de subprodutos que afetam a toxicidade das amostras.

Os ensaios de toxicidade mostraram que por meio do processo de fotocatalise é possível diminuir a toxicidade do azocorante, mas que pode a formação de subprodutos como as aminas aromáticas afeta diretamente a toxicidade das amostras.

Sendo assim, podemos concluir que os principais objetivos do estudo de imobilização dos semicondutores em argila bentonita, que foram utilizar na forma de pastilha para tornar o processo de fotocatalise fácil e prático, além de tornar possível a sua reutilização e aprimorar a sua atividade fotocatalítica por meio do sinergismo entre as propriedades dos semicondutores e da argila, foram alcançados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como etapas futuras e aprimoramento do trabalho podem ser realizados os seguintes pontos:

- Estudos da mineralização do Tartrazina por meio da análise de Carbono Orgânico Total.
- Os compósitos podem ser aplicados na degradação de efluente real.
- Além disso, ensaios de degradação com luz solar podem ser realizados utilizando o compósito CuCr_2O_4 /argila devido ao seu grande potencial na degradação sob luz visível.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAHMAN, E. A.; HEGAZEY, R.M.; KOTP, Y. H.; ALHARBI, A. Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles from Egyptian insecticide cans for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet dyes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 222, p. 117195, 2019.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (*Cladocera*, *Crustacea*), 2016.
- ABROSHAN, E.; FARHADI, S.; ZABARDASTI, A. Novel magnetically separable Ag₃PO₄/MnFe₂O₄ nanocomposite and its high photocatalytic degradation performance for organic dyes under solar-light irradiation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 178, p. 154–163, 2018.
- ACHARYYA, S. S.; GHOSH, S.; ADAK, S.; TRIPATHI, D.; BAL, R. Fabrication of CuCr₂O₄ spinel nanoparticles: A potential catalyst for the selective oxidation of cycloalkanes via activation of Csp₃-H bond. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 145–150, 2015.
- AHMAD, T.; PHUL, R.; ALAM, P.; LONE, I. H.; SHAHAZAD, M.; AHMED, J.; AHAMAD, T.; ALSHEHRI, S. M. Dielectric, optical and enhanced photocatalytic properties of CuCrO₂ nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. 44, p. 27549–27557, 2017.
- AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.
- AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M.S.; KHAN, M.Z.H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 2019.
- ALCANTARA-COBOS, A.; SOLACHE-RIOS, M.; GUTIÉRREZ-SEGURA, E. Nobel Materials (ZnO Nanoparticles and ZnO Nanoparticles Supported on a Zeolite) for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 8, p. 199, 2019.
- ALI, M. H. H.; AL-AFIFY, A. D.; GOHER, M. E. Preparation and characterization of graphene – TiO₂ nanocomposite for enhanced photodegradation of Rhodamine-B dye. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 44, n. 4, p. 263–270, 2018.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- ANAISSI, F. J.; MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5 (4), p. 249–256, 2013.
- AOUDJIT, L.; MARTINS, P. M.; MADJENE, F.; PETROVYKH, D. Y.; LANCEROS-MENDEZ, S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 408–416, 2018.
- ASILTÜRK, M.; ŞENER, Ş. TiO₂-activated carbon photocatalysts: Preparation,

characterization and photocatalytic activities. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 354–363, 2012.

ATLI ŞEKEROĞLU, Z. et al. Effects of tartrazine on proliferation and genetic damage in human lymphocytes. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 27, n. 5, p. 370–375, 2017.

BENDJAMA, H. et al. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black. **Marine pollution bulletin**, v. 126, p. 557–564, 2018.

BENINCÁ, C. et al. Degradation of an Azo Dye (Ponceau 4R) and Treatment of Wastewater from a Food Industry by Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 35, n. 4, p. 295–301, jul. 2013.

BRASIL. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 239, DE 26 DE JULHO DE 2018. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. v. 2018, p. 300, 2018.

BRITO, D. F.; DA SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018.

CHACHVALVUTIKUL, A.; JAKMUNEE, J.; THONGTEM, S.; KITTIWACHANA, S.; KAOWPHONG, S. Novel FeVO₄/Bi₇O₉I₃ nanocomposite with enhanced photocatalytic dye degradation and photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 475, p. 175–184, 2019.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305–311, 2003.

CHANGOTRA, R.; RAJPUT, H.; DHIR, A. Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 175–184, 2019.

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

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol–gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 3–4, p. 255–264, 2006.

CHING, W. H.; LEUNG, M.; LEUNG, D. Y. C. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. **Solar Energy**, v. 77, n. 2, p. 129–135, 2004.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

COSTA, A. P. J.; SILVA, A. L.; MARTINS, R. DOS S. Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori Alimentos LTDA . 1. **Revista de Graduação UNIVEM**, v. 1, n. 2, p. 6–22, 2009.

DEWIL, R. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DOS SANTOS, A. J.; SIRÉS, I.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant. **Chemosphere**, v. 210, p. 1137–1144, 2018.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862–6868, 2012.

DURSUN, S.; KAYA, I. C.; KALEM, V.; AKYILDIZ, H. UV/visible light active CuCrO₂ nanoparticle–SnO₂ nanofiber p–n heterostructured photocatalysts for photocatalytic applications. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 41, p. 14662–14678, 2018.

EL-KASSAS, H. Y.; MOHAMED, L. A. Bioremediation of the textile waste effluent by *Chlorella vulgaris*. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 40, n. 3, p. 301–308, 2014.

ELLOUZE, S.; KESSEMTINI, S.; CLEMATIS, D.; CERISOLA, G.; PANIZZA, M.; ELAOU, S. C. Application of Doehlert design to the electro-Fenton treatment of Bismarck Brown Y. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 34–39, 2017.

FAN, J.; CHEN, D.; LI, N.; XU, Q.; LI, H.; HE, J.; LU, J. Adsorption and biodegradation of dye in wastewater with Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) core–shell bio-nanocomposites. **Chemosphere**, v. 191, p. 315–323, 2018.

FERNÁNDEZ, R.; RUIZ, A. I.; CUEVAS, J. The role of smectite composition on the hyperalkaline alteration of bentonite. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 83–94, 2014.

FONSECA, C. G.; DE CARVALHO, G. S. G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132–140, 2016.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

FU, X.; HU, Y.; YANG, Y.; LIU, W.; CHEN, S. Ball milled h-BN: An efficient holes transfer promoter to enhance the photocatalytic performance of TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 102–110, 2013.

GAMOUDI, S.; SRASRA, E. Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. **Journal of Molecular Structure**, v. 1193, p. 522–531, 2019.

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

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

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 5, p. 1062–1067, 2011.

HASSAAN, M. A.; EL NEMR, A.; MADKOUR, F. F. Advanced oxidation processes of Mordant Violet 40 dye in freshwater and seawater. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, n. 1, p. 1–9, 2017.

HIBBERT, D. B. Experimental design in chromatography: A tutorial review. **Journal of Chromatography B**, v. 910, p. 2–13, 2012.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

IMMICH, A. P. S.; SOUZA, A. A. U. DE; SOUZA, S. M. DE A. G. U. DE. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1580–1585, 2009.

JACOBS, L. C. V.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Degradação fotoeletroquímica do corante azul QR 19 em solução aquosa. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 895–899, 2012.

KARIMI, L.; ZOHOORI, S.; YAZDANSHENAS, M. E. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 581–588, 2014.

KASHANIAN, S.; ZEIDALI, S. H. DNA Binding Studies of Tartrazine Food Additive. **DNA and Cell Biology**, v. 30, n. 7, p. 499–505, 2011.

KAUR, S.; SINGH, V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 230–236, 2007.

KAUR, T. SRAW, A.; WANCHOO, R. K.; TOOR, A. P. Solar assisted degradation of carbendazim in water using clay beads immobilized with TiO₂ & Fe doped TiO₂. **Solar Energy**, v. 162, p. 45–56, 2018.

KŐRÖSI, L.; BOGNÁR, B.; BOUDERIAS, S.; CASTELLI, A.; SCARPELLINI, A.; PASQUALE, L.; PRATO, M. Highly-efficient photocatalytic generation of superoxide radicals by phase-pure rutile TiO₂ nanoparticles for azo dye removal. **Applied Surface Science**, v. 493, p. 719–728, 2019.

KOSERA, V. S.; CRUZ, T. M.; CHAVES, E. S.; TIBURTIUS, E. R. L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 184–191, 2017.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LACERDA, E. H. C.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R.; FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112084, 2020.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 105–128, 2003.

LAINE, D. F.; CHENG, I. F. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. **Microchemical Journal**, v. 85, n. 2, p. 183–193, 2007.

LI, R.; JIA, Y.; BU, N.; WU, J.; ZHEN, Q. Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe₂O₃/TiO₂ composite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 88–93, 2015.

LI, Y.; ZHAN, J.; HUANG, L.; XU, H.; LI, H.; ZHANG, R.; WU, S. Synthesis and photocatalytic activity of a bentonite/g-C₃N₄ composite. **RSC Advances**, v. 4, n. 23, p. 11831–11839, 2014.

LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F. F.; SILVA, E. M. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 22–27, 2014.

LITTER, M. I.; QUICI, N. Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **Recent Patents on Engineering**, v. 4, n. 3, p. 217–241, 2010.

LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C.-S.; YEH, R. Y.-L.; HUNG, Y.-T. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 1–6, 2007.

LIU, Z.; WANG, G.; LIU, X.; WANG, Y. Preparation of CuCrO₂ and the photocatalytic properties of its composites. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 41, n. 12, p. 1473–1480, 2013.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1–3, p. 43–92, 1999.

LYU, J.; PARK, J.; KUMAR PANDEY, L.; CHOI, S.; LEE, H.; DE SAEGER, J.; DEPUYDT, S.; HAN, T. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, n. November 2017, p. 225–232, 2018.

MAGESHWARI, K.; SATHYAMOORTHY, R.; LEE, J. Y.; PARK, J. Novel CuCr₂O₄ embedded CuO nanocomposites for eficiente photodegradation of organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 95–102, 2015.

MANDAL, S.; ADHIKARI, S.; PU, S.; WANG, X.; KIM, D.-H.; PATEL, R. K. Interactive Fe₂O₃/porous SiO₂ nanospheres for photocatalytic degradation of organic pollutants: Kinetic and mechanistic approach. **Chemosphere**, v. 234, p. 596–607, 2019.

MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 4, p. 1012–1015, 1992.

MARQUARDT, M. A.; ASHMORE, N. A.; CANN, D. P. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 146–156, 2006.

MATOUQ, M.; AL-ANBER, Z.; SUSUMU, N.; TAGAWA, T.; KARAPANAGIOTI, H. The kinetic of dyes degradation resulted from food industry in wastewater using high frequency of ultrasound. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 42–47, 2014.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; KAINTH, S.; BASU, S. Effect of g-C₃N₄ loading on TiO₂/Bentonite nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 406–415, 2018a.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; BASU, S. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6088–6107, 2018b.

MOBINI, S.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of CuCr₂O₄ spinel catalyst and its application in CO oxidation process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4906–4916, 2017.

MOHTOR, N. H.; OTHMAN, M. H. D.; BAKAR, S. A.; KURNIAWAN, T. A.; DZINUN, H.; NORDDIN, M. N. A. M.; RAJIS, Z. Synthesis of nanostructured titanium dioxide layer onto kaolin hollow fibre membrane via hydrothermal method for decolourisation of reactive black 5. **Chemosphere**, v. 208, p. 595–605, 2018.

MONTEIRO, F. C.; CUBAS, P. J.; SENA KOSERA, V.; MONTEIRO, J. F. H. L.; FUJIWARA, S. T. Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 390–396, 2018.

MONTEIRO, J. F. H. L.; JURELO, A. R.; SIQUEIRA, E. C. Raman spectroscopy of the superconductor CuCrO₂ delafossite oxide. **Solid State Communications**, v. 252, p. 64–67, 2017.

MORITA, R. Y.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R. Characterization of Sodium Bentonites: Effect of Treatment with Ammonium Salt-Free Organic Surfactant. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1286–1298, 2015.

MOTTA, C. M.; SIMONIELLO, P.; ARENA, C.; CAPRIELLO, T.; PANZUTO, R.; VITALE, E.; AGNISOLA, C.; TIZZANO, M.; AVALLONE, B.; FERRANDINO, I. Effects of four food dyes on development of three model species, *Cucumis sativus*, *Artemia salina* and *Danio rerio*: Assessment of potential risk for the environment. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 1126–1135, 2019.

MOUTINHO, I.; BERTGES, L.; ASSIS, R. Prolonged use of the food dye tartrazine (FD&C yellow n° 5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n. 1, p. 141–145, 2007.

MPOUNTOUKAS, P.; PANTAZAKI, A.; KOSTARELI, E.; CHRISTODOULOU, P.; KARELI, D.; POLILIOU, S.; MOURELATOS, C.; LAMBROPOULOU, V.; LIALIARIS, T. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2934–2944, 2010.

NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 887–892, 2017.

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

NIRIELLA, D.; CARNAHAN, R. P. Comparison Study of Zeta Potential Values of Bentonite in Salt Solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 123–131, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

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

PAUL, B.; BHUYAN, B.; PURKAYASTHA, D. D.; DHAR, S. S.; BEHERA, S. Facile synthesis of spinel CuCr₂O₄ nanoparticles and studies of their photocatalytic activity in degradation of some selected organic dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 629–635, 2015.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.

PEYMANFAR, R.; RAMEZANALIZADEH, H. Sol-gel assisted synthesis of CuCr₂O₄ nanoparticles: An efficient visible-light driven photocatalyst for the degradation of water pollutions. **Optik**, v. 169, p. 424–431, 2018.

PIELESZ, A.; BARANOWSKA, I.; RYBAK, A.; WŁOCHOWICZ, A. Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 53, n. 1, p. 42–47, 2002.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121–139, 2004.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes Artificiais Em Alimentos. **Alim. Nutr**, v. 14, n. 2, p. 237–250, 2003.

QUIROGA, A. L. B. Corantes. **FIB, Food Ingredients Brazil**, v. 39, p. 24–46, 2016.

RAMEZANALIZADEH, H.; PEYMANFAR, R.; KHODAMORADIPOOR, N. Design and development of a novel lanthanum inserted CuCr₂O₄ nanoparticles photocatalyst for the efficient removal of water pollutions. **Optik**, v. 180, p. 113–124, fev. 2019.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629–641, dez. 2013.

RANGEL, J. H. G.; MACIEL, A. P.; AZEVEDO, E.; OLIVEIRA, M. M.; VASCONCELOS, J. S.; NOGUEIRA, I. C.; COELHO, M. B. M.; LONGO, E. Caracterização de materiais cerâmicos à base de CuCr_2O_4 preparados pelo método da reação de combustão em solução para uso como pigmentos. **Cerâmica**, v. 64, n. 369, p. 49–56, 2018.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, n. 1–3, p. 13–27, ago. 2011.

RIBEIRO, B. T.; DE LIMA, J. M.; CURI, N.; DE OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 5–10, 2011.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, 2012.

SAADI, S.; BOUGUELIA, A.; TRARI, M. Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO_2 . **Solar Energy**, v. 80, n. 3, p. 272–280, 2006.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M.; TIAR, C.; KAHOUL, A. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3–4, p. 391–398, 2018.

SHIGWEDHA, N.; HUA, Z.; CHEN, J. Immobilizing TiO_2 Allows H_2O_2 to be Present at the Start and Enhances the Photodegradation of Acid Yellow 36 (AY-36). **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 39, n. 4, p. 475–480, 2006.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. S. P. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 889–894, 2012.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3656–3663, 2018.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Ed.) **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em água y suelo - La experiencia en México**. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, p. 55–68, 2008.

SRAW, A.; KAUR, T.; PANDEY, Y.; SOBTI, A.; WANCHOO, R. K.; TOOR, A. P. Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO_2 immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7035–7043, 2018.

SRINIVASAN, S.; SADASIVAM, S. K. Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. **Journal of Water Process**

Engineering, v. 22, p. 180–191, 2018.

SUNDARARAJAN, M.; SAILAJA, V.; JOHN KENNEDY, L.; JUDITH VIJAYA, J. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 540–548, 2017.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227–239, 2017.

SZOSTAK, K.; BANACH, M. Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 286, p. 110859, 2019.

TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, W. F. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados. **UNICAMP**, v. 3, 2004.

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

TURKTEN, N.; CINAR, Z. Photocatalytic decolorization of azo dyes on TiO₂: Prediction of mechanism via conceptual DFT. **Catalysis Today**, v. 287, p. 169–175, 2017.

VILLA, F. A. A.; ANAGUANO, A. H. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. **Revista de Investigación Agraria y Ambiental**, v. 4, n. 2, p. 27, 2013.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, v. 52, n. 7, p. 1225–1232, 2003.

WANG, X.; JIANG, C.; HOU, B.; WANG, Y.; HAO, C.; WU, J. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. **Chemosphere**, v. 206, p. 587–596, 2018.

WANG, X.; JIA, J.; WANG, Y. Degradation of C.I. Reactive Red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 315–321, 2011.

WU, C. F.; CHIU, T. W.; HAN, Q. Synthesis of CuCrO₂-TiO₂ composite nano powder by a self-combustion glycine nitrate process. **Ceramics International**, v. 44, n. xxxx, p. S76–S79, 2018.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1–17, 2015.

XU, X.-R. et al. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 595–600, 2004.

YAHIA CHERIF, L. et al. Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO₂ on Glass Plates: Application to Photodegradation of Basic Yellow Dye and Optimization of Operating Parameters, Using Response Surface Methodology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 10, p. 3813–3819, 2014.

YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813–824, 2016.

YANG, P.; CUI, J.; CHEN, L.; ZHOU, W.; CAO, H.; ZHENG, T.; YU, L.; ZHAI, X. Composition dependence of the structure and optical properties of CuCrO_2 powders. **Materials Letters**, v. 163, p. 28–31, 2015.

YEH, C.-L. Combustion Synthesis: Principles and Applications. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2016.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182–186, 2012.

YUAN, W.; LIU, X.; LI, L. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of cubic-like CuCr_2O_4 for dye degradation under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 319, n. 1, p. 350–357, 15 nov. 2014.

ZARRABI, M.; HAGHIGHI, M.; ALIZADEH, R.; MAHBOOB, S. Solar-light-driven photodegradation of organic dyes on sono-dispersed ZnO nanoparticles over graphene oxide: Sono vs. conventional catalyst design. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 738–752, 2019.

ZHANG, L.; SUN, F.; ZUO, Y.; FAN, C.; XU, S.; YANG, S.; GU, F. Immobilisation of CdS nanoparticles on chitosan microspheres via a photochemical method with enhanced photocatalytic activity in the decolourisation of methyl orange. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 293–300, 2014.

ZHANG, P.; SHI, Y.; CHI, M.; PARK, J. N.; STUCKY, G. D.; MCFARLAND, E. W.; GAO, L. Mesoporous delafossite CuCrO_2 and spinel CuCr_2O_4 : Synthesis and catalysis. **Nanotechnology**, v. 24, n. 34, p. 345704, 2013.

ZHANG, Y.; QIAO, Z.-A.; LI, Y.; LIU, Y.; HUO, Q. Cooperative adsorbent based on mesoporous SiO_2 for organic pollutants in water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 43, p. 17283, 2011.

ZHU, R.; ZHOU, Q.; ZHU, J.; XI, Y.; HE, H. Organo-Clays As Sorbents of Hydrophobic Organic Contaminants: Sorptive Characteristics and Approaches to Enhancing Sorption Capacity. **Clays and Clay Minerals**, v. 63, n. 3, p. 199–221, 1 jun. 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, jun. 1998.