



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Fotodegradação do Alaranjado de Metila Acompanhada
pelo Aplicativo *PhotoMetrix***

Letícia da Silva Nascimento

Florianópolis
Abril, 2021

Letícia da Silva Nascimento

**Fotodegradação do Alaranjado de Metila Acompanhada pelo
Aplicativo *PhotoMetrix***

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Orientadora: Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Coorientadora: Me. Fernanda Uczay

Florianópolis
Abril, 2021

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Luiz Carlos e Simone, e minha irmã, Laís, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim. Também sou imensamente grata ao Pedro por todo apoio e companhia durante essa jornada que foi a graduação. Minha orientadora, Daniela, também teve um papel fundamental e me acolheu de uma forma muito positiva, sempre atenciosa e dedicada aos alunos. Aos meus amigos que conheci nessa trajetória e tive tantas trocas incríveis sou muito grata, em especial a Maria Luíza.

SUMÁRIO

1		
2	1. INTRODUÇÃO	8
3	2. REVISÃO DA LITERATURA	9
4	2.1 Azo corantes	9
5	2.2 Remoção de contaminantes em efluentes	10
6	2.2.1 Adsorção	10
7	2.2.2 Processos oxidativos avançados	11
8	2.2.3 Fotocatálise	11
9	2.3 Dióxido de Titânio	12
10	2.3.1 Descobrimto e distribuição mundial	12
11	2.3.2 Morfologia das estruturas do dióxido de titânio	13
12	2.3.3 Atividade fotocatalítica	13
13	2.4 PhotoMetrix	14
14	3. OBJETIVOS	17
15	3.1 Objetivo geral	17
16	3.2 Objetivos específicos	17
17	4. METODOLOGIA	18
18	4.1 Curva de calibração	18
19	4.2 Montagem de um agitador magnético caseiro	19
20	4.3 Fotodegradação do alaranjado de metila	20
21	4.4 Segurança de laboratório	21
22	4.5 Tratamento de resíduos	22
23	5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
24	5.1 Curva de calibração	23
25	5.1.1 Meio básico (pH 8)	23
26	5.1.2 Meio ácido (pH 1)	26
27	5.2 Fotodegradação do alaranjado de metila	29
28	5.2.1 Efeito do pH	29
29	5.2.2 Efeito da radiação ultravioleta	30
30	5.2.3 Efeito do catalisador de dióxido de titânio	31
31	6. CONCLUSÃO	34
32	7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
33		

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Equilíbrio ácido-base do alaranjado de metila em água.....	pag 09
FIGURA 2 Sistema de fundo infinito com iluminação utilizado para fotografar as amostras.....	pag 19
FIGURA 3 Fotografia do interior (a) e exterior (b) do agitador magnético caseiro.....	pag 20
FIGURA 4 Fotografia do sistema reacional utilizado para os estudos de fotodegradação do alaranjado de metila.....	pag 21
FIGURA 5 Captura de tela do <i>tablet</i> com as equações da reta obtidas para os diferentes canais durante preparação da curva de calibração em pH 8.....	pag 24
FIGURA 6 Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 8 - canal V (valor).....	pag 25
FIGURA 7 Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 8 - canal B (azul).....	pag 25
FIGURA 8 Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 8 - canal L (luminosidade).....	pag 26
FIGURA 9 Captura de tela do <i>tablet</i> com as equações da reta obtidas para os diferentes canais durante preparação da curva de calibração em pH 1.....	pag 27
FIGURA 10 Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila pH 1 – canal G (verde).....	pag 28
FIGURA 11 Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 1 – canal I (intensidade).....	pag 28
FIGURA 12 Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 1 - canal V (valor).....	pag 29

LISTA DE QUADROS

TABELA 1 Concentração da solução de alaranjado de metila no reator durante 60 minutos, em pH 8.....	pag 29
TABELA 2 Concentração da solução de alaranjado de metila no reator durante 60 minutos, em pH 1.....	pag 30
TABELA 3 Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de fotodegradação na ausência de TiO ₂ , em pH 8.....	pag 30

TABELA 4 Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de fotodegradação na ausência de TiO_2 em pH 1.....pag 31

TABELA 5 Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de fotodegradação na presença de TiO_2 , em pH 8.....pag 31

TABELA 6 Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de fotodegradação na presença de TiO_2 , em pH 1.....pag 32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Alaranjado de Metila

EPIs – Equipamentos de Segurança Individual

HSI – *hue* (matiz), *saturation* (saturação), *intensity* (intensidade)

HSL – *hue* (matiz), *saturation* (saturação), *lightness* (luminosidade)

HSV – *hue* (matiz), *saturation* (saturação), *value* (valor)

POAs – Processos Oxidativos Avançados

RGB – *red* (vermelho), *green* (verde), *blue* (azul)

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

UV-Vis – Ultravioleta-visível

RESUMO

1
2 A persistência de poluentes orgânicos em efluentes tem sido uma das
3 principais preocupações de inúmeros pesquisadores visto que pode
4 desencadear o desequilíbrio de ecossistemas aquáticos, além de apresentar
5 uma elevada toxicidade associada. No caso específico dos corantes orgânicos,
6 como por exemplo o alaranjado de metila, este desequilíbrio também pode ser
7 proveniente de processos como a eutrofização, visto que a presença destes
8 compostos impede a penetração da luz na água de maneira adequada. Com
9 base nesses fatores, estratégias para mitigação de danos têm sido
10 desenvolvidas, sendo possível destacar a fotodegradação. Tais estratégias
11 estão sempre associadas a técnicas de quantificação, tornando possível a
12 avaliação de sua efetividade. Entre elas é possível destacar o aplicativo
13 *PhotoMetrix*, o qual é capaz de realizar a determinação através decomposição
14 de imagens digitais em diferentes vetores. Neste contexto, o trabalho em questão
15 consistiu na fotodegradação do azo corante alaranjado de metila com o auxílio
16 do peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de dióxido de titânio.
17 A efetividade da metodologia empregada foi avaliada através da determinação
18 do azo corante em subseqüentes frações ao longo do processo de degradação,
19 utilizando o aplicativo *PhotoMetrix*. A condição ótima para a degradação do
20 alaranjado de metila em pH alcalino foi na presença de 10 mL de peróxido de
21 hidrogênio, 1,0 g do catalisador TiO_2 e utilizando a radiação ultravioleta ao longo
22 da reação, correspondendo a uma descoloração de 20,1%.

23 *Palavras-chave: alaranjado de metila, fotocatalise, processos oxidativos avançados.*

1 1. INTRODUÇÃO

2 Em meio a uma sociedade cujos padrões de consumo têm crescido de
3 maneira desenfreada, a recuperação ambiental não tem acompanhado o ritmo
4 dessas mudanças. O impacto gerado durante a produção de diversos bens de
5 consumo, bem como seu descarte inadequado geram problemas que perdurarão
6 por décadas ou até mesmo centenas de anos, passando por inúmeras gerações.
7 Diante dessa preocupação constante, diversos grupos de pesquisa têm se
8 dedicado ao desenvolvimento de metodologias que visam mitigar tais danos.
9 Entre um dos principais problemas ambientais da atualidade, tem-se o acúmulo
10 de corantes orgânicos em efluentes, os quais são largamente explorados pela
11 indústria têxtil, alimentícia e cosmética.

12 O descarte inadequado e até mesmo os processos fabris que fazem uso
13 desses compostos podem eventualmente levar a contaminação de lagos, rios e
14 mares. Como consequência, o consumo dessa água pode acarretar danos
15 irremediáveis à saúde e, inclusive, prejudicar ecossistemas aquáticos através do
16 processo de eutrofização, no qual o corante dificulta a penetração da radiação
17 solar na água, impedindo que as algas realizem a fotossíntese de maneira
18 adequada. Dessa forma, ocorre um desequilíbrio populacional de diferentes
19 espécies marinhas. Outro processo associado é a biomagnificação, a qual
20 consiste no aumento da concentração do contaminante ao longo da cadeia
21 alimentar.

22 Entre as diversas metodologias desenvolvidas para o tratamento dessas
23 efluentes, é possível destacar a fotocatalise que é caracterizada pelo
24 desenvolvimento e aplicação de catalisadores sensíveis à luz, sendo a
25 metodologia escolhida para o presente trabalho. Alguns estudos têm associado
26 a fotocatalise aos processos oxidativos avançados (POAs), com o intuito de
27 intensificar a degradação de compostos. Com base nos fatores apresentados, o
28 trabalho em questão tem como objetivo realizar a fotodegradação do alaranjado
29 de metila através de processos oxidativos avançados, além de acompanhar a
30 reação com o auxílio do aplicativo *Photometrix*.

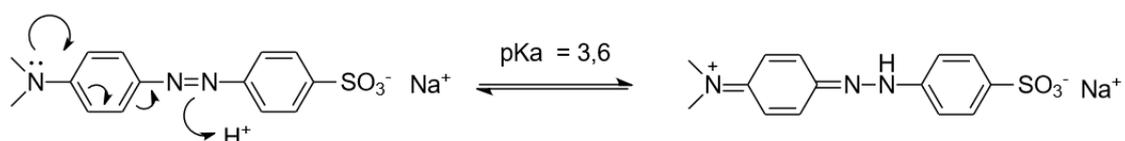
1 2. REVISÃO DA LITERATURA

2 2.1 Azo corantes

3 Os corantes são amplamente explorados pelas indústrias têxtil,
 4 farmacêutica, cosmética e alimentícia, sendo responsáveis pela movimentação
 5 de mais de 16 bilhões de dólares por ano¹. De todos os corantes orgânicos
 6 produzidos no mundo, a classe azo compõe 70% de sua totalidade¹. A estrutura
 7 geral desses compostos corresponde a uma ligação dupla entre dois nitrogênios,
 8 cada qual ligado à um grupo aromático (Ar-N=N-Ar')². O amplo espectro de cores
 9 se deve à conjugação extensiva, responsável pela deslocalização da nuvem
 10 eletrônica, de modo que, a luz visível é capaz de excitar os elétrons para a
 11 camada de valência e ao retornar para o estado inicial estes elétrons emitem
 12 radiação dentro da faixa do espectro visível, resultando num fenômeno óptico
 13 colorido³.

14 De modo geral, os primeiros corantes explorados pela sociedade eram
 15 majoritariamente naturais, o que limitava a quantidade de cores disponíveis.
 16 Dessa forma, diversos cientistas se dedicaram ao desenvolvimento de novas
 17 moléculas capazes de suprir a necessidade do mercado. Neste contexto, os
 18 corantes azo, como por exemplo o alaranjado de metila (AM), se destacaram
 19 devido a sua alta estabilidade em diferentes meios, bem como a facilidade de
 20 sua síntese através da reação de diazotização, seguida pelo acoplamento azo¹.
 21 Uma característica interessante de alguns corantes dessa classe está
 22 relacionada com a possibilidade de utilizá-los como indicadores ácido-base. O
 23 corante AM, cuja reação de equilíbrio está representada na Figura 1, possui
 24 coloração amarela em pH acima de 3,6 e coloração vermelha abaixo deste pH.
 25 O grupamento ácido/base de sua estrutura é a amina presente em uma de suas
 26 extremidades. Por outro lado, o grupo sulfonato encontra-se com carga negativa
 27 independente do pH⁴.

28 **Figura 1.** Equilíbrio ácido-base do alaranjado de metila em água.



1 O extensivo uso desses corantes tem gerado grande preocupação devido
2 à toxicidade dos compostos gerados através da metabolização em organismos
3 vivos após a ingestão, em especial as aminas aromáticas, as quais apresentam
4 toxicidade crônica, bem como efeito carcinogênico¹.

5 A degradação dos corantes pode ser realizada por enzimas azoredutases
6 presentes em diversos organismos ou até mesmo metabolizados pela microbiota
7 intestinal após a ingestão, acarretando uma grave exposição às aminas
8 aromáticas^{1,2}. Os efeitos negativos dessas moléculas não se restringem à saúde
9 humana, na verdade, podem comprometer até mesmo organismos aquáticos
10 como algas, peixes e crustáceos. Isto ocorre devido a inibição de diversos
11 processos biológicos, como por exemplo a fotossíntese de algas. Neste
12 contexto, a presença dos azo corantes reduz a penetração de luz na água, de
13 modo que, acelera o processo de eutrofização¹ onde a diminuição do oxigênio
14 dissolvido provoca um desequilíbrio ambiental ao aumentar de maneira
15 excessiva a população de plantas aquáticas e a morte de peixes e outras
16 espécies⁵.

17 Com base nessa problemática, diversos estudos têm sido dedicados a
18 explorar maneiras de remover estes contaminantes orgânicos da água.

19 **2.2 Remoção de contaminantes em efluentes**

20 Entre as principais metodologias desenvolvidas para remover poluentes
21 em efluentes tem-se a adsorção, fotocatálise e processos oxidativos avançados⁶.

22 **2.2.1 Adsorção**

23 O fenômeno de adsorção consiste na adesão de compostos à uma
24 superfície específica, de modo que, estes podem ser removidos do meio. A
25 adesão pode ser física (fisissorção), caracterizada por interações de Van der
26 waals, ou química (quimissorção), através da qual os sítios ativos do adsorvente
27 são conectados através de ligações químicas com os compostos⁷.

28 Alguns adsorventes empregados, nos mais variados processos, são o
29 carvão ativo, turfa sílica e alumina. Sua principal vantagem está relacionada à
30 recuperação do adsorvente e possibilidade de reutilização⁸. A partir disto,
31 diversos trabalhos presentes na literatura têm como objetivo desenvolver novos

1 adsorventes com baixo custo associado. Dessa forma, os resíduos biológicos
2 provenientes da agricultura têm apresentado alto destaque, como, por exemplo,
3 adsorventes provenientes da espiga de milho⁹. Por outro lado, alguns
4 adsorventes podem ter elevado custo e, além disso, o grau de adsorção depende
5 de diversos fatores como a pressão, temperatura e área superficial, sendo
6 necessárias condições específicas e rigorosamente controladas para garantir a
7 remoção de espécies indesejadas, bem como evitar a completa saturação dos
8 sítios ativos do adsorvente.

9 **2.2.2 Processos oxidativos avançados**

10 Os processos oxidativos avançados têm como principal objetivo promover
11 a degradação de poluentes, resultando em produtos menos tóxicos à saúde e ao
12 meio ambiente¹⁰. Essa metodologia baseia-se na presença de espécies
13 altamente reativas, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o qual possui um
14 elevado potencial de redução ($E = +2,80 \text{ eV}$)¹¹, de modo que, atua como um
15 excelente agente oxidante.

16 O radical hidroxila é capaz de degradar diversos compostos orgânicos por
17 diferentes rotas, sendo elas: (i) adição à dupla ligação: o radical hidroxila se liga
18 ao substrato formando um radical orgânico; (ii) abstração de um átomo de
19 hidrogênio: ocorre em compostos que apresentam prótons disponíveis para
20 serem atacados e leva a formação de um radical peróxido orgânico (iii)
21 transferência eletrônica: ocorre principalmente em haletos, levando a formação
22 de radicais orgânicos halogenados. Vale destacar que a maneira com a qual a
23 reação vai se propagar depende diretamente dos grupos presentes no substrato
24 em estudo¹⁰.

25 **2.2.3 Fotocatálise**

26 Este procedimento consiste em irradiar luz na presença de um
27 fotocatalisador, que em geral consiste num semicondutor inorgânico. Quando a
28 energia do fóton absorvido for maior ou igual à energia do *bandgap* do
29 catalisador em questão, um elétron é excitado da banda de valência para a
30 banda de condução. Assim, são gerados sítios ativos capazes de oxidar
31 compostos orgânicos ou até mesmo reduzir metais¹².

1 Diversos estudos têm apontado a relevância de associar a fotocatalise
2 aos processos oxidativos avançados. Uma das maneiras mais eficientes de
3 explorar essa ideia é utilizando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.
4 Tal combinação é capaz de gerar radicais hidroxila e promover um processo de
5 oxidação mais energético quando comparado ao peróxido de hidrogênio
6 sozinho, já que seu potencial de redução é menor ($E = +1,78 \text{ eV}$). Por outro lado,
7 o peróxido de hidrogênio também pode capturar os radicais hidroxila, de modo
8 que, é necessário realizar estudos a respeito do efeito da concentração a fim de
9 encontrar os melhores parâmetros para a reação, sem comprometer sua
10 respectiva efetividade¹⁰.

11 Nesse contexto, a catálise heterogênea tem se mostrado bastante efetiva
12 frente à catálise homogênea devido a facilidade de remoção do catalisador. Além
13 disso, esta área tem explorado o desenvolvimento de novos catalisadores
14 sensíveis à luz, como por exemplo o dióxido de titânio (TiO_2), cujas vantagens
15 estão atreladas ao seu baixo custo, não toxicidade e estabilidade¹³. Um trabalho
16 desenvolvido por Soutsas e colaboradores fez uso deste material na degradação
17 de diferentes azo corantes, focando nos efeitos da quantidade de catalisador,
18 concentração inicial do corante, adição de H_2O_2 e diferentes pHs. O estudo
19 concluiu que a quantidade ideal de dióxido de titânio foi de 1 g L^{-1} . Além disso,
20 em pH 3 foi obtido uma descoloração quase completa, em torno de 90%. Por
21 outro lado, pHs entre 6 e 9 demonstraram baixa efetividade. A adição de peróxido
22 de hidrogênio em pH 3 levou a descoloração de 97,9% do corante em apenas
23 12 minutos de reação, sendo essa a condição ótima para a degradação¹⁴.

24 **2.3 Dióxido de Titânio**

25 **2.3.1 Descobrimto e distribuição mundial**

26 William Gregor, um geólogo amador e clérigo britânico, descobriu o titânio
27 (Ti) em 1791. Naquela época, ele produziu um óxido branco a partir de areia
28 negra magnética. O elemento foi nomeado como titânio cerca de 4 anos depois,
29 pelo químico alemão Martin Klaproth. Contudo, só foi possível isolá-lo em 1910
30 através de constantes esforços do químico Matthew Hunter¹³.

31 O titânio é o 9º elemento mais abundante na superfície terrestre e a
32 Austrália é o país que possui a maior porcentagem em seu território quando

1 comparado a outros países, visto que detém 25% do titânio mundial. Países
2 como África do Sul, Canadá, China, Ucrânia, Noruega e Estados Unidos também
3 possuem o elemento em questão, e juntos totalizam 61% das reservas
4 mundiais^{13,15}. É possível encontrá-lo, em sua maioria, como óxido, o qual possui
5 a forma de um sólido branco inorgânico, não inflamável, termicamente estável,
6 pouco solúvel e resistente à corrosão¹⁶. Trata-se de um exímio suporte catalítico,
7 interage intensamente com metais e possui excelentes performances tanto em
8 meio ácido quanto em meio básico¹⁷.

9 **2.3.2 Morfologia das estruturas do dióxido de titânio**

10 Em relação à sua morfologia, o dióxido de titânio possui três principais
11 tipos de cristalização: rutilo, anatase e brookita¹⁸. De acordo com a literatura, a
12 estrutura cristalina do TiO₂ mais suscetível a organizar-se em nanotubos é a
13 anatase e é possível atingir essa fase cristalina através do processo de
14 calcinação, ou seja, o tratamento térmico do material¹⁹. Além disso, por possuir
15 a maior área específica e interação com nanopartículas metálicas, a anatase é
16 utilizada com frequência em catálise heterogênea. No entanto, sabe-se que a
17 calcinação acima de 465 °C resulta em uma transição de fase da anatase para
18 o rutilo²⁰, podendo diminuir sua atividade catalítica.

19 **2.3.3 Atividade fotocatalítica**

20 A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio foi descoberta por Fujishima
21 e Honda em 1972. Os pesquisadores observaram que mesmo sem aplicar uma
22 diferença de potencial numa célula eletroquímica contendo um eletrodo de
23 dióxido de titânio, ocorria a dissociação da água. Estudos posteriores relataram
24 que entre todas as estruturas cristalinas possíveis, a anatase apresenta maior
25 atividade fotocatalítica. Desde então, tem-se explorado a utilização deste
26 semicondutor em inúmeras aplicações, como por exemplo geração de
27 hidrogênio, degradação de corantes, desinfecção de águas e entre outros²¹.

28 Nesse processo, o semicondutor ao absorver um fóton de energia
29 suficiente, proporciona a excitação de um elétron da banda de valência para a
30 banda de condução. Dessa forma, tem-se a formação de um par elétron-buraco,
31 os quais podem migrar separadamente através da superfície do semicondutor,

1 participando de reações redox¹⁸. No caso específico do TiO₂, a radiação induz a
2 geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são extremamente reativos²².

3 As reações de fotocatalise podem ser acompanhadas por diferentes
4 técnicas dependendo do analito em questão. No caso das soluções coloridas,
5 como o alaranjado de metila, é comum o emprego da Espectrofotometria no
6 Ultravioleta-Visível (UV-VIS), na qual é aplicado um feixe de luz na amostra,
7 possibilitando medir sua respectiva absorção ou transmissão. Partindo do fato
8 de que cada substância absorve e emite luz em comprimentos de onda
9 específicos, é possível diferenciá-las, bem como determinar sua concentração a
10 partir da lei de Lambert Beer demonstrada na Equação 1, a qual relaciona a
11 absorvância aos seguintes parâmetros: coeficiente de absorvidade molar (ϵ),
12 caminho óptico (b) e a concentração da amostra (c)²³.

$$13 \quad A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 1}$$

14 Esta técnica também é capaz de medir a transmitância, a qual está
15 associada à razão entre a potência do feixe radiante (P_0) e o feixe atenuado pela
16 amostra (P)²³. Para tanto, é possível relacionar os fenômenos de transmitância
17 e absorvância através da Equação 2.

$$18 \quad A = -\log T = \frac{P_0}{P} \quad \text{Equação 2}$$

19 **2.4 PhotoMetrix**

20 Desenvolvido pelo grupo de pesquisa em Quimiometria da Universidade
21 de Santa Cruz do Sul (UNISC), o *PhotoMetrix* é um aplicativo de *smartphone*
22 capaz de realizar análises químicas através da decomposição de imagens
23 digitais²⁴. Trata-se de uma metodologia baseada em colorimetria, surgindo como
24 uma alternativa às técnicas colorimétricas que necessitam de equipamentos
25 mais robustos, como por exemplo a Espectrofotometria no UV-VIS, o qual é
26 amplamente difundido no meio acadêmico e na indústria. Além de ser uma
27 ferramenta simples e barata, visto que o aplicativo é gratuito, uma de suas
28 principais vantagens está relacionada ao fato de ser portátil.

29 O aplicativo permite a análise univariada, a qual é indicada para quando
30 a concentração do analito altera apenas a intensidade da cor, bem como a

1 análise multivariada, que estuda o comportamento de mais de uma variável
2 simultaneamente. Ao escolher o primeiro tipo de análise, tem-se a opção do vetor
3 RGB (*red, green, blue*), o qual decompõe as cores vermelho, verde e azul de
4 maneira independente, e a opção de múltiplos canais, que é baseada nos
5 modelos de cor HSV (*hue, saturation and value*), HSL (*hue, saturation and*
6 *lightness*) e HSI (*hue, saturation and intensity*). A matiz (*hue*) corresponde ao
7 comprimento de onda da luz em questão, através desse parâmetro é possível
8 distinguir diferentes cores. A saturação (*saturation*) diz respeito à pureza da cor
9 em torno desse comprimento de onda permitindo diferenciar, por exemplo, as
10 cores rosa e vermelho. Luminosidade (*lightness*), valor (*value*) e intensidade
11 (*intensity*) estão relacionadas com a quantidade de luz presente, tornando
12 possível a diferenciação entre verde claro e verde escuro, por exemplo²⁵.

13 Após a escolha do tipo de análise a ser feita, o aplicativo apresenta as
14 opções “*calibration*” e “*sampling*”. A primeira refere-se à curva de calibração, na
15 qual é selecionada a quantidade de amostras incluindo o branco, bem como a
16 região de interesse, que está relacionada com quantidade de pixels da foto. Vale
17 ressaltar que é possível alterar a resolução nas configurações. Ao selecionar a
18 opção de calibração, também é possível nomear a análise através da opção
19 “local”. Em seguida, tem-se um espaço para escrever a concentração da amostra
20 e tirar sua respectiva foto, sendo uma de cada vez, começando da menor
21 concentração (branco) para a maior. Ao término das fotos, o aplicativo gera as
22 curvas de calibração respectivas, além de fornecer a equação da reta e o
23 coeficiente de correlação linear (r) associado. Isto posto, é possível clicar na
24 segunda opção, *sampling*, que se refere à amostra desconhecida. Dessa forma,
25 é possível tirar fotos das amostras desconhecidas e, por fim, escolher a curva de
26 calibração desejada para a determinação.

27 A tecla *settings* na tela inicial do aplicativo possibilita o ajuste de diversos
28 parâmetros como número de amostras, quantidade de pixels, exposição, foco,
29 balanço de branco e resolução. Além disso, existe uma opção onde é colocado
30 um e-mail para exportar os arquivos.

31 Por tratar-se de uma ferramenta recente, há um número limitado de
32 trabalhos que exploraram essa tecnologia na literatura. Entre eles, é possível

1 destacar um estudo de 2019 que explorou o *PhotoMetrix* para a quantificação da
2 proteína lactase. As fotos foram feitas utilizando 32 x 32 pixels a uma distância
3 de 18 cm da amostra. Optou-se pela análise univariada de múltiplos canais,
4 gerando 8 curvas de calibração com base nos diferentes parâmetros oferecidos
5 pelo aplicativo. O canal B obteve a curva com a maior linearidade, de modo que,
6 foi escolhido para a quantificação. Verificou-se que a análise através do
7 *PhotoMetrix* conferiu resultados satisfatórios para a quantificação da lactase,
8 além de ser um procedimento simples e de baixo custo²⁶. Outro trabalho de 2017
9 utilizou o aplicativo para monitorar titulações ácido-base em cera impressa.
10 Assim como o estudo anterior, optou-se pela análise univariada de múltiplos
11 canais, sendo que a curva de maior linearidade foi a de saturação (canal S), cujo
12 coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,99. Vale ressaltar que a região de
13 interesse continha 64 x 64 pixels. O estudo concluiu que a metodologia de
14 análise utilizando o aplicativo *PhotoMetrix* foi bastante vantajosa devido ao baixo
15 custo, simples instrumentação e pouco volume de solução requerido para tirar
16 as fotos²⁷.

1 3. OBJETIVOS

2 3.1 Objetivo geral

3 Avaliar e otimizar os principais parâmetros envolvidos na fotodegradação
4 do alaranjado de metila via processos oxidativos avançados através do aplicativo
5 *PhotoMetrix*, com o intuito de desenvolver uma metodologia alternativa para
6 aplicação em laboratórios de graduação, dispensando o uso de equipamentos
7 robustos.

8 3.2 Objetivos específicos

- 9 • Avaliar a linearidade das curvas de calibração através do coeficiente de
10 correlação linear, parâmetro de mérito fornecido pelo aplicativo;
 - 11 • Determinar o pH ótimo para a degradação do azocorante;
 - 12 • Avaliar a degradação na presença e ausência de radiação ultravioleta;
 - 13 • Avaliar o efeito do fotocatalisador de TiO₂ P25 na degradação.
- 14

1 4. METODOLOGIA

2 4.1 Curva de calibração

3 As curvas de calibração foram realizadas com o intuito de relacionar a
4 leitura do software com concentrações conhecidas do AM, possibilitando a
5 determinação do azocorante em amostras cuja concentração esteja entre os
6 intervalos da curva.

7 A partir de uma solução estoque de alaranjado de metila (Neon Comercial
8 Ltda) de 5 mg.L^{-1} foram preparadas 13 diluições com concentrações crescentes
9 do corante (0; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e $5,0. \text{ mg L}^{-1}$). Para
10 o preparo dessas soluções em pH básico, foi utilizada água da torneira (pH 8)
11 proveniente da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
12 (SABESP). A água distribuída pelas estações de tratamento e que é
13 disponibilizada nas residências passa por uma etapa de tratamento com cloro
14 com o objetivo impedir a proliferação de microrganismos indesejados. Devido a
15 isso, foi necessário realizar a etapa de fervura da água da torneira durante 20
16 minutos para garantir a remoção do cloro por evaporação. Antes de preparar a
17 solução esperou-se a água atingir temperatura ambiente. Com o intuito de
18 comparar a degradação em pH ácido, realizou-se uma segunda curva de
19 calibração a partir de uma solução de alaranjado de metila em vinagre de álcool
20 (pH 1, Castelo Alimento S.A) com as mesmas concentrações citadas. Para medir
21 o pH das soluções foram utilizadas fita de indicadoras de pH.

22 O aplicativo *PhotoMetrix* foi baixado num *tablet* (Samsung S Pen 8) e
23 foram geradas 8 curvas em triplicata (uma para cada canal) através da análise
24 univariada de múltiplos canais. As curvas em questão representaram a
25 decomposição da imagem pelos vetores vermelho, azul e verde, bem como a
26 matiz ou valor, saturação, intensidade e luminosidade. Além disso, selecionou-
27 se a opção de 32x32 pixels de resolução e para diminuir o efeito de profundidade,
28 cantos e espaços que possam comprometer a imagem durante a captação das
29 fotos das amostras em estudo, foi utilizado um sistema com fundo infinito branco
30 e iluminação artificial de led para tirar as fotos, conforme pode ser visto na Figura
31 2.

1 **Figura 2.** Sistema de fundo infinito com iluminação utilizado para fotografar as
2 amostras.

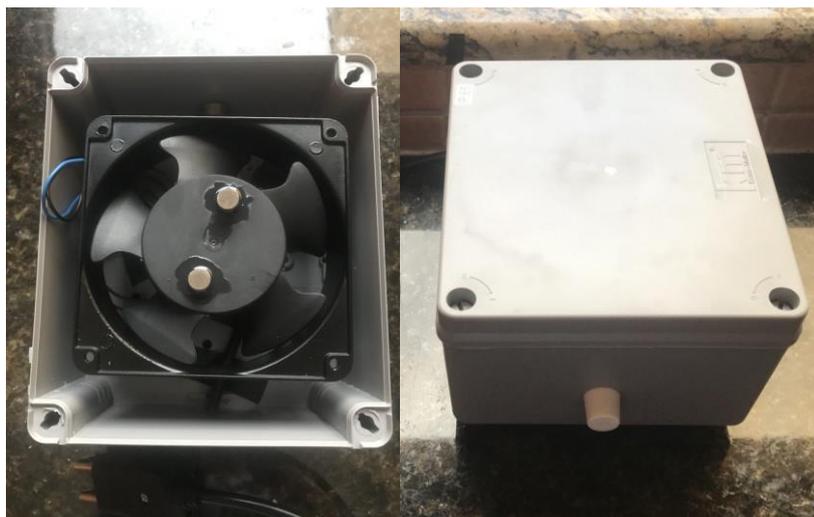


3

4 **4.2 Montagem de um agitador magnético caseiro**

5 Devido a necessidade de um sistema de agitação durante as medidas de
6 fotocatalise foi montado um agitador magnético caseiro, conforme pode ser visto
7 na Figura 3. Para tanto, fixou-se um cooler de computador em uma caixa plástica
8 com o auxílio de parafusos. Para controlar a intensidade da agitação magnética,
9 um *dimmer* foi conectado ao cooler e ao *plug* da tomada, fechando o circuito
10 elétrico. Em seguida, utilizando cola instantânea, 4 ímãs foram colados no cooler,
11 dois de cada lado, com os polos opostos para cima, conforme Figura 3a. Para
12 evitar o aquecimento do sistema devido à alta rotação do cooler, foram feitos
13 alguns furos no fundo e na lateral da caixa, de forma a promover uma melhor
14 circulação de ar em seu interior.

1 **Figura 3.** Fotografia do interior (a) e exterior (b) do agitador magnético caseiro.



2

3

4 **4.3 Fotodegradação do alaranjado de metila**

5 O sistema reacional para realizar a fotodegradação foi montado de acordo
6 com a Figura 4, onde um béquer encontra-se posicionado em cima de um
7 agitador magnético e seu interior contém uma barra magnética. Uma lanterna
8 UV (393 nm) JYX-8860 de LED CREE foi posicionada na parte superior,
9 irradiando luz constantemente. Além disso, uma mangueira foi conectada a uma
10 seringa, a qual é utilizada para retirar as alíquotas.

11 Os estudos de fotodegradação foram realizados utilizando 100 mL de uma
12 solução de alaranjado de metila de 5 mg L^{-1} , à qual foi adicionado 1,0 g do
13 catalisador TiO_2 (Degussa P25). Antes de realizar as análises, a mistura foi
14 mantida no escuro por 20 minutos a fim de verificar a ocorrência de algum
15 processo de adsorção do corante na superfície do fotocatalisador, interferindo
16 nos resultados obtidos. Ao sistema, foi adicionado 10 mL de H_2O_2 (10 volumes
17 – Farmax Distribuidora Amaral Ltda) e logo em seguida iniciou-se a agitação do
18 sistema, bem como a cronometragem do tempo de reação. A reação foi realizada
19 sem controle de temperatura e o béquer contendo a solução foi revestido por
20 uma folha de papel alumínio para evitar interferência da luz externa, bem como
21 reter a radiação na solução.

1 **Figura 4.** Fotografia do sistema reacional utilizado para os estudos de
2 fotodegradação do alaranjado de metila.



3

4 **Legenda:** (1) garra; (2) lanterna; (3) béquer; (4) barra magnética; (5) mangueira; (6) seringa; (7)
5 agitador magnético.

6 Os ensaios foram realizados variando o pH, sendo que foram preparadas
7 em pH básico (água da torneira) e pH ácido (vinagre de álcool). A radiação UV
8 proveniente da lanterna foi mantida ao longo da reação. Cada ensaio manteve
9 um total de reação de 60 minutos, sendo que alíquotas de 5 mL foram coletadas,
10 com auxílio de uma seringa, nos seguintes intervalos: 0, 1, 15, 30 e 60 minutos.
11 Com o intuito de remover o catalisador presente nas soluções coletadas, o
12 líquido foi filtrado utilizando um filtro de seringa PTFE de 22 μm . Por fim, utilizou-
13 se o aplicativo *PhotoMetrix* para determinar concentração de alaranjado de
14 metila em cada alíquota.

15 **4.4 Segurança de laboratório**

16 Com o intuito de minimizar os riscos durante o desenvolvimento deste
17 trabalho de maneira remota, as práticas foram planejadas levando em
18 consideração o tempo necessário, toxicidade dos reagentes e manipulação dos
19 equipamentos utilizados. Em cada etapa realizada, foram utilizados

1 equipamentos de segurança individual (EPIs) como jalecos, luvas e óculos de
2 proteção.

3 **4.5 Tratamento de resíduos**

4 Os resíduos de alaranjado de metila foram tratados com carvão ativado
5 que foi adicionado as soluções e pelo processo de adsorção foram removidos.
6 Então, a solução foi filtrada utilizando um filtro de café, sendo em seguida
7 descartada na pia.

8 Tanto o carvão ativado contendo o alaranjado de metila como os filtros de
9 seringa utilizados, foram armazenados em um vidro para posteriormente ser
10 descartado no laboratório.

1 **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

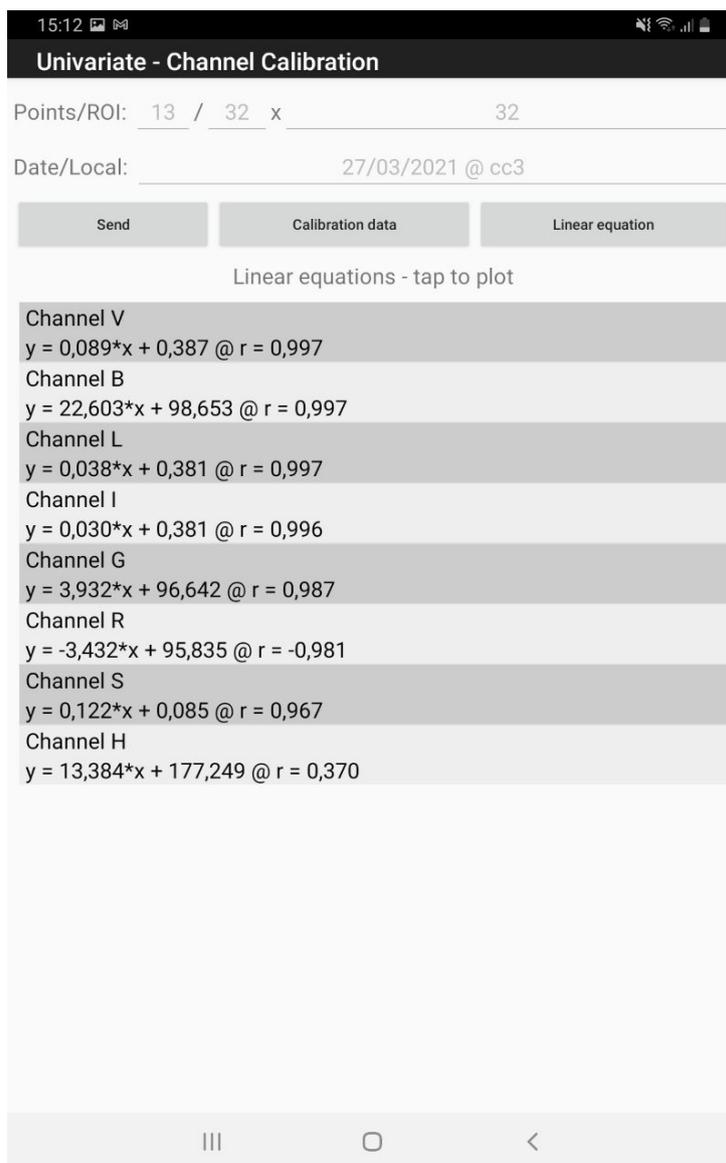
2 **5.1 Curva de calibração**

3 O alaranjado de metila é uma espécie química que pode ser utilizada
4 como indicador, visto que abaixo de pH 3,6 possui coloração vermelha e acima
5 disto sua coloração é amarela. Por conta dessa característica, e como os
6 estudos de fotodegradação foram realizados em meio básico (pH 8) e ácido (pH
7 1) foi necessário realizar duas curvas de calibração nos pHs distintos.

8 **5.1.1 Meio básico (pH 8)**

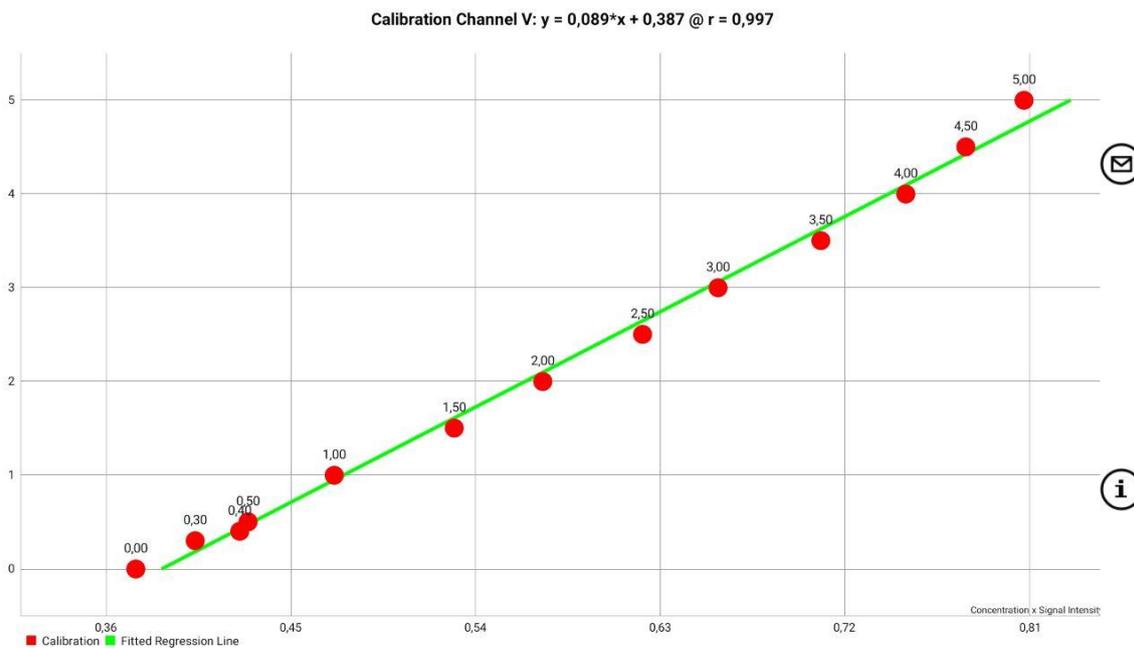
9 A curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em água da
10 torneira foi realizada no intervalo de concentração entre 0,0 e 5,0 ppm. Vale
11 ressaltar que a água foi fervida por 20 minutos. Após selecionar a análise
12 univariada de múltiplos canais e fotografar soluções diluídas utilizando o
13 aplicativo *PhotoMetrix*, foram obtidas 8 equações da reta, cada qual relacionada
14 a um parâmetro diferente e encontram-se na Figura 5.

- 1 **Figura 5.** Captura de tela do *tablet* com as equações da reta obtidas para os
 2 diferentes canais durante preparação da curva de calibração em pH 8.

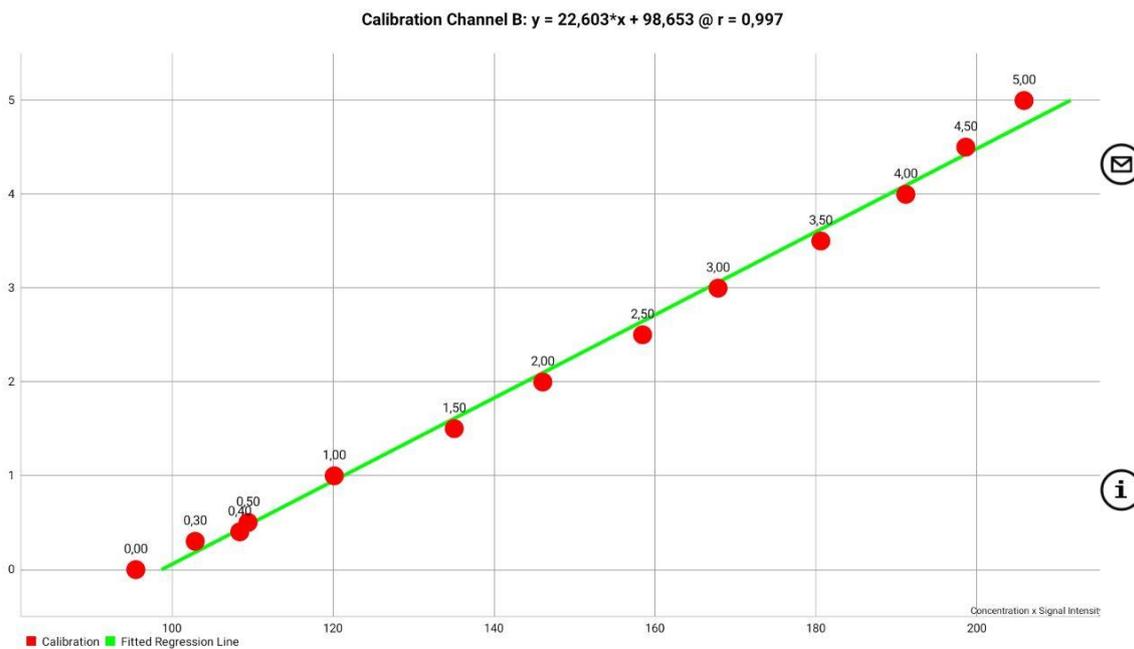


- 3
- 4 De acordo com as equações da reta, os canais que apresentaram melhor
 5 linearidade foram os canais V (valor), B (azul) e L (luminosidade),
 6 correspondendo a um coeficiente de correlação linear de 0,997, o qual está
 7 relacionado com a percentagem de correlação entre os pontos da curva.
 8 Elevando este valor ao quadrado é possível obter o coeficiente de determinação
 9 (R^2), que diz respeito à linearidade da curva e equivale à 0,994. Nas Figuras 6,
 10 7 e 8, são apresentadas as curvas de calibração obtidas para os canais
 11 mencionados, os quais foram escolhidos para analisar as amostras.

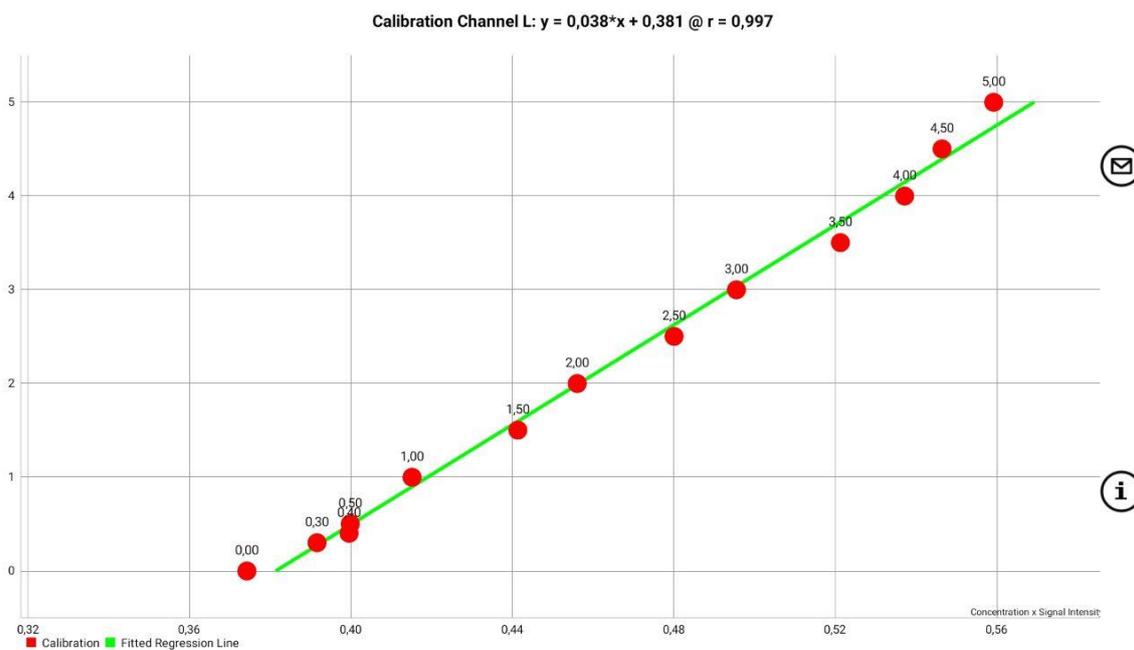
- 1 **Figura 6.** Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 8
 2 - canal V (valor).



- 4 **Figura 7.** Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 8
 5 - canal B (azul).



- 1 **Figura 8.** Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH 8
2 - canal L (luminosidade).

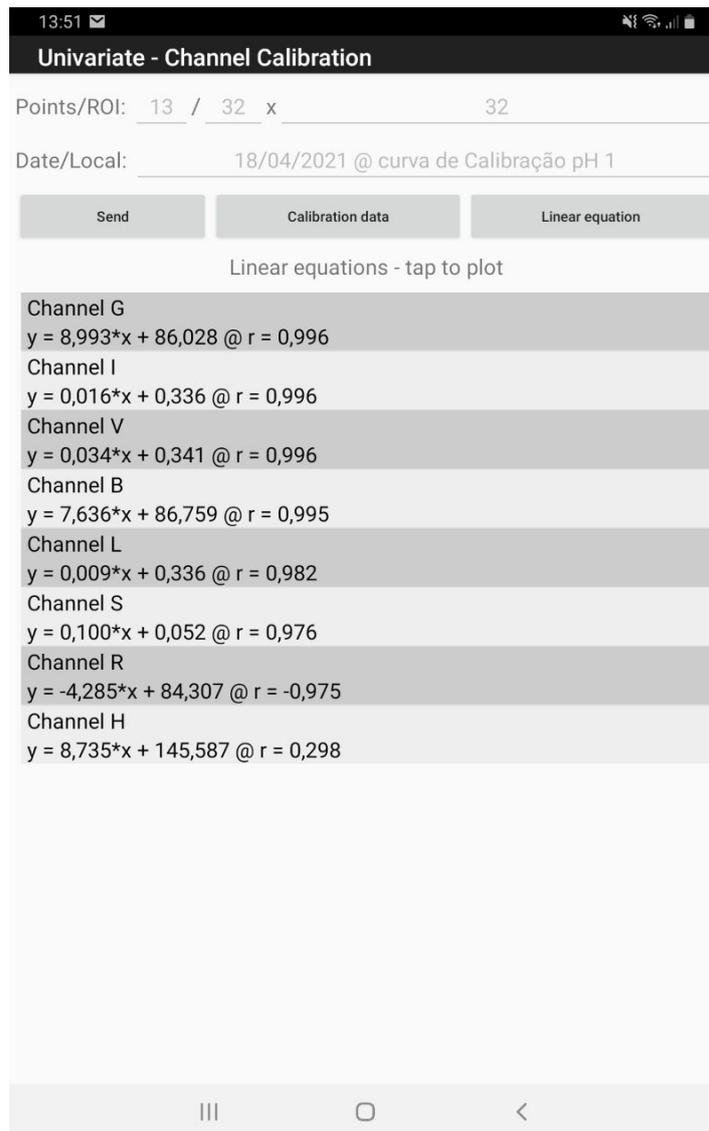


- 4 Vale destacar que os pontos fora da curva podem estar relacionados com
5 erros durante o preparo da solução.

6 5.1.2 Meio ácido (pH 1)

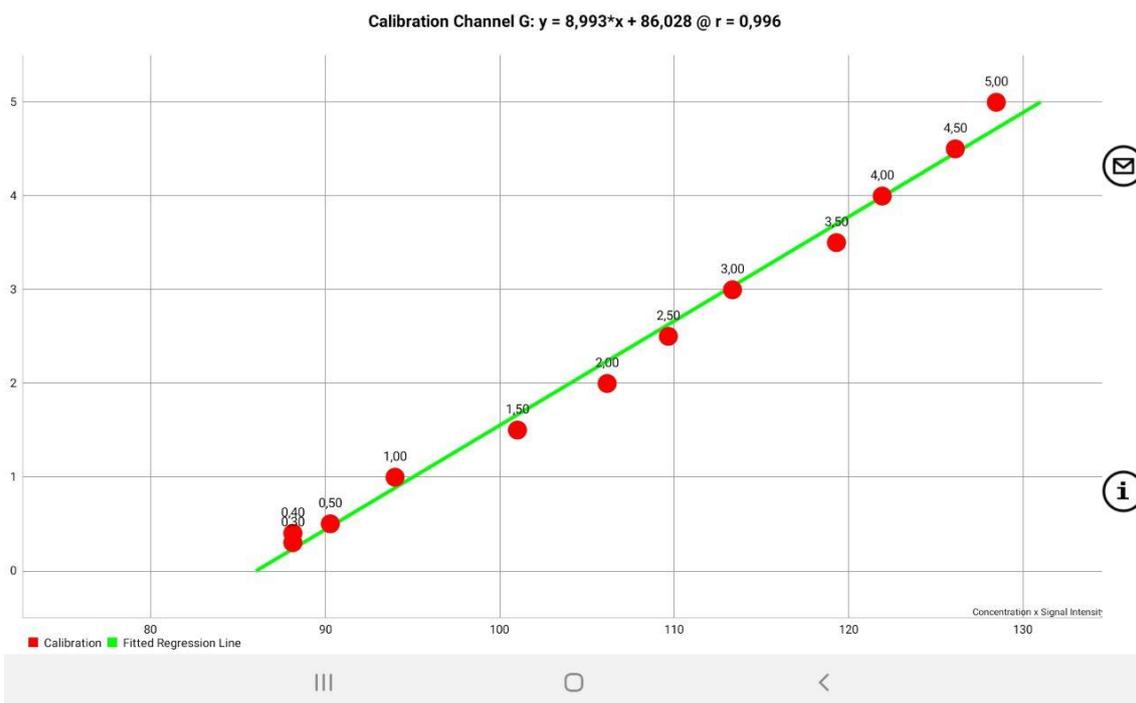
- 7 A curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em vinagre
8 de álcool também foi realizada no intervalo e concentração entre 0,0 e 5,0 ppm.
9 Os ajustes no aplicativo foram realizados de maneira análoga ao tópico anterior,
10 resultando em 8 curvas de calibração diferentes conforme Figura 9 abaixo.

- 1 **Figura 9.** Captura de tela do *tablet* com as equações da reta obtidas para os
 2 diferentes canais durante preparação da curva de calibração em pH 1.



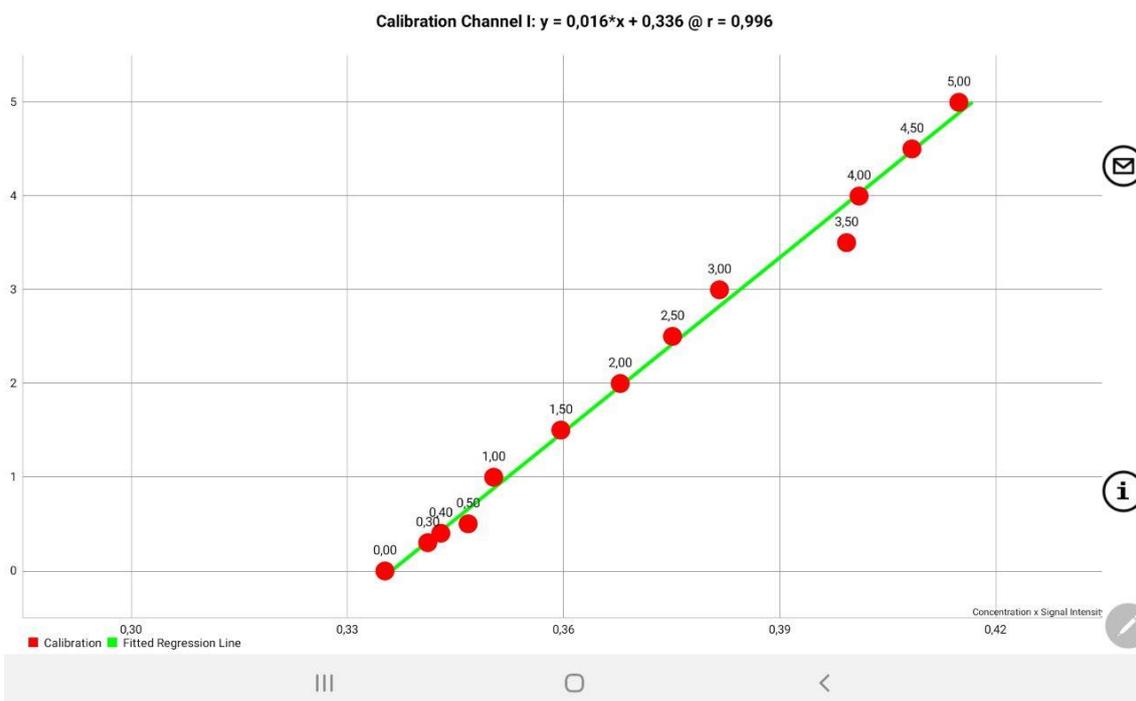
- 3
- 4 De acordo com as equações da reta, as curvas de melhor linearidade
 5 correspondem aos parâmetros G (verde), I (intensidade) e V (valor), cujo R^2
 6 equivale à 0,992 e estão representadas nas figuras 10, 11 e 12.

- 1 **Figura 10.** Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila pH 1 –
2 canal G (verde).



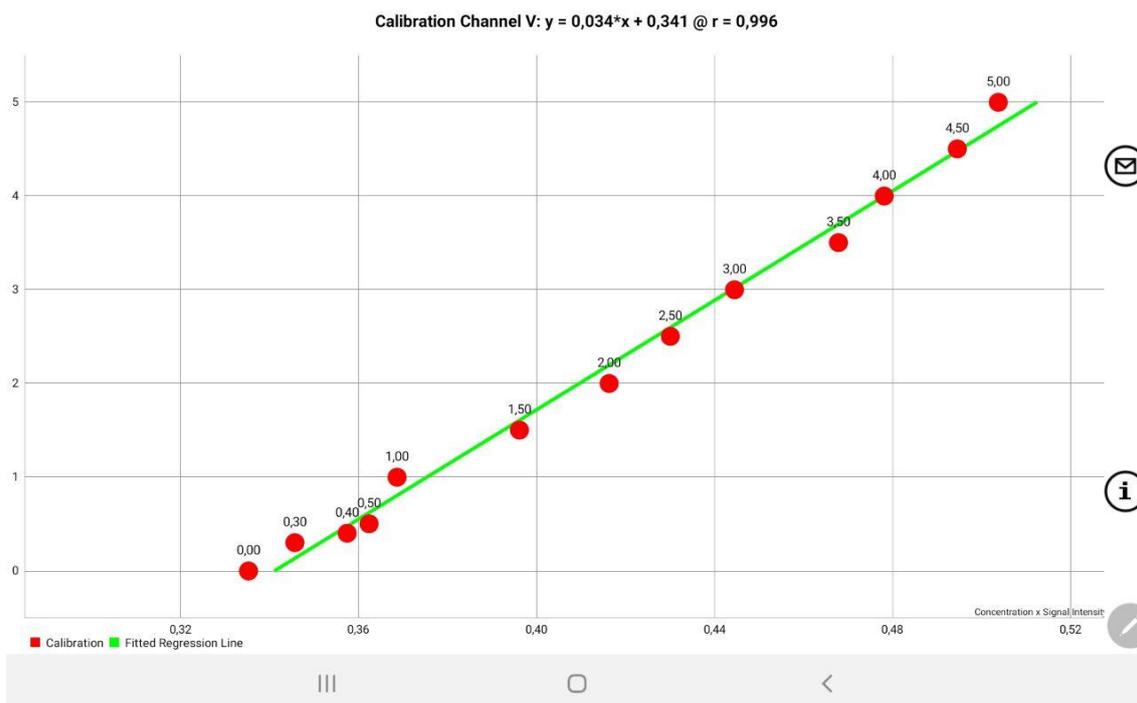
3

- 4 **Figura 11.** Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH
5 1 – canal I (intensidade).



6

- 1 **Figura 12.** Curva de calibração para a solução de alaranjado de metila em pH
 2 1 - canal V (valor).



3

4 5.2 Fotodegradação do alaranjado de metila

5 5.2.1 Efeito do pH

6 Os primeiros ensaios tiveram como objetivo comparar a degradação do
 7 alaranjado de metila em pH 8 (básico) e 1 (ácido). Antes de iniciar a reação,
 8 adicionou-se 10 mL de H_2O_2 . A concentração de cada alíquota coletada nos
 9 intervalos de tempo estabelecidos foi determinada utilizando as curvas de
 10 calibração associadas aos canais que obtiveram a maior linearidade. Os valores
 11 de concentração obtidos ao longo das reações nos pH 8 e 1 encontram-se nas
 12 Tabelas 1 e 2, respectivamente.

13 **Tabela 1.** Concentração da solução de alaranjado de metila no reator durante
 14 60 minutos, em pH 8.

Tempo (minutos)	Concentração ($mg L^{-1}$)			
	Canal V	Canal B	Canal L	Média
0	4,616	4,616	4,773	4,6683
1	4,528	4,528	4,46	4,5053
15	4,439	4,439	4,408	4,4287
30	4,395	4,395	4,356	4,382
60	4,263	4,263	4,252	4,2593

15

1 **Tabela 2.** Concentração da solução de alaranjado de metila no reator durante
 2 60 minutos, em pH 1.

Tempo (minutos)	Concentração (mg L ⁻¹)			
	Canal G	Canal I	Canal L	Média
0	4,445	4,772	4,465	4,561
1	4,111	4,043	4,122	4,092
15	4,111	4,043	4,122	4,092
30	3,889	3,800	3,893	3,861
60	3,889	3,719	3,893	3,834

3
 4 Em ambos os ensaios, partiu-se de uma solução de alaranjado de metila
 5 5 mg L⁻¹ e a descoloração foi de 14,8% em pH básico e 23,3 % em pH ácido,
 6 após um intervalo de 60 minutos de reação. Tal resultado indica que a
 7 degradação pode ser favorecida em pH ácido.

8 **5.2.2 Efeito da radiação ultravioleta**

9 Nesta etapa, o principal objetivo foi avaliar o efeito da radiação ultravioleta,
 10 na ausência de catalisador, na degradação do alaranjado de metila. Os
 11 resultados obtidos em pH 8 e 1 encontram-se nas Tabelas 3 e 4,
 12 respectivamente.

13 **Tabela 3.** Concentração da solução de alaranjado de metila após reação
 14 de fotodegradação na ausência de TiO₂, em pH 8.

Tempo (minutos)	Concentração (mg L ⁻¹)			
	Canal V	Canal B	Canal L	Média
0	4,528	4,528	4,460	4,505
1	4,439	4,439	4,460	4,446
15	4,395	4,395	4,460	4,417
30	4,395	4,395	4,513	4,434
60	4,263	4,263	4,252	4,259

15

1 **Tabela 4.** Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de
 2 fotodegradação na ausência de TiO_2 em pH 1.

Tempo (minutos)	Concentração (mg L^{-1})			
	Canal G	Canal I	Canal L	Média
0	4,556	4,691	4,579	4,609
1	4,445	4,610	4,465	4,507
15	4,333	4,367	4,350	4,350
30	4,333	4,286	4,350	4,323
60	4,111	3,962	4,122	4,065

3
 4 A percentagem de descoloração para pH 8 foi novamente de 14,8%,
 5 enquanto para o pH ácido foi de 18,7%. Embora a degradação do corante não
 6 tenha sido muito efetiva, foi mais significativa em meio ácido, corroborando com
 7 o resultado encontrado no estudo do pH.

8 **5.2.3 Efeito do catalisador de dióxido de titânio**

9 Partindo do fato de que a radiação ultravioleta é capaz de ativar o TiO_2
 10 levando a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, foram testadas as atividades do
 11 fotocatalisador TiO_2 comercial ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) na presença de radiação ultravioleta e
 12 10 mL de H_2O_2 . Os resultados de concentração obtidos em pH 8 e 1 estão
 13 apresentados nas Tabelas 5 e 6.

14 **Tabela 5.** Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de
 15 fotodegradação na presença de TiO_2 , em pH 8.

Tempo (minutos)	Concentração (mg L^{-1})			
	Canal V	Canal B	Canal L	Média
0	4,484	4,484	4,304	4,424
1	4,307	4,307	4,252	4,289
15	4,395	4,395	4,200	4,330
30	4,218	4,218	3,991	4,142
60	4,130	4,130	3,730	3,997

16

1 **Tabela 6.** Concentração da solução de alaranjado de metila após reação de
 2 fotodegradação na presença de TiO₂, em pH 1.

Tempo (minutos)	Concentração (mg L ⁻¹)			
	Canal G	Canal I	Canal L	Média
0	4,556	4,124	4,453	4,378
1	4,556	4,286	4,484	4,442
15	4,556	4,448	4,746	4,583
30	4,778	4,934	5,139	4,950
60	4,889	5,177	5,139	5,068

3
 4 Na presença do catalisador, bem como da radiação ultravioleta em pH 8,
 5 a percentagem de descoloração foi de 20,1%, sendo mais efetiva quando
 6 comparada à degradação sem o fotocatalisador, a qual foi de apenas 14,8%. Em
 7 meio ácido, por sua vez, ocorreu o escurecimento da solução ao longo do tempo
 8 de reação. Tal fenômeno pode indicar a formação de espécies que interferem na
 9 coloração da solução como um todo. Dessa forma, a exatidão da metodologia
 10 fica comprometida e a curva de calibração em pH ácido deixa de ser um
 11 parâmetro adequado para avaliar a concentração real do azocorante. Partindo
 12 do fato de que aminas são facilmente oxidadas na presença de H₂O₂, é possível
 13 que as condições reacionais tenham favorecido a reação de degradação por
 14 essa via.

15 O grupo cromóforo da molécula do alaranjado de metila consiste nos dois
 16 nitrogênios ligados duplamente. Dessa forma, para garantir uma descoloração
 17 efetiva é necessário realizar a clivagem dessa ligação, de modo que, a absorção
 18 da luz deixe de ser na faixa do espectro visível, deslocando-se para a região do
 19 ultravioleta ou infravermelho. Com o intuito de averiguar as espécies que estão
 20 sendo formadas e postular os possíveis mecanismos envolvidos, seria
 21 necessário realizar análises como espectroscopia na região do UV-Visível ou do
 22 infravermelho, possibilitando a identificação dos grupos funcionais presentes.

23 Trabalhos realizados com outros azocorantes e em condições
 24 semelhantes foram capazes de atingir uma descoloração muito superior, como
 25 por exemplo Soutsas e colaboradores¹³, cuja percentagem de descoloração foi
 26 de 97,9% em apenas 60 minutos de reação. Essa discrepância pode estar
 27 relacionada a três principais fatores. O primeiro consiste na fonte de radiação
 28 ultravioleta utilizada. No presente trabalho, foi empregada uma lanterna de led

1 recarregável, no entanto, a potência do feixe era fraca. Vale destacar que foi
2 necessário acoplar um *powerbank* durante as reações pois a potência diminuía
3 ao longo do tempo de reação, afetando a reprodutibilidade. Além disso, a
4 irradiação atingiu apenas a interface solução/ar, sendo que o seio e as laterais
5 da solução não entraram em contato direto com a radiação. O segundo fator está
6 relacionado ao uso de água da torneira para realizar os experimentos. Por ser
7 rica em sais, estes podem se adsorver na superfície do catalisador bloqueando
8 os sítios ativos e afetando a eficiência da reação. O último ponto está associado
9 ao volume de H₂O₂ utilizado durante as reações de fotodegradação, de modo
10 que, seria interessante avaliar a descoloração na presença de uma maior
11 quantidade deste agente oxidante.

1 6. CONCLUSÃO

2 Concluímos que foi possível realizar a determinação da concentração das
3 soluções de alaranjado de metila, utilizando o aplicativo *PhotoMetrix*. As análises
4 foram realizadas em pH ácido e alcalino, na presença de radiação UV e do
5 catalisador de dióxido de titânio. Com base nos resultados deste trabalho, é
6 possível afirmar que o uso do aplicativo *PhotoMetrix*, para a avaliação da
7 fotodegradação do corante foi válido apenas para as medidas realizadas em pH
8 alcalino. Isto se deve ao escurecimento na determinação da concentração do
9 alaranjado de metila. Este fenômeno pode ter acontecido em decorrência da
10 possível formação de espécies oxidadas de coloração mais escura e, dessa
11 forma, conferindo distorções em relação à concentração real de alaranjado de
12 metila.

13 De qualquer forma, a degradação do corante em pH básico também pode
14 ter gerado compostos que possuem cor, absorvendo comprimentos de onda na
15 região do visível. Assim, o mais indicado seria realizar a análise utilizando um
16 espectrofotômetro UV-Vis sendo possível avaliar as bandas dos diferentes
17 comprimentos de onda. Apesar desses fatores, o *PhotoMetrix* se mostrou uma
18 ferramenta interessante para ser utilizada para determinar a concentração de
19 soluções. Trata-se de um aplicativo de fácil manuseio e respondeu a uma
20 excelente linearidade nas curvas de calibração.

21 Dentro dos resultados obtidos, podemos concluir que a condição ótima
22 para a degradação do alaranjado de metila em pH alcalino foi na presença de 10
23 mL de peróxido de hidrogênio, 1,0 g do catalisador TiO_2 e utilizando a radiação
24 ultravioleta ao longo da reação. A descoloração máxima foi de 20,1 % após 60
25 minutos. Durante o estudo do efeito do pH ácido na degradação, atingiu-se a
26 maior descoloração de todo trabalho (23,3%). Isto pode indicar que a
27 degradação é favorecida em pH ácido em detrimento do meio alcalino. No
28 entanto, como foi destacado anteriormente seria necessário utilizar outra técnica
29 de determinação para acompanhar a reação. Assim, concluiu-se que a
30 fotocatalise utilizando o TiO_2 pode ser aplicada como pré-tratamento de
31 efluentes.

1 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 2 [1] Bafana, A.; Devi, S. S. e Chakrabarti, T. “Azo Dyes: Past, Present and Future”.
3 *Environ. Rev.*, **2011**, 19: 350-370.
- 4 [2] Bafana, A.; Chakrabarti, T. e Devi, S. S. “Azoreductase and Dye Detoxification
5 Activities of *Bacillus Velezensis* Strain AB”. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2008**,
6 Vol. 77:1139-1144.
- 7 [3] Araújo, C. R. M. A.; Filho, C. A. L.; Santos, V. L. A.; Maia, G. L. A. e Gonsalves
8 A. A. “Desenvolvimento de Fármacos por Hibridação Molecular: Uma Aula
9 Prática de Química Medicinal Usando Comprimidos de Paracetamol e
10 Sulfadiazina e a Ferramenta Vitual *Scifinder*®”. *Quim. Nova.*, **2015**, Vol.38: 868-
11 873.
- 12 [4] Previdello, B. A. F.; Carvalho, F. R.; Tassaró, A. L.; Souza, V. R. e Hioka, N.
13 “O pKa de Indicadores Ácido-Base e os Efeitos de Sistemas Coloidais”. *Química*
14 *Nova*, **2006**, 29 (3): 600-606.
- 15 [5] Smith, V. H. e Schindler, D. W. “Eutrophication Science: Where Do We Go
16 From Here?”. *Trends in Ecology and Evolution*, **2009**, Vol. 24.
- 17 [6] Shan, R.; Lu, L.; Gu, J.; Zhang, Y.; Yuan, H.; Chen, Y. e Luo, B. “Photocatalytic
18 Degradation of Methyl Orange by Ag/TiO₂/Biochar Composite Catalysts in
19 Aqueous Solutions”. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, Vol.
20 114.
- 21 [7] Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Melo, D. Q. e Raulino, G. S. C. “Adsorção:
22 aspectos teóricos e aplicações ambientais”. *Imprensa universitária*, UFC, 2014.
- 23 [8] Amarante, S. F.; Garcia, C. A. B e Barbosa, C. D. A. E. S. “Estudo da Adsorção
24 de Poluentes Orgânicos em Materiais Poliméricos”. *Scientia Plena*, **2016**, Vol.
25 12.
- 26 [9] Alves, C. C. O.; Franca, A. S. e Oliveira, L. S. “Removal of Phenylalanine
27 From Aqueous Solutions With Thermo-chemically Modified Corn Cobs As
28 Adsorbents”. *Food Science and Technology*, **2013**, Vol. 51: 1-8.
- 29 [10] Fioreze, M.; Santos, E. P. e Schmachtenberg, N. “Processos Oxidativos
30 Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental”. *Revista Eletrônica em*
31 *Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, **2014**, Vol. 18: 79-91.
- 32 [11] Araújo, K. S.; Antonelli, R.; Gaydeczka, B.; Granato, A. C. e Malpass, R. P.
33 “Processos Oxidativos Avançados: Uma Revisão de Fundamentos e Aplicações

- 1 no Tratamento de Águas Residuais Urbanas e Efluentes Industriais”. *Rev.*
2 *Ambient. Água*, **2016**, Vol.11.
- 3 [12] Ferreira, I. “TiO₂ Heterogeneous Photocatalysis in Secondary Wastewater
4 Treatment”. *Eng. Sanit. Ambient.*, **2004**, Vol. 9: 335-342.
- 5 [13] Woodruff, L. e Bedinger, G. “Titanium – Light, Strong and White”. *Fact Sheet*,
6 **2013**, USGS Mineral Resources Program.
- 7 [14] Soutsas, K.; Karayannis, V.; Poullos, I.; Ntampeglitis, K.; Spiliotis, X. e
8 Papapolymerou, G. “Decolorization and Degradation of Reactive Azo Dyes Via
9 Heterogeneous Photocatalytic Processes”. *Desalination*, **2010**, Vol. 250: 345-
10 350.
- 11 [15] He, H.; Xiao, P.; Zhou, M.; Liu, F.; Yu, F.; Qiao, L. e Zhang, Y. “PtNi Alloy
12 Nanoparticles Supported on Carbon-doped TiO₂ Arrays for Photo-assisted
13 Methanol Oxidation”. *Electrochimica Acta*, **2013**, Vol. 88: 782-789.
- 14 [16] Abdullah, N. e Kamarudin, S. K. “Titanium Dioxide in Fuel Cell Technology:
15 An Overview”. *Journal of Power Sources*, **2015**, Vol. 278: 109-118.
- 16 [17] Abdullah, M. e Kamarudin, S. K. “Titanium Dioxide Nanotubes (TNT) in
17 Energy and Environmental Applications: An Overview”. *Renewable and*
18 *Sustainable Energy Reviews*, **2017**, Vol.76: 212-225.
- 19 [18] Gong, X. e Selloni, B. “First-principles Study of the Structures and Energetics
20 of Stoichiometric Brookite TiO₂ Surfaces”. *Physical Review B*, **2007**, Vol 76.
- 21 [19] Gönüllü, Y.; Rodríguez, G. C. M.; Saruhan B. e Ürgen, M. “Improvement of
22 Gas Sensing Performance of TiO₂ Towards NO₂ by Nano-tubular Structuring”.
23 *Sensors and Actuators B*, **2012**, Vol 169: 151-160.
- 24 [20] Steele, B. C. H. e Heinzl, A. “Materials for Fuel-Cell Technologies”. *Nature*,
25 **2001**, Vol. 414.
- 26 [21] Nasr, M.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P. e Bechelany, M. “Recent Progress on
27 Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications”.
28 *ChemSusChem*, **2018**, Vol. 11: 3023-3047.
- 29 [22] Reyes, J. M.; Moran, A. R.; Vargas, U.; Ruiz, B. L.; Salas, J. L. S.; Ortega,
30 E.; Ponce, A.; Sanchez, A. M.; Huerta, F. L. e Islas, C. Z. “Study on the
31 Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanostructures: Nanoparticles,
32 Nanotubes and Ultra-thin Films”. *Catalysis Today*, **2018**, Vol. 341: 2-12.
- 33 [23] Skoog, D. A, West, D. M., Holler e F. J., Crouch, S. R. “Fundamentos de

- 1 Química Analítica”. 8ª Edição, 2005, Cap. 24, p. 678.
- 2 [24] Baumman, L.; Librelotto, M.; Pappis, C.; Santos, R. B.; Santos, R. O.; Helfer,
3 G. A.; Lobo, E. A. e Costa, A. B. “Use of the Photometrix App in the Monitoring
4 of Fluoride Concentration in Alternative Water Supply Systems”. *Águas*
5 *Subterrâneas – Seção Estudos de Caso e Notas Técnicas*, 2019.
- 6 [25] Böck, F. C.; Helfer, G. A.; Costa, A. B.; Dessuy, M. B. e Ferrão, M. F.
7 “PhotoMetrix and Colorimetric Image Analysis Using Smartphones”. *Journal of*
8 *Chemometrics*, 2020.
- 9 [26] Dionizio, B. S.; Babos, D. V.; Souza, D. H. F. e Filho, E. R. P. “Evaluation of
10 the Quality of Formulations Containing Lactase (beta-galactosidase) Employing
11 Gel Electrophoresis and Cell Phone”. *Br. J. Anal. Chem.*, 2019, Vol. 24: 38-46.
- 12 [27] Nogueira, S. A.; Sousa, L. R.; Silva, N. K. L.; Rodrigues, P. H. e Coltro, W.
13 K. T. “Monitoring Acid-Base Titrations on Wax Printed Paper Microzones Using
14 a Smartphone”. *Micromachines*, 2017, Vol. 8.