

II-136 - AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE COM UV/TIO₂ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Ziani Santana Bandeira de Souza ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); aluna de Mestrado em Engenharia Química pelo PPGEQUFPE.

Geysiane Augusta de Moraes ⁽¹⁾

Aluna de Engenharia Agrícola e Ambiental; bolsista do programa de Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) da UFPE

Lara Menezes Melo Oliveira ⁽¹⁾

Aluna de Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); bolsista de iniciação científica (PIBIC) pelo programa da Fundação do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Tiago José Marques Fraga ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); aluno de Doutorado em Engenharia Química pelo PPGEQUFPE.

Maurício Alves da Motta Sobrinho ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (Unicap); PhD em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (França); Professor Adjunto da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, Brasil, CEP: 50670-901

RESUMO

As indústrias têxteis são uma das maiores consumidoras de água e produtoras de efluentes do mundo, resultado em diversos problemas de poluição ambiental. Devido à heterogeneidade, alto teor de matéria orgânica, alta coloração e difícil degradação deste efluente, os processos oxidativo avançados se destacam como alternativa de tratamento pela alta capacidade de degradação dos compostos. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a degradação do efluente têxtil empregando reator fotocatalítico sob radiação UV e dióxido de titânio imobilizado em tecido. O processo apresenta como vantagem a fácil regeneração do catalisador. O efeito do pH e do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) foram avaliados e verificou-se que a melhor condição de operação se deu para pH 4 e TDH de 4 horas, resultando em 87,9% de remoção da cor e em 60,15% de remoção da DQO.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente Têxtil, Processos Oxidativos Avançados, Fotocatálise Heterogênea, Dióxido de Titânio.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um grave problema ambiental, pois diversos processos envolvem a produção de grandes quantidades de resíduos gasosos, líquidos e sólidos (GHALY *et al.*, 2014). Os corantes em geral são compostos tóxicos de baixa biodegradabilidade. Além disso, a coloração dos seus efluentes aumenta a demanda química e a demanda bioquímica de oxigênio da água e reduz a penetração da luz solar, dificultando a realização da fotossíntese (LOPEZ-LOPEZ *et al.*, 2015; FRAGA *et al.*, 2018).

Devido à complexidade deste efluente, seu tratamento tem recebido bastante atenção nas últimas décadas. Os métodos convencionais para o seu tratamento geralmente são não destrutivos e apenas transferem os compostos orgânicos de uma fase para outra, necessitando de tratamento adicional para evitar poluição secundária. Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados uma solução potencial por sua pronunciada capacidade de mineralização dos contaminantes orgânicos (NATARAJAN *et al.*, 2011; CHAWLA; SHARMA; TOOR, 2018).

Os processos oxidativos avançados geram radicais livres de hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que apresentam alto poder oxidativo e cinética, sendo capazes provocar a degradação da matéria orgânica, formando dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Dependendo das condições de operação utilizadas, os POAs podem ser realizados ou não em

presença de catalisadores sólidos semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). Podem ainda ser realizados em presença de radiação ultravioleta (UV) ou visível (vis) e utilizar diversos tipos de oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (PONTES *et al.*, 2010, GHALY *et al.*, 2014). De acordo com Chawla, Sharma e Toor (2018), a fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio ganha destaque para remoção de corantes devido ao grande potencial de descoloração e mineralização.

Os semicondutores são caracterizados pela existência da banda de valência (de menor energia) e da banda de condução (de maior energia) e a região entre estas bandas é denominada de *bandgap*. Na fotocatalise heterogênea, a irradiação induz a ativação do semicondutor, pois a absorção de fótons com energia suficiente para ultrapassar o *bandgap* leva à promoção do elétron da região de menor energia para a de maior energia, formando assim uma lacuna (h^+) na banda de valência. Os elétrons e vacâncias gerados migram para a superfície do semicondutor resultando em sítios oxidantes, capazes de oxidar os compostos orgânicos, e sítios redutores, que reduzem as espécies presentes na superfície do óxido (BELTRAME, 2006; NOGUEIRA E JARDIM, 1998, ZIOLLI E JARDIM, 1998).

Dentre os semicondutores utilizados como catalisadores do processo, o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta o melhor desempenho devido à sua alta estabilidade química, biológica e fotocatalítica, baixa toxicidade, baixo custo, possibilidade de reutilização e eficiência, sendo portanto o mais utilizado em processos fotocatalíticos (MOUNTEER *et al.* 2018, ZAIDAN *et al.*, 2015). A energia *bandgap* do TiO_2 de 3,2 eV permite a absorção de energia de fótons na faixa de UV próximo (<387 nm) (TEH; MOHAMED 2011). Os radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor devido ao potencial positivo, entre +2,0 e 3,5 V (NOGUEIRA; JARDIM, 1998, BRITO; SILVA, 2012).

Por outro lado, o método de POA apresenta como principal desvantagem o fato de que a mineralização incompleta dos compostos pode levar à formação de intermediários de maior toxicidade que o poluente original (RIZZO *et al.*, 2009). Desta forma, testes de toxicidade são necessários para se garantir um efluente seguro para o meio ambiente (ÇIFÇI; MERICÇ, 2015).

Com isso, o presente trabalho procurou avaliar tratamento do efluente têxtil proveniente da Lavanderia Kikorum localizada no município de Caruaru-PE empregando um processo oxidativo avançado, nesse caso, a fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de película descendente, na qual lâmpadas de UV atuavam como fonte luminosa e TiO_2 como catalisador. Além disso, tem como objetivo avaliar a toxicidade do efluente após o tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Amostras de efluente têxtil proveniente da Lavanderia Kikorum do município de Caruaru – PE foram coletadas utilizando a técnica descrita pela CETESB (1988). Os seguintes parâmetros foram utilizados para a caracterização das amostras: pH, cor, turbidez e demanda química de oxigênio (DQO). Os procedimentos metodológicos que foram utilizados estão estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – SMEWW (APHA, 2005) e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Métodos para caracterização físico-química do de efluente têxtil do SMEWW (APHA, 2005)

Parâmetro	Unidade	Método	Referência	Equipamentos
pH	-	Método Eletrométrico	SMEWW 4500B	Potenciômetro
Cor	Hazen	Fotocolorimétrico	SMEWW2120 C	Espectrofotômetro
Turbidez	NTU	Nefelométrico	SMEWW 2130 B	Turbidímetro
DQO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Colorimétrico (Digestão com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	SMEWW 5220 C	Termo reator de DQO e Espectrofotômetro

FOTOCATÁLISE EM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PELÍCULA DESCENDENTE (UV/ TiO_2)

O reator fotocatalítico utilizado consiste em uma placa de polietileno com uma superfície de $30\times 30\text{ cm}^2$ inclinada a 37° e um erlenmeyer aberto ao ar para garantir uma oxigenação suficiente, contendo 300 mL do efluente têxtil a ser tratado. Sobre a placa de polietileno é colocado um Tecido-Não-Tecido (TNT) feito de fibras de celulose

em que Tiona PC500 TiO₂ (18 g·m⁻²), UOP 2000 zeólite (2g·m⁻²) e Snowtex 50 SiO₂ (20 g·m⁻²) foram fixados por compressão (Ahlstrom, Pont-Evêque, França). O zeólite tem como função aumentar a hidrofobicidade e o caráter adsorvente do TNT. A radiação artificial foi introduzida por duas lâmpadas UV, posicionadas no topo da câmara em paralelo ao reator emitindo luz com um comprimento de onda de cerca de 365 nm (F15T8, BLB 15W, Alemanha) (Figura 1).

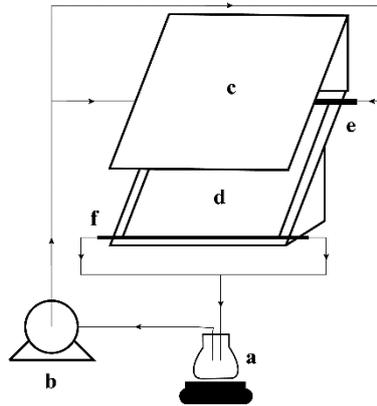


Figura 1: Esquema de reator fotocatalítico de película descendente utilizado nos experimentos. (a) erlenmeyer, (b) bomba, (c) suporte para as lâmpadas UV, (d) suporte para o catalisador, (e) fluxo para o reator, (f) fluxo para o reservatório

Para determinação do melhor Tempo de Detenção Hidráulica (TDH), o efluente foi continuamente circulado no sistema durante 5 horas sob radiação UV à uma taxa de fluxo constante de 100 mL·min⁻¹, formando uma fina película sobre o TNT impregnado com catalisador. O experimento foi realizado em três faixas distintas de pH (4,0; 6,0 e 8,0), sendo o controle feito através da adição de NaOH (3,0 M) e H₂SO₄ (10%). A fim de se observar o efeito da adsorção do efluente pelo TNT contendo o catalisador TiO₂, a amostra do efluente foi circulada durante 1 hora sem a fonte luminosa acionada. A cada hora uma amostra do efluente em tratamento era coletada para determinação da DQO, da turbidez e da cor. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Ao final de cada ensaio o TNT era lavado e regenerado por circulação de água destilada.

TOXICIDADE

Os testes de toxicidade foram realizados utilizando sementes de alface *Lactuca sativa*, segundo a metodologia indicada por Sobrero e Ronco (2004). Os ensaios foram realizados em placas de Petri forradas com filtro. Nelas foram adicionados 4,0 mL do efluente bruto e tratado nas condições ótimas, nas concentrações de 1, 3, 10, 30 e 100% (v/v). As placas foram embaladas com papel alumínio para que não houvesse entrada de luz e mantidas a 22°C por 120 horas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e ao final foram obtidos o comprimento médio das raízes na germinação em cada amostra ($x_{amostra}$) e o comprimento médio das raízes em germinação em água mineral ($x_{controle}$). O percentual de inibição das sementes foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$\%_{inibição} = 100 - \frac{x_{amostra}}{x_{controle}} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

As características físico-químicas das amostras de efluente têxtil proveniente da Lavanderia Kikorom do município de Caruaru – PE estão descritas na tabela 2. O pH da amostra se encontra em concordância com a legislação vigente (entre 5 e 9) (BRASIL, 2011). Apesar da Resolução 430/11 do CONAMA (BRASIL, 2011) não estabelecer um padrão de lançamento para os parâmetros cor e DQO, os resultados elevados indicam que o efluente apresenta potencial poluidor, podendo ser prejudicial para o corpo hídrico receptor.

Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente têxtil

Parâmetro	Unidade	Resultado
pH	-	6,36 (20,5°C)
Cor	Hazen	472
Turbidez	NTU	129
DQO	mg·L ⁻¹	460

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O pH tem papel crucial na eficiência dos processos fotocatalíticos. Segundo Mills *et al.* (1993), o pH da solução em um processo oxidativo avançado pode afetar significativamente a carga das partículas do catalisador, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência. O efeito do pH foi avaliado a partir da realização dos experimentos em pH 4,0; 6,0 e 8,0. A cada hora amostras foram coletadas para realização das análises de cor, da turbidez e da DQO.

Através da avaliação do parâmetro cor, foi observado que o experimento realizado em pH 4 alcançou uma remoção máxima de 87,9% após o Tempo de Detenção Hidráulica de 4 horas, conforme a Figura 2.a. Já os ensaios realizados em pH 6 e 8 obtiveram remoção máxima de 72,2% (TDH de 3 horas) e 65,0% (TDH de 4 horas) respectivamente. A turbidez também foi reduzida durante o tratamento (Figura 2.b), obtendo uma remoção máxima de 82,01% para pH 4 após o TDH de 5 horas. Para os ensaios em pH 6 e 8 a remoção máxima de turbidez obtida foi de 72,71% (TDH de 5 horas) e 66,98% (TDH de 4 horas) respectivamente.

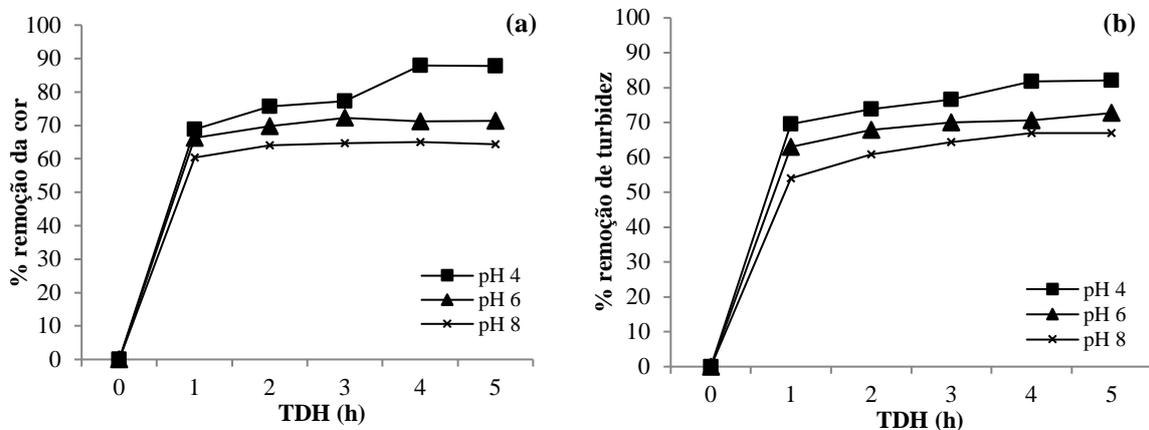


Figura 2: Efeito do pH na remoção da cor (a) e da turbidez (b) para diferentes tempos de detenção hidráulica

A descoloração das águas residuais é um parâmetro importante para o acompanhamento da eficiência do tratamento, porém a mineralização total dos compostos é o objetivo principal do processo. A análise de DQO é uma indicação da quantidade de oxigênio necessário para estabilizar quimicamente a matéria orgânica carbonácea presente, sendo assim um indicador confiável da extensão da mineralização do corante (RAJESHWAR *et al.* 2008).

O efluente bruto apresentou valor de DQO de 460 mg·L⁻¹. Ao longo do tratamento foi observado que para as três faixas de pH utilizadas houve um decaimento da DQO na primeira hora do ensaio. Entretanto entre 1 e 3 horas a DQO apresentou um aumento, possivelmente devido à degradação incompleta dos corantes e à formação de compostos orgânicos intermediários (RIGA *et al.*, 2007). A partir de um TDH de 3 horas a DQO volta a decair e estabiliza entre 4 e 5 horas. Os percentuais de remoção de DQO durante as 5 horas de detenção hidráulica estão apresentados na Figura 2. O experimento realizado em pH 4,0 apresentou melhor eficiência para TDH de 4 horas, com 60,15% de remoção da DQO.

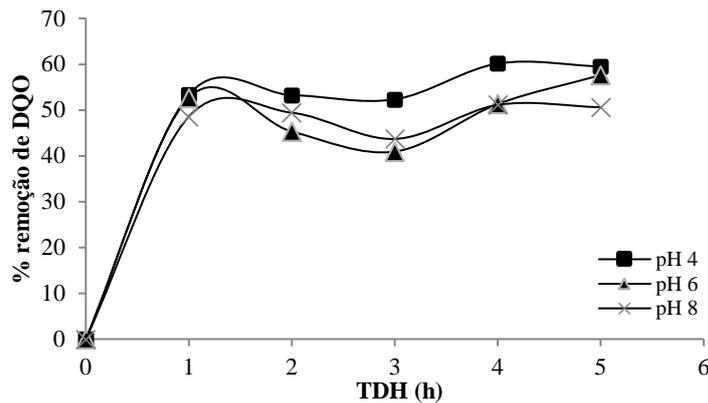


Figura 3: Percentual de remoção de DQO da amostra coletada a cada hora durante tratamento nas três faixas de pH em reator fotocatalítico

Estudos com reatores similares utilizados para o tratamento de corantes aniônicos sintéticos e de efluentes têxteis industriais também apresentaram melhores resultados em pH ácido. A influência do pH está fortemente relacionada com o ponto de carga zero do catalisador (pH_{ZPC}), ou seja, o pH no qual as cargas dos sítios positivos e negativos tornam-se iguais. O TiO₂ apresenta ponto de carga zero em torno de pH 7. Em ambiente aquoso com pH ácido (abaixo do pH_{ZPC}) a carga superficial do TiO₂ se torna positiva devido aos grupos TiO²⁺, o que favorece a adsorção de corantes aniônicos carregado negativamente por atração eletrostática. Analogamente, em pH básico os grupos TiO⁻ tornam o catalisador carregado negativamente (GUPTA *et al.*, 2012, MOTTA *et al.*, 2014, PEREIRA *et al.*, 2012).

Entretanto, o pH também é decisivo para a toxicidade do efluente tratado e conseqüentemente torna-se um fator limitante à sobrevivência quando se apresenta fora da faixa tolerada pela biota aquática (pH entre 6 e 9) (MASELLI *et al.*, 2013). Assim, um ajuste do pH se faz necessário para a destinação adequado do efluente tratado.

O efeito da adsorção pelo TNT foi avaliado ao circular o efluente no reator fotocatalítico com a fonte luminosa desligada durante 1 hora. Através da análise da Figura 4 tem-se que a adsorção foi mais significativa em pH 4, apresentando maiores percentuais de remoção tanto de cor como de DQO.

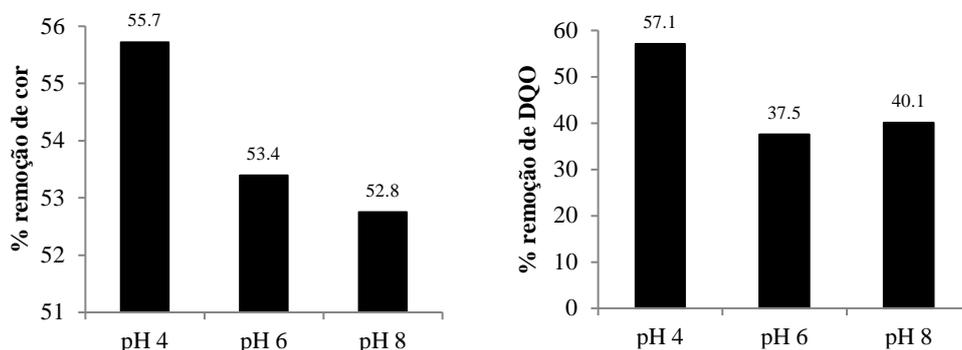


Figura 4: Efeito da adsorção na remoção da cor (a) e da DQO (b) após 1 hora de ensaio

De acordo com Rauf, Meentani e Hisaindee (2011), a adsorção constitui uma das etapas básicas para a fotocatalise heterogênea, pois a reação ocorre na fase adsorvida na superfície do catalisador. Pereira *et al.* (2012) afirmam que o corante adsorve na superfície do catalisador por atração eletrostática e assim é mineralizado pelos radicais OH gerados pela ação da radiação UV. Dessa forma, a afinidade de adsorção da molécula na superfície do catalisador é fator determinante no processo mineralização dos compostos.

TOXICIDADE

O teste de toxicidade foi realizado no efluente bruto e nas condições ótimas consideradas, visando menor custo de energia e boa eficiência, com TDH de 4 horas e pH 4,0. A partir dos resultados de percentual de inibição contidos na Figura 5 é possível perceber que mesmo após a fotocatalise o efluente continua bastante tóxico, apresentando 72,7% de inibição do crescimento das raízes e apresentando apenas 2 sementes germinadas. Quando o ensaio de toxicidade foi realizado com o efluente tratado nas proporções 1, 3 e 10% (v/v) foi observado que as dez sementes germinaram. Para 1% (v/v) o percentual de inibição das raízes passou para 16,4%.

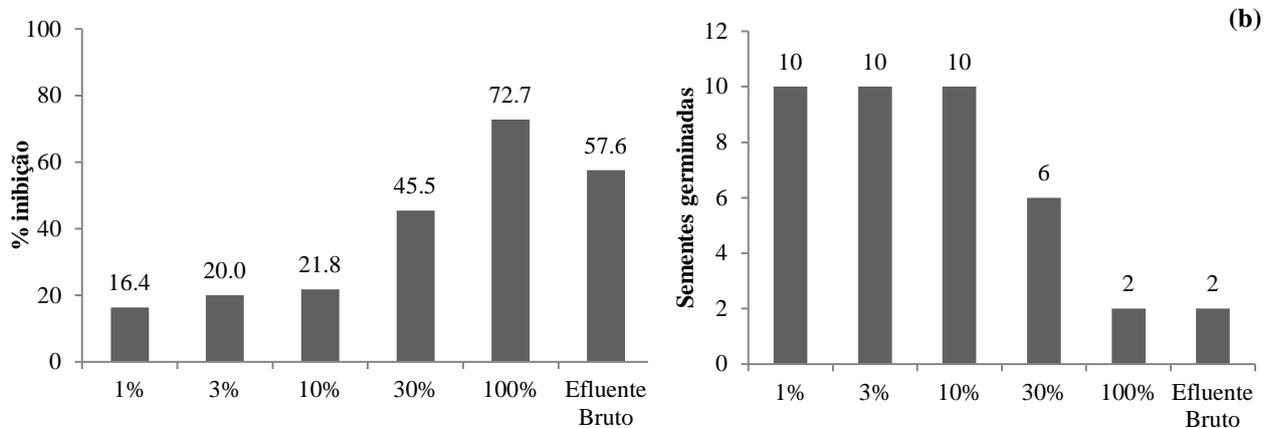


Figura 5: Percentual de inibição verificado na germinação das sementes de alface *Lactuca sativa* após 120 horas em contato com diferentes concentrações do tratado e do efluente bruto (a) e quantidade de sementes germinadas (b)

CONCLUSÕES

O processo fotocatalítico utilizado mostrou ser bastante promissor no tratamento dos efluentes têxtil. O presente trabalho avaliou o efeito do pH da amostra na eficiência do processo de tratamento. Foi constatado que a melhor condição de operação se deu para amostra com pH 4,0 e Tempo de Detenção Hidráulica de 4 horas. Tal processo foi capaz de diminuir a carga poluidora, apresentando 87,9% remoção de cor, 81,02% de diminuição da turbidez e 60,15% de remoção da DQO. O estudo toxicológico mostrou que para baixas concentrações (1, 3 e 10% v/v) do efluente tratado todas as sementes germinaram e apresentaram um percentual de inibição de crescimento das raízes em torno dos 20%. Entretanto o efluente tratado puro ainda apresentou uma alta inibição de crescimento das raízes para as sementes de alface *Lactuca*, sendo necessário avaliar maiores Tempo de Detenção Hidráulica. O processo utilizado é vantajoso visto que o fotocatalisador encontra-se imobilizado no tecido, o que facilita a regeneração e reutilização do material e evita o descarte das partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW. American Public Health Association – APHA, 21th ed. Washington - USA, 2005.
2. BELTRAME, L. T. C., Sistemas Microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, 2006.
3. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.
4. BRITO, N. N., SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n. 3, v. 1, p. 36-47, 2012.
5. CETESB (Companhia de Tecnologia Ambiental do estado de São Paulo). Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, CETESB, 1988.
6. CHAWLA, P., SHARMA, S. K., & TOOR, A. P. Techno-economic evaluation of anatase and p25 TiO₂ for treatment basic yellow 28 dye solution through heterogeneous photocatalysis. **Environment, Development and Sustainability**. p.1 - 19 Jun. 2018.



7. ÇİFÇİ, D.I., MERİÇ, S. Optimization of suspended photocatalytic treatment of two biologically treated textile effluents using TiO₂ and ZnO catalysts. **Global NEST Journal**, v.17, n.4, p. 653-663, out. 2015.
8. FRAGA, T.J.M., FERREIRA, L.E.M.L., SOUZA, Z.S.B., CARVALHO, M.N., FREIRE, E.M.P.L., GHISLANDI, M.G., DA MOTTA, M.A.M. Amino-Fe₃O₄-functionalized Graphene Oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p.1-10, set. 2018.
9. GHALY, A.E., ANANTHASHANKAR, R., ALHATTAB, M., RAMAKRISHNAN, V.V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **J Chem Eng Process Technol**, v.5, n.1, 182, jan. 2014.
10. GUPTA, V. K., JAIN, R., MITTAL, A., SALEH, T. A., NAYAK, A., AGARWAL, S., SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 1, p. 12–17, 2012.
11. LOPEZ-LOPEZ, C., MARTÍN-PASCUAL, J., MARTÍNEZ-TOLEDO, M. V., MUÑO, M. M., HONTORIA, E., & POYATOS, J. M. Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.12, n.10, p.3255–3262, jan. 2015.
12. MILLS, A., DAVIES, R. H., WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v.6, p.417-425, 1993.
13. MOTTA, M., PEREIRA, R., MADALENA ALVES, M., PEREIRA, L. UV/TiO₂ photocatalytic reactor for real textile wastewaters treatment. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 10, p. 1670–1676, 2014.
14. MOUNTEER, A. H., ARCANJO, G. S., COIMBRA, E. C. L., & DA SILVA, L. M. M. ADMI color and toxicity reductions in raw textile mill effluent and dye mixtures by TiO₂/UV is limited by presence of vat dyes. **Environmental Science and Pollution Research**. Ago.2018.
15. NATARAJAN, T. S., THOMAS, M., NATARAJAN, K., BAJAJ, H. C., TAYADE, R. J. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v.169, p.126–134, fev. 2011.
16. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.
17. PEREIRA, L., PEREIRA, R., OLIVEIRA, C. S., APOSTOL, L., GAVRILESCU, M., PONS, M.-N., ZAHRAA, O., ALVES, M. M. UV/TiO₂ Photocatalytic Degradation of Xanthene Dyes. **Photochemistry and Photobiology**, v. 89, n. 1, p. 33–39, jul 2012.
18. PONTES R.F.F., MORAES J.E.F., MACHULEK J.R.A., PINTO J.M. A mechanistic model for phenol degradation by the fenton process. *Journal Hazard Materials*, v. 176, p. 402–13, abr. 2010.
19. RAJESHWAR, K., OSUGI, M.E., CHANMANEEC, W., CHENTHAMARAKSHANA, C.R., ZANONI, M.V.B., KAJITVICHYANUKUL, P., KRISHNAN-AYER, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.9, p.171–192, out. 2008.
20. RAUF, M. A., MEETANI, M. A., HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v.276, p.13–27, mar. 2011.
21. RIGA, A., SOUTSAS, K., NTAMPEGLIOTIS, K., KARAYANNIS, V., PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. **Desalination**, v. 211, p. 72–86, 2007.
22. RIZZO, L., MERIC, S., KASSINOS, D., GUIDA, M., RUSSO, F., BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Res.**, v.43, p.979-988, 2009.
23. SOBRERO, M.C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L). In: Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas – estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Ciudad del México: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, 2004. 118p.
24. TEH, C. M., MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648–1660, 2011.
25. ZAIDAN, L. E. M. C., SALES, R. V. L., SALGADO, J. B. A., DA SILVA, A. M. R. B., NAPOLEÃO, D. C., RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M., MARQUES, O. M., BENACHOUR, M., DA SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and



- biological toxicity analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6002–6012, 2015.
26. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.