

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS – PPGCA
DOUTORADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

PATRÍCIA ROSSA MILANEZ

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES RECALCITRANTES COM NANOPARTÍCULAS
DE TiO_2 SENSIBILIZADAS COM CLOROFILA**

**CRICIÚMA
2023**

PATRÍCIA ROSSA MILANEZ

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES RECALCITRANTES COM NANOPARTÍCULAS
DE TiO_2 SENSIBILIZADAS COM CLOROFILA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC para obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

**CRICIÚMA
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M637d Milanez, Patrícia Rossa.

Degradação de poluentes recalcitrantes com nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas com clorofila / Patrícia Rossa Milanez. - 2023.

109 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2023.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Dióxido de Titânio. 2. Fotocatálise. 3. Corantes naturais. 4. Nanopartículas. 5. Clorofila. 6. Água - Purificação. 7. Águas residuais - Purificação. - I. Título.

CDD 23. ed. 628.3

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC



PARECER

Os membros da Comissão Examinadora homologada pelo Colegiado de Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais reuniram-se para realizar a arguição da Tese de Doutorado apresentada pela candidata **PATRÍCIA ROSSA MILANEZ**, sob o título: **“DEGRADAÇÃO DE POLUENTES RECALCITRANTES COM NANOPARTÍCULAS DE TIO₂ SENSIBILIZADAS COM CLOROFILA”**, para obtenção do grau de **DOUTORA EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS** no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Após haver analisado o referido trabalho e arguida a candidata, os membros são de parecer pela **“APROVAÇÃO”** da Tese.

Criciúma/SC, 15 de dezembro de 2023.

Prof. Dr. Marcelo Dal Bó
Primeiro Examinador

Prof. Dr. Elidio Angioletto
Segundo Examinador

Prof. Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes
Terceiro Examinador

Prof. Dr. Jairo José Zocche
Quarto Examinador

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Presidente e Orientador

Dedico este trabalho a toda a minha família,
como forma de reconhecimento e de
agradecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, de todo coração, a cada indivíduo que fez parte desta incrível jornada de doutorado, deixando uma marca indelével em minha conquista. Em anos de dedicação e estudo árduo, diversas pessoas se destacaram e merecem meu mais profundo reconhecimento.

Inicialmente, expresso minha gratidão a Deus pela dádiva da vida e por guiar meus passos, permitindo-me perseguir meus sonhos. Seu amor infinito e sua compreensão inabalável foram minha força nos momentos desafiadores. Sou profundamente grata por Sua presença constante e pela bênção de uma família tão especial.

A meus pais, Dilnei Rossa (*in memoriam*) e Claudete Regina Dias Rossa, devo a base sólida de educação, valores e a compreensão da importância do estudo. A meu pai, onde quer que esteja, agradeço por seu amor eterno e inspirador, sempre confiando em mim.

Aos meus sogros, Neri Antônio Milanez (*in memoriam*) e Teresa Rodrigues Milanez, meu reconhecimento pelo apoio incondicional e pela dignidade e amizade. Sua paciência foi crucial para superar os obstáculos desta jornada.

Ao Professor Dr. Adriano Michael Bernardin expresso minha profunda gratidão pela orientação competente e por suas palavras de incentivo, que me impulsionaram nos momentos difíceis. Você foi mais que um orientador, foi um amigo que acreditou em mim.

Ao Professor Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó, meu coorientador, agradeço pela excelência em permitir o uso irrestrito do laboratório (LAPPA), contribuindo imensamente para esta pesquisa.

Meu amado esposo, Alexandre Henrique Milanez, merece um agradecimento especial por seu apoio incansável, por seu amor e por sua compreensão nos momentos desafiadores. Sua presença é um presente diário que valorizo profundamente.

Aos meus irmãos, Karina, André e Isaura, expresso meu profundo agradecimento por serem pilares de apoio, estímulo e compreensão ao longo desta jornada. Suas palavras e seus gestos foram essenciais nos momentos desafiadores, lembrando-me da importância do apoio familiar.

Por fim, aos meus filhos Vinicius Milanez e Valentina Milanez dedico este trabalho como expressão de gratidão pela compreensão e pelo apoio em meio às dificuldades.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta tese, meu sincero agradecimento. Cada um teve um papel fundamental nesta conquista e meu coração transborda de gratidão por suas contribuições.

"Água pura é a primeira e mais necessária medicina do mundo." (John Snow)

RESUMO

Este estudo se concentra na crescente problemática dos micropoluentes em águas potáveis e residuais, incluindo compostos farmacêuticos, corantes e defensivos agrícolas. O dióxido de titânio (TiO₂) é amplamente utilizado na fotocatalise para tratamento de água, mas sua eficácia é limitada pela resposta restrita à radiação ultravioleta (UV) devido à baixa incidência de energia solar nessa faixa. Uma proposta inovadora de sensibilização do TiO₂ com corantes naturais, como os clorofilados, busca expandir a absorção na faixa de luz visível, superando tais limitações. O estudo apresenta um método alternativo para preparar nanopartículas de TiO₂ capazes de capturar luz visível, visando a aplicações na purificação de água e indústrias. A pesquisa inclui a extração meticulosa de clorofila da alga *Chlorella vulgaris*, destacando o diclorometano como solvente eficaz, alcançando um rendimento notável de 40% no extrato bruto. A otimização do tempo de agitação magnética revelou eficiência, proporcionando uma média de 250 mg de clorofila por grama de amostra. A sensibilização do TiO₂ com clorofila se mostrou eficaz e resistente em ciclos de reciclagem, evidenciando sua aplicação promissora na degradação de contaminantes, como corantes, defensivos agrícolas e fármacos. Destacam-se os resultados obtidos na degradação de poluentes específicos: a rodamina B atingiu 100% de degradação em 90 e 120 minutos nos ciclos 1 e 2, respectivamente; o vermelho congo obteve 90% de degradação em 60 minutos no ciclo 1, alcançando 98.16% em 180 minutos; o paracetamol atingiu 100% de degradação em 150 minutos no ciclo 1. O defensivo agrícola 2,4D apresentou 100% de degradação em 150 minutos no ciclo 1 e 180 minutos no ciclo 2. Apesar de variações na eficiência ao longo dos ciclos para alguns contaminantes, os testes de fotólise sem o semicondutor sensibilizado destacaram a contribuição crucial da clorofila para a eficácia do processo de fotocatalise. Esses resultados fornecem valiosas perspectivas para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fotocatalise no tratamento de água, destacando a importância contínua da otimização para aplicações práticas e sustentáveis na remoção de contaminantes ambientais.

Palavras-chave: Fotocatalise; Sensibilização; Extração da clorofila; Tratamento de água.

ABSTRACT

This study focuses on the growing problem of micropollutants in drinking and wastewater, including pharmaceutical compounds, dyes and agricultural pesticides. Titanium dioxide (TiO₂) is widely used in photocatalysis for water treatment, but its effectiveness is limited by its restricted response to ultraviolet radiation (UV), due to the low incidence of solar energy in this range. An innovative proposal for sensitizing TiO₂ with natural dyes, such as chlorophylls, seeks to expand absorption in the visible light range, overcoming such limitations. The study presents an alternative method to prepare TiO₂ nanoparticles capable of capturing visible light, aiming for applications in purification water and industries. The research includes the meticulous extraction of chlorophyll from the alga *Chlorella vulgaris*, highlighting dichloromethane as an effective solvent, achieving a remarkable yield of 40% in the crude extract. The optimization of the magnetic stirring time revealed efficiency, providing an average of 250 mg of chlorophyll per gram of sample. The sensitization of TiO₂ with chlorophyll proved to be effective and resistant in recycling cycles, highlighting its promising application in the degradation of contaminants such as dyes, agricultural pesticides and pharmaceuticals. The results obtained in the degradation of specific pollutants stand out: rhodamine B reached 100% degradation in 90 and 120 minutes in cycles 1 and 2, respectively; Congo red obtained 90% degradation in 60 minutes in cycle 1, reaching 98.16% in 180 minutes; paracetamol reached 100% degradation in 150 minutes in cycle 1. The agricultural pesticide 2,4D showed 100% degradation in 150 minutes in cycle 1 and 180 minutes in cycle 2. Despite variations in efficiency throughout the cycles for some contaminants, photolysis tests without the sensitized semiconductor highlighted the crucial contribution of chlorophyll to the effectiveness of the photocatalysis process. These results provide valuable insights for the development of photocatalysis based technologies in water treatment, highlighting the continued importance of optimization for practical and sustainable applications in the removal of environmental contaminants.

Keywords: Photocatalysis; Awareness; Chlorophyll extraction; Water treatment.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGENERS	Agência Reguladora de Energia e Saneamento Básico do Estado do Rio de Janeiro
CEDAE	Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro
CB	Banda de Condução
CCD	Cromatografia De Camada Delgada
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DCM	Diclorometano
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ERO	Espécie Reativa de Oxigênio
ETARs	Estações de Tratamento de Águas Residuais
ETEs	Estações de Tratamento de Efluentes
EU	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
eV	Elétron-volt
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GIRH	Gestão Integrada de Recursos Hídricos
HDC	Hidrodesscloração Catalítica
GMC	Grupo de Materiais Cerâmicos
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
ICR	Índice de Produção de Cor
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAPEM	Laboratório de Pesquisa em Materiais
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NP	Nanopartícula
OMS	Organização Mundial de Saúde
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNAD	Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PPGCA	Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais
PV	Pesquisa Fotovoltaica
SLG	Vidro Calcossódico Comum
TCO	Óxido Condutor Transparente
TG	Termogravimetria
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
UV	Ultravioleta
UV-LC	<i>Liquid Chromatography-Ultraviolet</i>
UV-Vis	Ultravioleta Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de (a) fotocatalise e (b) processo de sensibilização do corante.....	28
Figura 2 - Fórmula estrutural da rodamina B.....	32
Figura 3 - Fórmula estrutural do vermelho congo.....	33
Figura 4 - Fórmula estrutural do paracetamol.....	35
Figura 5 - 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D).....	36
Figura 6 - Mecanismo de fotocatalise.....	42
Figura 7 - Dióxido de titânio representado em seus três distintos polimorfos, (a) anatásio, (b) rutilo e (c) broquita.....	45
Figura 8 - Estrutura química da clorofila <i>a</i> e da clorofila <i>b</i>	53
Figura 9 - Fluxograma das atividades realizadas.....	55
Figura 10 - Preparação do extrato de alga <i>C. Vulgaris</i>	57
Figura 11 - Extração e obtenção da clorofila isolada <i>a</i> e <i>b</i>	58
Figura 12 - Curva de calibração da clorofila <i>a</i>	60
Figura 13 - Curva de calibração da clorofila <i>b</i>	60
Figura 14 - Sensibilização da NPs de P25 com clorofila.....	62
Figura 15 - Atividade fotocatalítica dos corantes vermelho congo e rodamina B.....	65
Figura 16 - Cromatogramas de clorofila <i>a</i>	68
Figura 17 - Cromatogramas de clorofila <i>b</i>	68
Figura 18 - Extrato bruto.....	69
Figura 19 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente vermelho congo.....	70
Figura 20 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente rodamina B.....	72
Figura 21 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente paracetamol.....	74
Figura 22 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente 2,4D.....	77
Figura 23 - Degradação sob luz visível dos modelos de poluente vermelho congo, rodamina B, paracetamol e 2,4D.....	79
Figura 24 - Fotólise sob luz visível por 3h dos modelos de poluente vermelho congo, rodamina B, paracetamol e 2,4-D sem o semicondutor.....	80
Figura 25 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante vermelho congo.....	82
Figura 26 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo	

de irradiação para a cinética de degradação do corante rodamina b.....	83
Figura 27 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do 2,4D.....	85
Figura 28 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do paracetamol.....	86
Figura 29 - DSC/TG das amostras (a) P25 (b) P25 sensibilizado com clorofila.....	88
Figura 30 - Espectros Roman para as amostras de: (a) P25; e (b) P25 sensibilizado com clorofila.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	39
Tabela 2: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente vermelho congo.....	71
Tabela 3: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente rodamina B.....	73
Tabela 4: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente paracetamol.....	75
Tabela 5: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente 2,4D.....	77
Tabela 6: Medidas de pH para os modelos de poluente utilizados.....	81
Tabela 7: Constantes de velocidade de degradação (k_{app}) e coeficientes de determinação (R^2) para os testes fotocatalíticos com o corante vermelho congo.....	83
Tabela 8: Constantes de velocidade de degradação (k_{app}) e coeficientes de determinação (R^2) para os testes fotocatalíticos com o rodamina B.....	83
Tabela 9: Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o 2,4 D.....	86
Tabela 10: Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o paracetamol.....	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS.....	26
2.1 OBJETIVO GERAL.....	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3 ESTADO DA ARTE.....	27
3.1 INEDITISMO E LIMITAÇÕES DA TESE.....	27
3.2 CORANTES RODAMINA B E VERMELHO CONGO.....	31
3.3 PARACETAMOL.....	34
3.4 DEFENSIVO AGRÍCOLA: ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4D).....	35
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	37
3.5.1 Fotocatálise Heterogênea.....	40
3.5.1.1 Mecanismo fotocatalítico.....	41
3.6 NOTECNOLOGIA.....	42
3.6.1 Catalisadores.....	43
3.6.1.1 Dióxido de Titânio.....	44
3.6.2 Atividade Fotocatalítica.....	46
3.7 SENSIBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TIO ₂ COM CORANTES NATURAIS PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	47
3.7.1 Alga <i>Chlorella</i>.....	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 EXTRAÇÃO DA CLOROFILA A PARTIR DA ALGA <i>CHLORELLA VULGARIS</i> ..	56
4.1.1 Planejamento da extração.....	56
4.1.2 Preparação do extrato bruto.....	57
4.1.3 Purificação do extrato e análise dos produtos.....	58
4.1.4 Análise das clorofilas por HPLC.....	59
4.1.5 Curva de calibração da clorofila a.....	59
4.2 SENSIBILIZAÇÃO DO TIO ₂ COM CLOROFILA E FOTOCATÁLISE COM OS MODELOS DE POLUENTES.....	61
4.2.1 Processo de sensibilização das nanopartículas de TiO₂.....	61
4.2.2 Rendimento de sensibilização.....	63
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS NPs SENSIBILIZADAS.....	63
4.3.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG).....	63

4.3.2	Espectrometria Roman do P25 e P25 sensibilizado com clorofila.....	63
4.3.3	Teste de atividade fotocatalítica.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1	EXTRAÇÃO DA CLOROFILA.....	67
5.1.1	Identificação e quantificação por HPLC.....	67
5.2	SENSIBILIZAÇÃO DO TIO₂ COM CLOROFILA E FOTOCATÁLISE COM OS POLUENTES.....	69
5.2.1	Degradação do corante vermelho congo.....	70
5.2.2	Degradação do corante rodamina B.....	72
5.2.3	Degradação do fármaco paracetamol.....	74
5.2.4	Degradação do defensivo agrícola 2,4D.....	76
5.2.5	Degradação comparativa dos modelos de poluentes.....	78
5.3	CINÉTICA DE REAÇÃO.....	82
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR P25 SENSIBILIZADO COM CLOFORILA.....	87
5.4.1	Análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG).....	87
5.4.2	Espectrometria Roman do P25 e P25 sensibilizado com clorofila.....	88
6	CONCLUSÃO.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

A escassez e a poluição da água são desafios globais urgentes, representando os maiores obstáculos que a humanidade enfrenta atualmente (Morris *et al.*, 2021). Como resultado, os recursos hídricos não convencionais são propostos para mitigar essa disparidade entre esses problemas. Esses recursos se referem a fontes alternativas de água que não são tradicionalmente utilizadas para abastecimento humano, agricultura ou indústria, como água reciclada, dessalinizada, pluvial (captada da chuva), água cinza (originada de atividades domésticas, como lavagem de roupas e banho) e outras fontes não tradicionais. A exploração desses recursos visa atender à crescente demanda por água em regiões onde as fontes convencionais estão sob pressão devido ao aumento populacional ou à escassez de água (Abd-Elaty; Kuriqi; Shahawy, 2022).

O consumo mundial de água potável continua a crescer, por isso é estimado que até o ano de 2030 será necessário mais de 160% de seu volume total disponível no mundo para atender às necessidades globais (Morris *et al.*, 2021). A agricultura é o setor mais afetado pela escassez desse recurso, pois é responsável por 70% das captações globais de água doce e mais de 90% do consumo (Norton-Brandao; Scherrenberg; Van Lier, 2013). Várias soluções alternativas poderiam ser implementadas para diminuir a lacuna entre a sua demanda e o seu suprimento para uso agrícola, como o controle e o reuso da água de escoamento (Al-Seekh; Mohammad, 2009), a dessalinização da água salina do mar (Avni; Eben-Chaime; Oron, 2013), a semeadura de nuvens (Chien; Hong; Lin, 2017) e a reutilização de águas residuais (Van Lier; Huibers, 2010).

O processo de recuperação das nanopartículas sensibilizadas para o teste de estresse começou com a transferência da solução para tubos Falcon, seguida pela centrifugação por 10 minutos. Posteriormente, os sobrenadantes foram cuidadosamente retirados e as nanopartículas foram lavadas com água deionizada, repetindo essa etapa várias vezes até que o sobrenadante se tornasse incolor. Após essa purificação, as nanopartículas foram levadas à estufa por 24 horas antes de serem submetidas ao processo de fotocatalise em cinco repetições, utilizando as mesmas nanopartículas (Sun *et al.*, 2023).

A tarefa de qualificar e incorporar os anexos sociais aos modelos de gerenciamento de recursos hídricos é apresentada como um conjunto de ações extremamente complexas e desafiadoras (Mckinney *et al.*, 1999).

Desde meados do século XX, em conjunto com os métodos estruturais, abordagens não estruturais têm sido consideradas para resolver problemas de gerenciamento de recursos hídricos (Mckinney *et al.*, 1999). Apesar do desenvolvimento de tecnologias de engenharia e de métodos de gerenciamento em algumas áreas, os referidos problemas relacionados aos recursos hídricos não foram efetivamente resolvidos (Pouladi, S. *et al.*, 2019). Uma das principais razões é a falta de considerações sociais no processo de gestão (Mahjouri; Pourmand, 2017). As relações coevolutivas dos sistemas hidrológico e social são capazes de criar padrões imprevistos que podem induzir problemas ambientais e sociais críticos (Pouladi, S. *et al.*, 2019). Nesse caso, enfrentar conflitos no gerenciamento de recursos hídricos pode ser inevitável (Mahjouri; Pourmand, 2017).

A relação coevolutiva dos sistemas hidrológicos e sociais se refere à dinâmica interdependente entre os sistemas naturais (hidrológico, no caso, relacionado à água) e os sistemas sociais (relativos à sociedade e às atividades humanas) (Homayounfar; Muneeppeerakul, 2021). A coevolução implica que esses dois sistemas evoluem e influenciam-se mutuamente ao longo do tempo, em processo interligado.

A ideia é que a interação e a continuidade entre os aspectos hidrológicos e sociais podem ocorrer em padrões e situações imprevistas, que por sua vez podem levar a problemas tanto hidrológicos quanto sociais (Gomes *et al.*, 2021). Em outras palavras, as mudanças nas dinâmicas naturais da água podem ter efeitos imprevistos na sociedade, e a atividade humana também poderá impactar a disponibilidade e a qualidade da água, causando reações em cadeia que serão um desafio tanto para o meio ambiente quanto para as comunidades (Pouladi; Rathi; Khatiwada, 2019).

Os objetivos econômicos podem ser melhor abordados que os critérios ambientais ou sociais, os quais, geralmente, são difíceis de ser definidos em termos quantitativos (Mckinney *et al.*, 1999). O conceito de Gestão Integrada de Recursos Hídricos (GIRH) foi proposto para lidar com as dificuldades de gerenciamento de recursos hídricos, considerando-se as abordagens estruturais e não estruturais (Haddad, 2023).

Em 2012, foi constatado que mais de 80% das nações efetivamente aderiram aos princípios dessa Gestão (Romance; Guevara-Pérez; Mejia Marcacuzco, 2022). No entanto, é notável observar que, apesar desse avanço significativo, a concepção de GIRH como uma responsabilidade duradoura dentro do domínio da gestão de recursos hídricos permanece como um tópico de pesquisa em andamento (Smith; Clausen, 2015).

Outro fato relevante é o risco social oculto causado pelo odor na água potável por meio de respostas comportamentais da população (City of Toledo, 2014). O olfato é um dos sentidos mais importantes para a sobrevivência humana, o qual ajuda a perceber o perigo e a conduzir comportamentos intuitivos ou no subconsciente (Holland; Hendriks; Aarts, 2005). Essa resposta imediata ao odor presente na água potável pode desencadear uma resposta de emergência na comunidade humana (Díaz; Ventura; Galceran, 2004).

No ano de 2014, havia mais de 10 eventos de odor documentados nos Estados Unidos (EUA) (Sain *et al.*, 2015). Além disso, na China, graves eventos de odor na água potável ocorreram no lago Taihu, em 2007 (Li; Zhang; Chen, 2009), e em Lanzhou, em 2014 (Dou; Wang; Li, 2014), resultando na compra em massa de água engarrafada pelos moradores.

No início de janeiro de 2020, moradores do Rio de Janeiro relataram que a água distribuída pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (Cedae) tinha saído turva das torneiras e dos filtros, com cheiro e gosto de terra (Mcguire, 1995). A causa foi uma substância orgânica chamada geosmina, produzida quando há muita alga e bactéria na água, que até aquele momento não tinha apresentado indícios concretos de malefícios à saúde (Mcguire, 1995). A Cedae identificou um grande volume de detergentes na água captada pela sua principal estação, decidiu fechar as comportas, paralisando a operação por 15 horas (Mcguire, 1995).

Embora o problema do odor na água potável possa resultar em enorme impacto social (por exemplo, pânico e perda econômica em nível social) e medo psicológico em relação à segurança da água (Mcguire, 1995), seus impactos sociais ocultos são muitas vezes ignorados, pois a maioria deles não têm efeitos diretos na saúde das pessoas em comparação com os próprios poluentes químicos, que fazem com que o risco de odor seja subestimado.

Assim, será útil para a gestão ambiental desenvolver um método para quantificar o risco oculto de compostos causadores de odor para alocar efetivamente

recursos públicos limitados no controle da poluição, incluindo patógenos, produtos químicos e odorantes.

A carga econômica é um termo frequentemente usado na medicina para descrever perdas de utilidade individual ou de bem-estar social causadas por problemas de saúde, direta e indiretamente, diminuindo o gozo ou a utilidade associado/a ao consumo de bens e serviços não relacionados à saúde ou comprometendo outros objetivos econômicos (Cartwright, 2008). Pode ajudar a caracterizar respostas comportamentais no nível social e tem sido usada para avaliar o risco de comportamentos descontrolados, como crime, dirigir alcoolizado e drogadição (Baumberg, 2006; Cartwright, 2008).

A falta de acesso ou o acesso precário à água potável é uma situação ainda bastante presente na realidade brasileira e particularmente crítica para a população localizada na zona rural, em especial para aquela em situação de vulnerabilidade social (Cetrulo *et al.*, 2020). Variações climáticas que afetam a disponibilidade de água e a poluição de fontes hídricas disponíveis, conjugadas com uma reduzida oferta da rede pública de abastecimento de água, afetam severamente as condições de sobrevivência dessa população, que muitas vezes não dispõe de meios suficientes para suprir demandas mínimas de água (Agência Nacional de Águas, 2019).

A expansão urbana, em um primeiro momento, seguiu o padrão periférico no qual as áreas centrais e dotadas de infraestrutura de serviços urbanos foram destinadas à população de alta renda, enquanto as áreas periféricas distantes do centro e desprovidas dos serviços urbanos básicos foram ocupadas pelas camadas mais pobres da população, que passaram a praticar a técnica de autoconstrução de suas moradias, muitas vezes situadas em loteamentos ilegais e clandestinos (Rolnik, 2019).

A ausência ou o baixo alcance das políticas habitacionais, a especulação imobiliária, a deficiente ação do Estado e as desigualdades sociais são fatores que contribuíram para o agravamento desse cenário (Instituto Trata Brasil, 2018). O estudo da Organização das Nações Unidas (ONU) indica que há uma relação muito próxima entre o nível de pobreza, o acesso à água e o acesso a serviços de saneamento (Rolnik, 2019).

As Nações Unidas definem a água como uma necessidade humana elementar e um direito humano fundamental, visto que sem água não há desenvolvimento (Vörösmarty *et al.*, 2010). A questão do abastecimento de água tem

gerado crescente apreensão entre os gestores públicos, uma vez que a economia de acesso à água vem sendo reconhecida como um fator de risco para a saúde, bem como um obstáculo ao progresso (Fagundes *et al.*, 2020).

O relatório intitulado “Saúde no mundo”, elaborado em 2004 pela Organização Mundial da Saúde (World Health Organization, 2006) apresenta dados que indicam que 85 dos 102 problemas de saúde e lesões analisados estão associados à carência de saneamento ambiental adequado.

Estimativas de alcance global provam que 24% das enfermidades e 23% das mortes prematuras têm origem na exposição a ambientes insalubres e cuidados de medidas sanitárias (World Health Organization, 2006). Informam que nos países em desenvolvimento 90,5% das mortes por diarreia aguda ocorrem em pessoas com menos de 15 anos de idade, o que difere notavelmente da situação observada em nações desenvolvidas (World Health Organization; The United Nations Children’s Fund, 2005).

No Brasil, a divulgação dos resultados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (PNAD), que se refere às condições de saneamento básico em 2019, evidenciou a persistência de necessidades não atendidas, o que se reflete em diversos indicadores significativos. Por exemplo, a rede geral de distribuição de água, que beneficiou 85% dos domicílios em 2016, ficou praticamente inalterada, alcançando 85,8% dos domicílios em 2019 (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020).

Ademais, a disparidade regional na disponibilidade da rede geral de água potável é notável, variando de 58,8% na região norte do País a 92,3% no Sudeste (Fagundes *et al.*, 2020). Esses dados ressaltam a urgência de ações e políticas para abordar as carências persistentes em matéria de saneamento básico no Brasil (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020).

Ao analisar as fontes de água e a infraestrutura de abastecimento em municípios brasileiros, é possível ser observado que uma parcela significativa da população enfrenta desafios significativos em relação à segurança hídrica (Agência Nacional de Águas, 2019). De acordo com os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020), 31% da população reside em áreas de baixa segurança hídrica, o que significa que essas comunidades lidam com racionamento, colapso ou estão em alerta durante o período de seca. De mais a mais, aproximadamente 41% da população vive em regiões onde os sistemas de produção

de água realizam expansão para atender às demandas crescentes (Agência Nacional de Águas, 2019).

É notável que apenas 27% da população reside em municípios onde o abastecimento de água é considerado adequado (Agência Nacional de Águas, 2019). Além disso, a distribuição desigual de água é evidente entre os diferentes estratos de renda da população, uma vez que aproximadamente 40% daqueles que não têm acesso adequado à água estão no estado de renda de até um salário mínimo (Agência Nacional de Águas, 2019).

Esses números refletem a necessidade urgente de melhoria na questão da distribuição de recursos hídricos no Brasil, a fim de garantir um abastecimento adequado e equitativo para todos os cidadãos (Agência Nacional de Águas, 2019). O desafio relacionado à água e ao saneamento é uma questão global que se intensifica devido à rápida urbanização em todo o mundo (Ferro, 2017). Encontrar soluções para esse problema nas grandes cidades se torna especialmente urgente (Ross *et al.*, 2020).

É importante destacar que a maior parte desse crescimento urbano ocorre em áreas de favelas, principalmente em países em desenvolvimento (Fagundes *et al.*, 2020). A complexidade dessa questão impacta diretamente a vida de aproximadamente um bilhão de pessoas, o que corresponde a 13% da população global que habita essas favelas urbanas (Organização Mundial da Saúde, 2020, 2016; Ross *et al.*, 2020).

O acesso à água potável e ao tratamento de esgoto é essencial, pois aborda a necessidade urgente de encarar a saúde-doença como um processo que transcende o âmbito puramente biológico, sendo profundamente influenciado por determinantes sociais (Gomes *et al.*, 2020). Superar as disparidades sociais requer a implementação de políticas públicas que tenham como objetivo primordial alcançar a maioria dos grupos sociais que, ao longo da história e especialmente nos últimos anos, têm sido privados dos direitos sociais que garantem a plena cidadania (Fagundes *et al.*, 2020). Essas medidas são fundamentais para promover uma sociedade mais igualitária e garantir o acesso às condições adequadas de saúde e bem-estar (Gomes *et al.*, 2020).

Na China, as pessoas costumam beber água da torneira, mas fervida, devido à existência de sabor, odor, qualidade microbiana e química (Zhang *et al.*, 2013). Alguns compostos causadores de odor (por exemplo, 2-metilisoborneol,

geosmina) são semivoláteis, ainda podendo existir em água fervida e causar problemas de odor, apesar da volatilização de compostos causadores de odor ocorrer durante a ebulição (Zhang *et al.*, 2013).

No caso do Rio de Janeiro, a crise hídrica por causa da geosmina se espalhou por toda a cidade, aumentando a compra de água mineral nos supermercados (Folhapress, 2020). Nesse aspecto, mostra-se fundamental e altamente necessário o estudo de outros métodos que tornem potável a água consumida pela população, sendo a fotocatalise por TiO₂, sensibilizado com clorofila, um desses possíveis métodos.

A clorofila tem a capacidade de exercer o papel de corante sensibilizador no TiO₂, promovendo uma reação fotocatalítica para a redução de poluentes presentes em águas residuais (Krishnan; Shrivastav, 2021). A formulação de fotocatalisadores eficazes e estáveis atuantes na região visível do espectro e com padrões que tenham princípios ambientais é de considerável consistência (Krishnan; Shrivastav, 2022). A abordagem que utiliza a clorofila como agente sensibilizador com o propósito de aprimorar a estabilidade do catalisador para a fotodegradação de contaminantes em águas residuais sob a exposição à luz visível tem demonstrado ser uma estratégia de eficácia comprovada (Ezike *et al.*, 2021).

Apesar da extensa exploração dos sistemas sensibilizados por corantes naturais em aplicações de células solares sensibilizadas por corantes, existe uma lacuna considerável de estudos relacionados ao tratamento de águas e à remediação de poluentes ambientais nesse contexto (Krishnan; Shrivastav, 2021). Os pigmentos naturais derivados de recursos vegetais, incluindo a clorofila, emergem como alternativas altamente atrativas devido à sua abundância na natureza, baixa toxicidade, ausência de riscos carcinogênicos, boa biocompatibilidade e biodegradabilidade (Li, S. *et al.*, 2021).

Apesar dos registros recentes de Fernandes *et al.* (2020a) relacionados à caracterização da clorofila, a literatura ainda apresenta uma carência substancial de informações sobre o perfil desse composto (Mandal; Yong-Chien, 2023). Essa lacuna pode ser atribuída às complexidades analíticas que envolvem a caracterização desses compostos devido à sua notável instabilidade química (Pniewski, 2020). Ademais, é necessária a adoção de ferramentas específicas, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), para garantir resultados mais confiáveis e precisos (Mandal; Yong-Chien, 2023).

Com base nesse contexto, a hipótese de trabalho é a sensibilização das nanopartículas de TiO₂ com clorofila proveniente da alga *Chlorella vulgaris*, que pode resultar em um sistema eficiente para degradar compostos orgânicos presentes em águas residuais, incluindo aqueles que são resistentes aos métodos de tratamento convencionais. Assim, foram levantados alguns questionamentos:

1. Qual é o método mais eficaz para obter as clorofilas a e b da alga *Chlorella vulgaris* por meio da cromatografia em coluna utilizando solventes orgânicos?

2. Como explorar de maneira mais eficaz a alga *C. vulgaris* para otimizar a extração das clorofilas e compreender profundamente esse processo visando a futuras aplicações, como fotocatalise e tratamento de águas residuais?

3. Qual é a metodologia robusta que pode ser estabelecida para utilizar os benefícios da clorofila, especialmente na degradação de compostos recalcitrantes?

4. Como desenvolver um sistema de tratamento de águas residuais baseado no TiO₂ sensibilizado por um corante natural clorofilado?

5. Quais são os processos de extração e purificação da clorofila da *Chlorella* e como essa clorofila pode ser usada para sensibilizar as nanopartículas de TiO₂ nanoestruturado comercial?

6. Como as nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas com clorofila podem ser avaliadas para degradar compostos orgânicos e purificar águas residuais, especialmente aquelas contaminadas por compostos recalcitrantes?

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas com clorofila e avaliar a sua eficiência fotocatalítica para a degradação de modelos de poluentes recalcitrantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair e purificar a molécula de clorofila a partir da alga *C. vulgaris*;
- Sensibilizar o TiO_2 nanoparticulado com as moléculas de clorofila;
- Estudar o desempenho do sistema TiO_2 /molécula perante modelos de contaminação (corantes Rodamina B e Vermelho Congo), anti-inflamatório (Paracetamol) e defensivo agrícola (2,4D);
- Determinar o efeito da sensibilização sobre a atividade fotocatalítica na luz visível das NPs de TiO_2 sensibilizadas com clorofila.

3 ESTADO DA ARTE

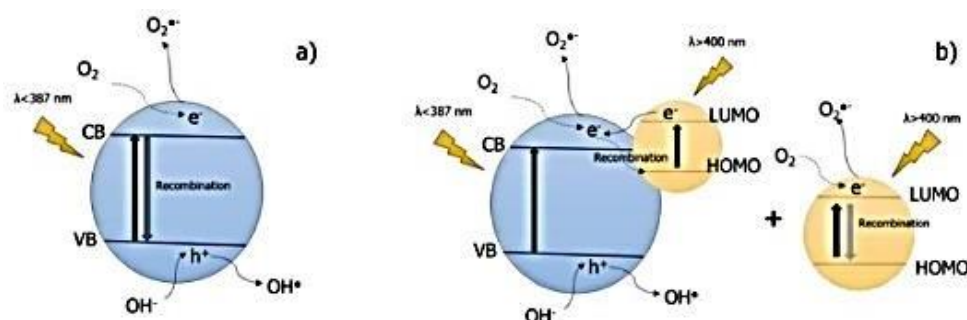
3.1 INEDITISMO E LIMITAÇÕES DA TESE

Nos últimos anos, o tratamento e a remoção de micropoluentes da água potável e das águas residuais têm sido cada vez mais investigados devido aos efeitos adversos que essas espécies podem causar ao meio ambiente e à saúde humana. Entre esses poluentes, os compostos farmacêuticos e seus resíduos, que chegaram ao meio ambiente por meio de águas residuais industriais e domésticas e pela eliminação de resíduos hospitalares e lixiviados em aterros sanitários, são particularmente preocupantes devido ao amplo uso e abuso dessas drogas (Almomani *et al.*, 2018).

O dióxido de titânio é um dos catalisadores mais utilizados na fotocatalise heterogênea para tratamento de água (Chatterjee, 2010). O TiO_2 mostra excelente atividade sob irradiação UV devido ao conteúdo de anatásio e rutilo (as duas estruturas cristalinas mais comuns do TiO_2), com intervalos de banda de 3,2 e 3,0 eV, correspondendo a comprimentos de onda de 385 e 410 nm, respectivamente (Ramos-Delgado *et al.*, 2013). Como a luz UV é responsável por apenas uma pequena fração (5%) de energia solar, qualquer alteração na resposta óptica do TiO_2 em direção à região visível (> 385 nm) terá um impacto positivo na utilidade fotocatalítica e fotoeletroquímica do material (Pascoal *et al.*, 2007).

A sensibilização ao TiO_2 com o uso de corantes é uma técnica simples e viável para absorver uma fração maior da energia solar disponível. O corante, além de poder transferir elétrons para a superfície do catalisador sob irradiação solar, também pode ser excitado para um estado tripleto pela absorção da luz visível e, posteriormente, transferir seu excesso de energia para o estado tripleto de base das espécies de oxigênio, gerando oxigênio singleto (espécie eletronicamente excitada da molécula de oxigênio molecular) por transferência de energia ou gerando o radical ânion superóxido por transferência de elétrons (Diaz-Angulo *et al.*, 2019a) (Figura 1).

Figura 1 - Mecanismo de (a) fotocatalise e (b) processo de sensibilização do corante
Fotocatalise com TiO₂



Fonte: Diaz-Angulo *et al.* (2019a, p. 898).

A injeção de elétrons na banda de condução (CB) do TiO₂ resulta na formação de uma maior concentração de espécie reativa de oxigênio (ERO), como o radical ânion superóxido, que, por sua vez, aumenta ainda mais a taxa de degradação dos poluentes em comparação com a fotocatalise convencional, processo que usa TiO₂ não modificado (Zyoud *et al.*, 2011).

A sensibilização de corantes de fotocatalisadores tem sido explorada para a degradação de clorofenol, hidrazina, pesticidas e fenol (Vinu; Poliseti; Madras, 2010) e até mesmo como um meio de aumentar a taxa de remoção de corantes na água, por exemplo, pela autossensibilização do azul de metileno, Rodamina B e outros corantes (Zyoud *et al.*, 2011).

Corantes sintéticos são muito raros e caros; assim, um interesse considerável tem sido direcionado para o uso de corantes naturais, que possuem importantes propriedades de absorção de luz visível e estruturas facilmente manipuladas, além de serem baratos (Shanmugam *et al.*, 2012). A pigmentação das plantas é derivada da interação entre a estrutura eletrônica dos pigmentos e a luz solar, a qual modifica os comprimentos de onda da luz que são absorvidos ou refletidos pelo tecido da planta (Narayan, 2012).

Os corantes naturais são melhores que os corantes comerciais devido à presença de extratos naturais, como álcoois e ácidos orgânicos, os quais atuam como coadsorventes, reduzindo a extensão da recombinação com o eletrólito e melhorando a injeção de carga (Hemalatha *et al.*, 2012).

Portanto, a investigação de vários pigmentos de corantes naturais despertou interesse, porque esses pigmentos podem ser obtidos a partir de resíduos. Até o momento, vários corantes naturais estão sendo estudados como

fotossensibilizadores para melhorar a purificação das águas residuais, tais como antocianinas, betalaínas, carotenos e clorofila (Khan *et al.*, 2012).

Contudo, existem limitações no uso do TiO₂, sendo considerada na pesquisa a restrição associada ao uso do dióxido de titânio como fotocatalisador. O TiO₂ é conhecido por seu notável potencial de degradação de substâncias orgânicas e inorgânicas em ambientes aquosos e gasosos através de processos fotocatalíticos (Buddee *et al.*, 2014). No entanto, suas principais limitações residem no fato de que ele é ativado apenas sob radiação ultravioleta (UV), com um comprimento de onda menor que 390 nm, devido à sua energia de *band gap* relativamente alta, que é de 3,2 eV para a fase polimórfica anatásio e de 3,0 eV para a fase rutilo (Lim; Bokare; Choi, 2017). Essa restrição impõe uma restrição significativa à eficácia do TiO₂ como fotocatalisador em aplicações práticas, uma vez que a radiação UV representa apenas uma pequena fração da incidência de energia solar (Lim; Bokare; Choi, 2017).

Como resultado, a utilização do TiO₂ torna menos eficiente a degradação de emissões sob luz visível, que abrange a maior parte da radiação solar que atinge a Terra (Buddee *et al.*, 2014). Para superar essas limitações intrínsecas, foram adotadas várias abordagens inovadoras de modificação do TiO₂ (Pelaez *et al.*, 2012; Lim; Bokare; Choi, 2017). Uma delas, com um conjunto de alternativas estudadas recentemente, inclui a dopagem do TiO₂ com íons metálicos e não metálicos, bem como a sensibilização do semicondutor com corantes orgânicos naturais e/ou sintéticos (Lim; Bokare; Choi, 2017).

Essas técnicas têm como objetivo melhorar as propriedades fotocatalíticas do TiO₂, permitindo que ele absorva luz visível e assim expanda sua faixa de atividades para além da região UV do espectro eletromagnético (Pelaez *et al.*, 2012). Estudos anteriores (Buddee *et al.*, 2014; Lim; Bokare; Choi, 2017; Pelaez *et al.*, 2012) descobriram o potencial dessas abordagens para aprimorar a eficiência fotocatalítica do TiO₂ e torná-lo uma opção mais viável em aplicações práticas.

Portanto, é importante considerar as limitações intrínsecas do TiO₂ em relação à faixa de ativação sob a radiação UV e, ao mesmo tempo, explorar estratégias promissoras de mudança que possam explicar seu potencial de aplicação em processos de fotocatalise, especialmente sob a luz visível, para lidar de maneira mais eficaz com os desafios ambientais e de purificação de águas e ar (Pelaez *et al.*, 2012).

Com o objetivo de obter nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) com maior eficiência fotocatalítica, utilizando um método de preparação alternativo, esta pesquisa se propõe a abordar uma importante lacuna na área. Nesse contexto, busca-se desenvolver um processo de preparação que inclua a sensibilização desse semiconductor com corante natural clorofilado. O objetivo principal é possibilitar a captação de luz em comprimento de onda dentro do espectro da luz visível, abrindo novas perspectivas e ampliando significativamente as áreas de aplicação do TiO₂.

A incorporação de corantes naturais clorofilados por meio de um processo de sensibilização amplia a aplicabilidade do TiO₂, que reside na necessidade de radiação ultravioleta (UV) para sua ativação, tornando o TiO₂ capaz de absorver luz visível e assim entender sua aplicação (Li, J. *et al.*, 2021). Esta pesquisa propõe um método inovador para sensibilizar nanopartículas de TiO₂, buscando explorar o potencial desse material modificado para uma série de aplicações práticas. Entre as possíveis aplicações, destaca-se a utilização em superfícies específicas fotocatalíticas para purificação de águas, bem como em indústrias têxteis, farmacêuticas, entre outras, abrindo oportunidades para melhorar a qualidade ambiental, promover a sustentabilidade e criar soluções inovadoras em diversos setores.

A singularidade desta tese reside na técnica inédita de extração de clorofila da *C. vulgaris*, empregando uma coluna cromatográfica com diclorometano e tolueno. O extrato bruto apresentou um rendimento de 40%, resultando em uma taxa de extração de 25% de clorofila por grama desse extrato. Um aspecto crucial a ser considerado é o uso de solventes tóxicos, como diclorometano e tolueno, para essa extração. Estratégias de reciclagem desses solventes são essenciais para tornar o processo de extração mais ecologicamente viável. No entanto, para futuras pesquisas, há a intenção de explorar solventes mais sustentáveis, minimizando o impacto ambiental.

Além da metodologia de extração, outra inovação da tese foi a sensibilização das nanopartículas comerciais de TiO₂ do tipo P25 Evonik, seguida pela fotocatalise com o P25 sensibilizado com clorofila, envolvendo diversos contaminantes, como corantes, fármacos e defensivos agrícolas. Durante a revisão bibliográfica, foram identificados vários sensibilizadores naturais. Por exemplo, Kustiningsih, Pujiastuti e Slamet (2021) discutiram a aplicação de sensibilizadores de corantes naturais, como antocianinas, para melhorar a eficácia dos fotocatalisadores de TiO₂ na decomposição de corantes. Já Kurniawan *et al.* (2020) utilizaram o extrato

de amaranço vermelho como sensibilizador natural de corante para o TiO₂, aumentando sua eficiência fotocatalítica na degradação do fenol sob luz visível. Além disso, Ghosh *et al.* (2020) exploraram a atividade fotocatalítica de um corante natural extraído da casca do mangostão para sensibilizar o TiO₂ na degradação do azul de metileno por meio da luz solar visível.

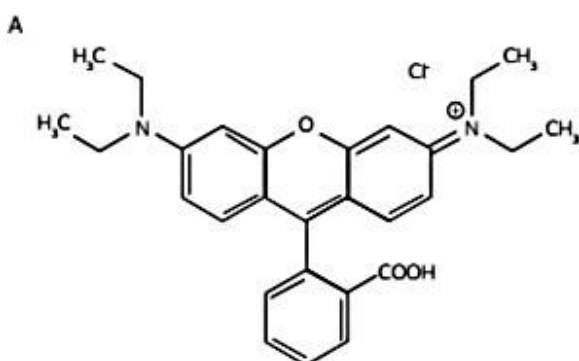
Durante a pesquisa, não foram encontrados artigos que tratassem especificamente da aplicação dessa técnica específica de fotocatalise com o P25 sensibilizado com clorofila. Assim, a abordagem desta tese representa uma contribuição significativa para o avanço do conhecimento nesse campo específico.

3.2 CORANTES RODAMINA B E VERMELHO CONGO

Atualmente, são muitos os desafios que limitam a qualidade de vida e o meio ambiente. Entre esses desafios, a questão da poluição da água continua sendo uma preocupação significativa, pois é a principal responsável pela escassez e o estresse hídrico nas sociedades desenvolvidas e em desenvolvimento (Wu *et al.*, 1999). No entanto, é importante destacar que muitos dos agentes contaminantes identificados na água possuem uma natureza orgânica diversificada, englobando várias categorias. Entre esses poluentes orgânicos, pode-se citar exemplares como os pesticidas originados das práticas agrícolas, os compostos farmacêuticos, os hospitais e lares, além dos corantes orgânicos que têm origem nas empresas têxteis (Som; Roy; Saha, 2020).

No âmbito da ampla classe de corantes, destaca-se a rodamina B (Figura 2), de fórmula molecular C₂₈H₃₁ClN₂O₃ e peso molecular 479,0 g/mol. Ela é um dos corantes xantênicos mais significativos, reconhecida por sua notável estabilidade (Li *et al.*, 2022). Por conseguinte, o tratamento eficaz dos poluentes que contêm esses compostos assume relevância crucial na salvaguarda das águas e do ambiente em sua totalidade (Inoue *et al.*, 2006).

Figura 2 - Fórmula estrutural da rodamina B



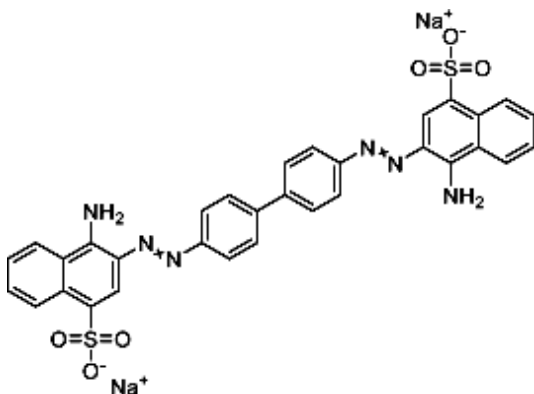
Fonte: Kothari, Hassan e Shah (2021, p. 4).

A rodamina B é um corante solúvel em água, amplamente empregado na indústria têxtil para tingir tecidos de lã (Li *et al.*, 2015). Para além disso, em diferentes setores industriais, como de papel, plástico, impressão, bem como em indústrias biomédicas e de couro, a rodamina B desempenha um papel proeminente, sendo utilizada como agente corante, fotossensibilizante, indicador de presença de águas e marcador fluorescente para análises microscópicas de estruturas, além de ser empregada como agente corante em pesquisas biomédicas para marcação de componentes biológicos (Tuzen; Sari; Saleh, 2018).

A presença da rodamina B traz consigo sérias ameaças tanto para os seres humanos quanto para os animais, em virtude de sua capacidade carcinogênica, de sua toxicidade e neurotoxicidade e do impacto crônico prejudicial à saúde que ela ocasiona (Li *et al.*, 2015).

O vermelho congo (Figura 3) é um corante azo aniônico, de fórmula molecular $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ e peso molecular 696,7 g/mol. Ganhou ampla utilização na produção de madeira e na indústria de pigmentos. Sua estrutura molar compreende seis anéis benzênicos, que lhe conferem uma notável estabilidade e resistência à biodegradação (Ozola-Davidane *et al.*, 2021). Embora o vermelho congo seja altamente solúvel em água, suas propriedades cancerígenas podem resultar em implicações graves para os olhos, a pele, o sistema respiratório e o sistema reprodutivo, com possíveis consequências fatais (Ozola-Davidane *et al.*, 2021).

Figura 3 - Fórmula estrutural do vermelho congo



Fonte: Wikipédia (2023).

As águas residuais provenientes de corantes têm sua origem principalmente nas indústrias têxtil, de tinturaria, papel, couro, revestimentos e fabricação de corantes (Gupta; Suhas, 2009). A China detém a maior escala de produção têxtil do mundo, desempenhando um papel significativo nesse setor (Liu; Park; Park, 2022). Aproximadamente 10 a 15% dos corantes utilizados acabam escapando e contaminando a água durante o processo de impressão e tingimento têxtil após o tratamento da água (Slama *et al.*, 2021; Liu; Park; Park, 2022). Surpreendentemente, apenas uma tonelada de corante tem o potencial de poluir 20 toneladas de água, resultando em um considerável grau de poluição e danos ambientais causados por esses compostos (Saad *et al.*, 2023).

Os corantes azoicos foram identificados e reconhecidos como carcinógenos para a bexiga urinária humana (Sen *et al.*, 2016). Além disso, eles têm sido associados ao desenvolvimento de câncer no fígado e no baço em seres humanos (Solís *et al.*, 2012). Globalmente, mais de 3000 tipos distintos de corantes azoicos são produzidos todos os anos (Selvaraj *et al.*, 2021). Similarmente a muitos outros corantes azoicos, também influenciam negativamente as características naturais dos corpos d'água, incluindo cor, quantidade de oxigênio e pH (Selvaraj *et al.*, 2021).

Os métodos convencionais utilizados no tratamento de águas residuais contendo corantes, como floculação, aeração e adsorção com carvão ativado, demonstram uma considerável ineficácia quando se trata da descoloração das águas residuais. Isso se deve à natureza desafiadora dos corantes, que apresentam dificuldades de remoção por meio desses processos devido ao seu baixo peso

molecular e à alta solubilidade em água (Shu; Chang; Fan, 2004). Outros procedimentos, como coagulação e adsorção, meramente transferem o poluente do efluente para outros meios, acarretando a formação de lodo e gerando problemas de deposição (Fung *et al.*, 1999).

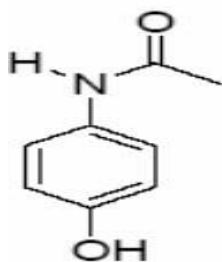
Uma alternativa aos tradicionais métodos de tratamento de efluentes emerge por meio dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que podem ser empregados isoladamente ou integrados a um processo de tratamento abrangente (Shu; Chang; Fan, 2004). A distinção marcante desses procedimentos, em comparação com os métodos convencionais de tratamento de águas residuais, reside na sua capacidade de conduzir à completa degradação da carga orgânica presente na água (Ramirez; Costa, 2005).

3.3 PARACETAMOL

Os medicamentos utilizados com propósitos terapêuticos e preventivos, tanto em seres humanos como em animais, têm contribuído significativamente para a poluição ambiental, afetando diversos ecossistemas naturais (Zhang *et al.*, 2013). Essa poluição é originada das atividades das indústrias farmacêuticas, dos resíduos provenientes de instituições hospitalares e das águas residuais urbanas, sendo constantemente introduzida nos ecossistemas aquáticos Nikolaou, Meric e Fatta (2007). Esse fenômeno tem despertado considerável atenção por parte da comunidade científica internacional, como destacado por estudos de Zhang *et al.* (2013) e Nikolaou, Meric e Fatta (2007).

O paracetamol, também chamado de acetamonofeno, de fórmula molecular $C_8H_9NO_2$ e peso molecular 151,2 g/mol, é um dos medicamentos mais comumente receitados para o alívio de dores e febre (Olvera-Rodríguez *et al.*, 2019). Além disso, quando combinado com outros analgésicos não esteroides, constitui um componente fundamental de medicamentos não opioides utilizados como analgésicos (Olvera-Rodríguez *et al.*, 2019; Dahl; Raeder, 2000).

Figura 4 - Fórmula estrutural do paracetamol



Fonte: Adaptada de Hamdi *et al.* (2014).

A liberação de paracetamol no ambiente aquático tem o potencial de atingir níveis tóxicos que representam riscos tanto para os seres humanos quanto para a vida aquática (Van *et al.*, 2020). A presença do paracetamol nos corpos d'água ocorre devido ao descarte de efluentes, à liberação de excrementos humanos ou de animais, assim como ao lançamento de resíduos provenientes de instalações hospitalares (Kumar, N. *et al.*, 2019).

A identificação dessa substância em águas superficiais sugere que as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) não conseguem efetivamente removê-la, o que pode elucidar a associação entre o consumo de produtos farmacêuticos e a eficácia das ETARs (Al-Kaf *et al.*, 2017). Certos poluentes, de difícil eliminação, atravessam as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) sem perder suas características (geno) tóxicas, sendo assim diretamente liberadas nos ecossistemas naturais (Mater *et al.*, 2014).

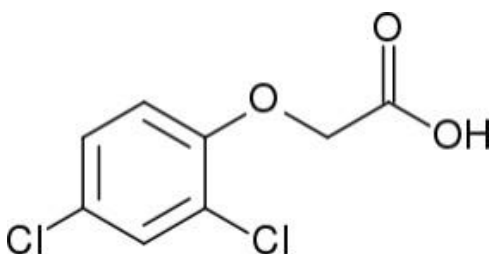
Foram realizadas várias tentativas utilizando-se diferentes métodos de oxidação com o objetivo de reduzir a presença de resíduos de medicamentos em efluentes (Kabra; Chaudhary; Sawhney, 2004). No entanto, destaca-se a fotocatalise em semicondutores estudados, como o TiO_2 , que tem sido amplamente investigado devido à sua estabilidade química, não toxicidade e baixo custo (Carp; Huisman; Reller, 2004; Kabra; Chaudhary; Sawhney, 2004).

3.4 DEFENSIVO AGRÍCOLA: ÁCIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4D)

A degradação ambiental emerge como um corolário do progresso e avanço da sociedade humana. No âmbito da esfera agrícola, herbicidas têm sido empregados nas

terras de cultivo visando à inibição do crescimento de sementes indesejadas. No entanto, em decorrência da utilização excessiva desses compostos e da sua resistente natureza, é frequentemente realizada a identificação deles em corpos d'água e solos (Machado Pinto *et al.*, 2022). Entre a ampla gama de herbicida rotineiramente adotado globalmente, destaca-se o ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D), com fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$ e peso molecular $221,0 \text{ g mol}^{-1}$, devido à sua aplicabilidade eficaz nas áreas de plantio, notável eficiência e baixo custo (Kumar, A. *et al.*, 2019).

Figura 5 - 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)



Fonte: Adaptada de Ma *et al.* (2018).

O herbicida 2,4D foi categorizado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como um disruptor hormonal com toxicidade de nível II. Suas repercussões se estendem a ecossistemas naturais, afetando uma gama diversificada de seres vivos, como aves, anelídeos, peixes, anfíbios, plantas benéficas, algas e insetos, especialmente em suas fases juvenis (Willemsen; Hailey, 2001; Chinalia; Killham 2006).

Desde a década de 1940, o herbicida 2,4D tem desempenhado um papel de relevância na agricultura e na silvicultura (Kim; Keizer; Pritchard, 1988). Essa substância química induz complicações significativas tanto na saúde humana quanto no animal (Kwangjick *et al.*, 2001; Kim; Keizer; Pritchard, 1988).

Investigações em seres humanos têm levantado indícios de uma conexão entre a exposição ao 2,4D e uma gama diversificada de impactos neurológicos, incluindo persistente polineuropatia periférica, desmielinização do sistema nervoso central, degeneração ganglionar, redução nas velocidades de condução nervosa, miotonia, além de uma elevada ocorrência de caso de suicídio, depressão, ansiedade, agressividade e síndrome de estresse pós-traumático (Garabrant; Philbert 2002).

Entretanto, a limitada documentação desses estudos dificulta a precisão das doses relacionadas a esses efeitos (Garabrant; Philbert 2002).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

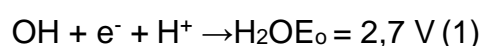
A crescente preocupação em mitigar os efeitos ambientais resultantes da contaminação por águas residuais tem se intensificado nos dias atuais. Por várias décadas, houve um esforço contínuo para aprimorar os métodos convencionais para a remoção da poluição, conforme demonstrado por inúmeras pesquisas (Dewil *et al.*, 2017). Os Processos Oxidativos Avançados tiveram sua origem nos anos de 1980, sendo inicialmente propostos para tratar águas contaminadas (Bishnoi *et al.*, 2022). Esses processos envolvem a geração de radicais hidroxila, evoluindo para a purificação da água (Deng; Zhao, 2015). Com o passar dos anos, essa concepção foi ampliada para abranger também a oxidação por radicais de sulfato (Glaze, 1987; Deng; Zhao, 2015).

Ao contrário de oxidantes comuns, como cloro e ozônio, amplamente utilizados para a descontaminação de águas, os Processos Oxidativos Avançados (POA) desempenham um papel fundamental na degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas (Deng; Zhao, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados compreendem métodos de oxidação realizada em fase úmida, baseados na interação de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila (Tchobanoglous; Burton; Stensel, 2003). Essa interação, presente no mecanismo desse processo, conduz à exposição dos poluentes-alvo (Dewil *et al.*, 2017). Nas últimas décadas, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias associadas aos Processos Oxidativos Avançados têm testemunhado um aumento significativo. Esse crescimento é atribuído às diversas áreas de aplicação desses processos, à variedade de tecnologias empregadas e à redução de geração de subprodutos secundários indesejados (Dewil *et al.*, 2017; Klavarioti; Mantzavinos; Kassinos, 2009).

Os radicais hidroxila representam os agentes oxidantes de maior reatividade na aplicação de tratamentos em meio aquoso, com um potencial de oxidação variando entre 2,8 V em pH=0 e 1,95 V em pH=14 (Dewil *et al.*, 2017). Esses

radicais, caracterizados por sua não seletividade, reagem de maneira instantânea com diversas espécies, exibindo constantes de velocidade que se situam na faixa de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tchobanoglous; Burton; Stensel, 2003). Devido ao potencial padrão de redução consideravelmente elevado, os radicais hidroxila têm uma capacidade intrínseca de oxidação de uma vasta gama de compostos orgânicos para CO_2 , H_2O e íons inorgânicos resultantes de heteroátomos, conforme ilustrado na equação (1) (Nogueira *et al.*, 2007).



Os radicais OH^\cdot atuam na oxidação de toxinas orgânicas por quatro vias fundamentais: por meio de reações de adição eletrolítica (equação 2), abstração de hidrogênio (equações 3 e 3.1), transferência de elétrons (equação 4) e combinação de radicais (equações 5 e 5.1) (Brito; Silva, 2012). Isso resulta na formação de outros agentes oxidantes de menor atividade redox (Deng; Zhao, 2015). As soluções de transferência de elétrons surgem quando a adição eletrolítica e a captação de hidrogênio são favorecidas (Brito; Silva, 2012). Além disso, outras reações radicais, como a combinação de radicais (reação radicais-radicaís), podem ocorrer, mas tais reações não são desejáveis no contexto da oxidação de compostos orgânicos, uma vez que comprometem a eficiência do processo de fotodegradação, devido ao consumo de compostos orgânicos radicais OH^\cdot .



Na equação (2), 'Ar' representa um composto de natureza aromática. A liberação de hidrogênio gera radicais orgânicos, ilustrados na equação (3), onde 'R' simboliza um composto orgânico de cadeia aberta e 'R⁰' representa o composto fornecido à oxidação (Silva, 2012). No estágio subsequente, ocorre a adição de

oxigênio molecular, resultando na formação de radicais peróxidos [equação (3.1)], desencadeando reações térmicas em sequência que conduzem à degradação de compostos orgânicos até a conversão de CO₂ em águas e sais inorgânicos. As equações (5) e (5.1) delineiam as reações radical-radical, as quais estão sujeitas a vários fatores, incluindo a concentração do substrato orgânico e sua resistência à degradação (Brito; Silva, 2012; Nogueira, 2007; Silva, 2012).

A geração de radicais hidroxila pode ocorrer por meio da exposição à radiação ultravioleta; por meio de reações de agentes oxidantes robustos, como o ozônio (O₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂); pela combinação de radicais e agentes oxidantes; por semicondutor, bem como pela conjugação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos, como é o caso dos reagentes de Fenton (Azbar; Yonar; Kestioglu, 2004).

Nos Processos Oxidativos Avançados (POA), conforme a tabela 1, os radicais hidroxila são produzidos por meio de diversos sistemas, os quais podem ser caracterizados como sistemas homogêneos, em que a degradação do poluente orgânico ocorre sem a presença de sólidos (Van *et al.*, 2020). Nesse contexto, a classificação essencial engloba o processo de fotocatalise direta com luz ultravioleta, bem como a geração direta de radicais hidroxila (Teixeira; Jardim, 2004). Além disso, existem sistemas heterogêneos nos quais os processos ocorrem na presença de semicondutores sólidos (Cho *et al.*, 2019). Essas estruturas servem para melhorar as taxas de resposta, alcançando o equilíbrio químico sem induzir alterações químicas significativas (Cho *et al.*, 2019; Teixeira; Jardim, 2004).

Tabela 1: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

	Com irradiação	Sem irradiação
Sistema Homogêneo	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂ Reação Fenton
Sistema Heterogêneo	Semicondutor/ O ₂ / UV Semicondutor/ H ₂ O ₂ / UV	O ₃ /Catalisador

Fonte: Adaptada de Scherer Filho (2019).

As discrepâncias entre os processos homogêneo e heterogêneo delineadas na tabela 1 residem fundamentalmente nos mecanismos e nos reagentes usados para a geração dos radicais hidroxila, além da fase em que o fotocatalisador está situado (Fatta-Kassinos; Vasquez; Kümmerer, 2011).

3.5.1 Fotocatálise Heterogênea

Conforme Fujishima, Zhang e Tryk (2008), os primeiros registros da fotocatálise datam de 1921, quando Renz, na Universidade de Lugano, Suíça, relatou que a exposição do titânio à radiação solar resultou em uma redução parcial desse metal na presença de compostos orgânicos. Os autores também publicaram que características semelhantes foram observadas com CeO_2 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . Posteriormente, em 1924, Baur e Perret, no Instituto Federal Suíço de Tecnologia, descreveram o processo fotocatalítico envolvendo sal de prata em óxido de zinco, culminando na formação de prata metálica. Esses pesquisadores afirmaram que ocorria simultaneamente um processo de oxidação e redução (Fujishima; Zhang; Tryk, 2008).

Posteriormente, ocorreu uma série de estudos no campo dos processos fotocatalíticos (Byrne; Subramanian; Pillai, 2018). Foi nesse contexto que, em 1972, Fujishima e Honda realizaram experimentos que confirmaram a descoberta da fotocatálise heterogênea (Fujishima; Honda, 1972). Mediante a foto-oxidação da água em suspensão de TiO_2 sob irradiação em uma célula fotoeletroquímica, eles obtiveram a produção de hidrogênio e oxigênio (Byrne; Subramanian; Pillai, 2018; Fujishima; Honda, 1972).

Nos últimos anos, os processos fotocatalíticos têm sido amplamente explorados e pesquisadores vêm sendo reconhecidos devido a uma abordagem avançada e eficaz para o tratamento e a eliminação de substâncias orgânicas (Byrne; Subramanian; Pillai, 2018).

Na fotocatálise heterogênea, as reações se desencadeiam na superfície de um material semicondutor que exerce o papel de fotocatalisador ao ser submetido à irradiação com comprimento de onda específico em sua superfície. Quando é irradiada uma energia equivalente ou que excede a energia de banda proibida do semicondutor ('*band gap*'), os fótons são excitados, provocando uma transferência de elétrons da

banda de valência para a banda de condução. Esse fenômeno provoca a criação de lacunas (buracos) positivas na banda de valência (h^{+}_{bv}) (Boczkaj; Fernandes, 2017).



A eficácia desse processo está intrinsecamente vinculada a possíveis recombinações das espécies portadoras de carga gerada, as quais têm origem em sítios de natureza redutora e oxidante (Silva, 2012). Essas espécies geradas têm a capacidade de reagir com as espécies receptoras/doadoras de elétrons, as quais permanecem adsorvidas no semicondutor ou estão presentes na interface sólido-líquido (Ziulli; Jardim, 1998). As equações (6) e (7) descrevem, respectivamente, as respostas que envolvem a separação e a recombinação de pares elétrons/buraco (Herrmann, 1999; Mazzarino; Piccinini, 1999; Silva, 2012; Ziulli; Jardim, 1998).

3.5.1.1 Mecanismo fotocatalítico

O processo fotocatalítico começa imediatamente após o semicondutor fotocatalisador ser exposto à irradiação com comprimentos de ondas específicos em sua superfície (Khan, 2022). A estimulação dos elétrons pelos fótons de luz deve possuir energia suficiente para induzir a migração da banda de valência para a banda de condução [equação (8)] (Cate *et al.*, 2015). Esse processo resulta na formação de lacunas ou buracos na banda de valência, as quais atuam como sítios oxidantes, levando à geração de radicais ($\bullet\text{OH}$) e íons de hidrogênio [equação (9)] (Cate *et al.*, 2015).

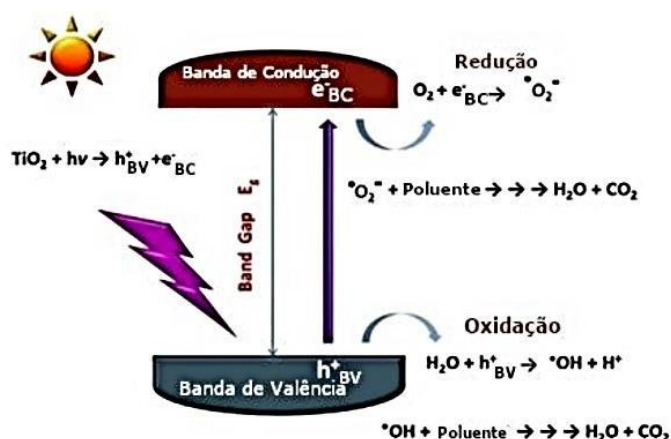
Os elétrons que foram excitados e residem na banda de condução reagem com o oxigênio (O_2), dando origem a radicais superóxidos (O_2^{-}) [equação (10)] ou a radicais hidroperóxidos (H_2O_2) (Chun *et al.*, 2015). Essas espécies geradas demonstram alta reatividade, o que as capacita a degradar uma diversidade de toxinas orgânicas, culminando sua conversão em água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). Processos secundários de degradação também podem ocorrer com a intervenção dos radicais superóxidos (Boczkaj; Fernandes, 2017; Byrne; Subramanian; Pillai, 2018).

Nas equações, o fotocatalisador é representado por TiO_2 , a fonte de irradiação absorvida é indicada por $h\nu$, a banda de valência é denotada por BV e a banda de condução é indicada por BC.



A seguir, é apresentada uma representação esquemática do mecanismo fotocatalítico que ocorre nas superfícies dos semicondutores fotocatalisadores.

Figura 6 - Mecanismo de fotocatalise



Fonte: Banerjee, Dionysiou e Pillai (2015, p. 397).

3.6 NANOTECNOLOGIA

A nanociência e a nanotecnologia estão relacionadas à manipulação de materiais em escalas atômicas e moleculares, bem como os processos de fabricação, controle, caracterização e a aplicação desses materiais (Marcone, 2015; Scopel, 2016). Quando as dimensões das partículas são extremamente pequenas, na faixa de 1 a 100 nm, elas são definidas como nanomateriais (Alves e Silva, 2017). O ponto de partida para a nanotecnologia remonta a 1959, quando Richard Feynman, em uma

palestra, explorou a possibilidade de manipular átomos e moléculas para criar materiais com propriedades específicas das já conhecidas (Alves e Silva, 2017). Duas décadas depois, com o advento de técnicas de caracterização capazes de mapear estruturas em nível atômico, as pesquisas nessa área ganharam impulso. Desde então, a nanotecnologia tem experimentado progressos contínuos (Costa *et al.*, 2006).

Partículas de dimensões nanométricas possuem uma grande área superficial e exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas diversas daquelas do mesmo material em macro escala (Andrade *et al.*, 2010; Marcone, 2015). Nesse contexto, a nanotecnologia torna-se interessante em diversos setores industriais, como as áreas biomédica e bioquímica, bem como a preservação ambiental por meio da utilização de nanopartículas em fotocatalise para a degradação de substâncias orgânicas (Silva, 2012).

3.6.1 Catalisadores

Conforme Landrock (1995), os catalisadores podem ser definidos como substâncias que, quando adicionadas em quantidades reduzidas aos reagentes, têm a capacidade de acelerar uma reação química, sem modificar a composição química dos produtos e reagentes. A classificação dos catalisadores está relacionada à sua condutividade elétrica. De acordo com a teoria de banda, os materiais condutores, semicondutores e isolantes apresentam características eletrônicas distintas (Amrutkar *et al.*, 2022).

Cada banda possui uma energia específica, e os elétrons ocupam essas bandas da mais baixa à mais alta energia. A banda de valência é a faixa preenchida com maior energia, enquanto a banda de condução é a outra Adjacente (Armarego, 2022). Essas duas bandas são separadas por uma região de energia proibida denominada *band gap*. A natureza do preenchimento e o tamanho do *band gap* em um sólido determinam se ele é condutor, semicondutor ou isolante, como descrito por Kondarides (2010).

Os materiais condutores, por um lado, exibem níveis de energia contínuos em sua estrutura de banda, cuja banda de valência se funde diretamente com a banda de condução, não havendo uma separação distinta entre elas (Teixeira; Jardim, 2004). Em contraste, os semicondutores apresentam uma diferença entre essas bandas,

com um *gap* relativamente estreito que, quando estimulado, permite a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétrons/buraco e exibindo uma certa condutividade elétrica, conforme definido por Kondarides (2010).

Por outro lado, os materiais isolantes possuem a banda de valência totalmente preenchida por elétrons, caracterizando uma descontinuidade significativa entre as bandas, o que impede efetivamente o fluxo de elétrons entre elas, conforme apontado por Teixeira e Jardim (2004).

Portanto, para o processo fotocatalítico, os materiais semicondutores são altamente recomendados, uma vez que quando irradiados com uma fonte de luz cuja energia seja igual ou superior ao valor do seu *band gap* ocorre a formação de pares elétrons/buraco, desencadeando diversas reações com espécies químicas adsorvidas na superfície, como destacado por Oturan e Aaron (2014).

Conforme observado por Herrmann (1999) e Silva (2012), para que um semicondutor seja considerado um catalisador eficaz no contexto da fotocatalise heterogênea, ele deve apresentar um conjunto específico de características essenciais, as quais incluem a capacidade de responder a estímulos induzidos pela luz, uma área de superfície considerável, partículas com tamanho uniformemente distribuído, ausência de poros internos, uma forma esférica para suas partículas, não ser tóxico e ser insolúvel em água.

Diversos óxidos e sulfetos têm sido alvo de estudo e aplicação no processo de fotocatalise, tais como TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , Cd e ZnS (Herrmann, 2005). Entretanto, devido às suas propriedades e ao desempenho notável no processo, o dióxido de titânio (TiO_2) emerge como o fotocatalisador mais amplamente empregado (Herrmann, 2005).

3.6.1.1 Dióxido de Titânio

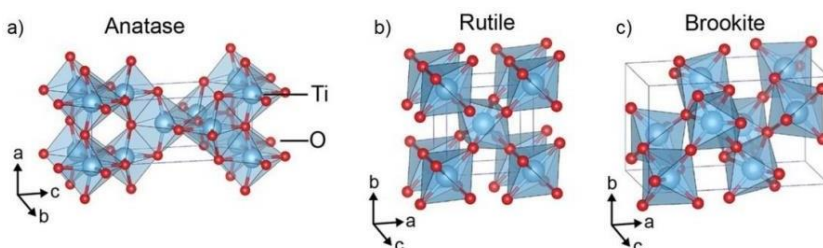
Entre vários fotocatalisadores, o TiO_2 é reconhecido como um dos mais promissores devido à sua estabilidade química, à sua atoxicidade e ao seu baixo preço (Low *et al.*, 2018). No entanto, a aplicação prática do fotocatalisador à base de TiO_2 é restrita pela rápida recombinação de portadores de carga fotogerados e pela estreita faixa de resposta à luz (Meng *et al.*, 2016).

O TiO_2 é um material multifuncional, que possui diversas aplicações, como em produtos cosméticos, pigmentos de tinta e farmacêuticos, com destaque na aplicação em protetores solares (Morais; Simões; Curto, 2020). É usado em capacitores, células solares, eletrodos eletroquímicos, aditivos na indústria de alimentos, corantes alimentícios, purificação de ar e água, revestimentos antirreflexo, em sensores químicos para gases e até como materiais cerâmicos para implantes ósseos (Akpan; Hameed, 2009; Miyauchi *et al.*, 2010; França, 2015).

O TiO_2 tem sido o semicondutor mais abundantemente estudado e aplicado na área da fotocatalise heterogênea, desde os relatos de Fujishima e Honda (1972), promovendo um grande avanço na área dos materiais fotocatalíticos. Esse semicondutor, utilizado como fotocatalisador, possui uma série de características e propriedades que favorecem sua eficiência fotocatalítica, como, por exemplo: elevada capacidade oxidante para degradação de poluentes orgânicos, super-hidrofilicidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, atoxicidade, longa durabilidade, baixo custo, fácil preparação (Dambournet; Belharouak; Amine, 2010). As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 derivam da formação de portadores de cargas foto gerados (elétron/buraco), que ocorre após a absorção da luz ultravioleta (Nakata; Fujishima, 2012).

Ele também possui três fases polimórficas (Figura 7), que são: anatásio, rutilo e broquita (Dambournet; Belharouak; Amine, 2010). A fase termodinamicamente mais estável é o rutilo, enquanto a fase considerada mais fotocatalítica é o anatásio, que é metaestável, porém possui maior *gap*, de 3,2 eV, em comparação com o rutilo, de 3,0 eV, possuindo também uma maior área superficial (Byrne; Subramanian; Pillai, 2018).

Figura 7 - Dióxido de titânio representado em seus três distintos polimorfos, (a) anatásio, (b) rutilo e (c) broquita



Fonte: Dambournet, Belharouak e Amine (2010, p. 1174).

Pesquisadores relatam que os catalisadores que possuem uma maior quantidade da fase anatásio, mas com uma pequena fração da fase rutilo ou broquita, apresentam aumento da atividade fotocatalítica se comparados apenas com a fase anatásio pura como resultado da redução da recombinação de elétrons e buracos entre as duas fases (França, 2015).

3.6.2 Atividade Fotocatalítica

Existem diversas características intrínsecas que influenciam a atividade fotocatalítica de semicondutores, possuindo potencial para impactar sua eficácia (Pelaez *et al.* 2012). Algumas dessas características abrangem fatores como a relação de recombinação entre os pares elétron/buraco, a geração e mobilidade das radicais hidroxilas, a estrutura cristalina do semicondutor, o transporte dos transportadores de carga, a área superficial específica e o tamanho das partículas (Jeon *et al.*, 2020).

Conforme assinalado por Pelaez *et al.* (2012), a recombinação dos portadores de cargas geradas pela luz emerge como fator preponderante na limitação da eficiência fotocatalítica dos semicondutores, uma vez que ela compromete a eficiência quântica global do processo.

No momento em que ocorre a recombinação, o elétron excitado retrocede para a banda de valência, cessando sua ocorrência com espécies adsorvidas por meio de radiação ou outras fontes, com a dissipação da energia ocorrendo na forma de luz ou calor. Essa recombinação pode, além disso, ser desencadeada por impurezas e imperfeições presentes na superfície do semicondutor (Pelaez *et al.*, 2012).

Apesar de o semicondutor TiO₂ representar o fotocatalisador mais extensivamente usado no campo da fotocatalise heterogênea, dadas suas características adequadas ao processo, ele apresenta uma desvantagem significativa (Etacheri *et al.*, 2015). Atualmente, o TiO₂, em sua forma pura, é capaz de aproveitar somente a radiação ultravioleta (< 390nm) como fonte energética para catalisar as reações fotocatalíticas, devido à sua largura de banda de 3,2 eV na fase anatásio. Tendo em vista que a luz solar comporta apenas cerca de 5% de radiação UV, tal restrição impacta a ampliação da eficácia do processo, portanto, seu potencial de aplicação comercial (Etacheri *et al.*, 2015).

Sendo assim, tem surgido um elevado grau de interesse por parte de múltiplos pesquisadores na busca por estratégias que aprimorem a eficiência fotocatalítica do TiO₂ em relação à luz visível (400-700nm), considerando que a luz solar incorpora aproximadamente 42% de luz visível (Pelaez *et al.*, 2012). Essa abordagem poderia permitir uma utilização mais eficaz das radiações solares e outras fontes de iluminação artificial com o intuito de ampliar as aplicações desse semicondutor para a atividade fotocatalítica (Etacheri *et al.*, 2015).

3.7 SENSIBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM CORANTES NATURAIS PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é considerada uma maneira promissora e eficaz de remover poluentes orgânicos dos sistemas aquáticos (Diaz-Angulo *et al.*, 2019b). Para esse fim, os óxidos metálicos (por exemplo, dióxido de titânio, TiO₂; óxido de zinco, ZnO; e óxido de ferro, Fe_xO_y) têm sido amplamente empregados (Ramos-Delgado *et al.*, 2013).

Ao longo de décadas, diferentes estratégias foram implementadas para melhorar a fotoatividade do TiO₂, como (i) sintetizar micro e nanoestruturas (por exemplo, esferas e pirâmides de três facetas, etc.) (Siddick, Lai; Juan, 2018); (ii) dopagem de metais e não metais (Safaralizadeh; Darzi; Abazari, 2017); (iii) deposição de metais nobres e/ou de transição (Toumazatou *et al.*, 2017); (iv) acoplamento a outros semicondutores (Sornalingam *et al.*, 2018) e (v) sensibilização (Shen *et al.*, 2017).

Diferentes corantes sintéticos são relatados como sensibilizadores do TiO₂, tais como, por exemplo, o complexo de rutênio, as porfirinas, as ftalocianinas e o cloro (Pulgarin; Kiwi; Nadtochenko, 2012). No entanto, são substâncias recalcitrantes, difíceis de degradar por processos físico-químicos convencionais em estações de tratamento de águas residuais, tornando-se um sério problema ambiental devido à poluição da água (Pulgarin; Kiwi; Nadtochenko, 2012).

A fotocatalise com TiO₂ tem sido amplamente utilizada para a degradação oxidativa-redutiva de poluentes orgânicos e a inativação microbiana (Pulgarin; Kiwi; Nadtochenko, 2012; Wongcharee; Meeyoo; Chavadej, 2007), mas o tratamento de grandes volumes de água pode ser oneroso, pois é necessária uma fonte de radiação

ultravioleta para acionar transições eletrônicas por meio de fenômenos fotoelétricos de excitação (Mueller et al., 2011). Esse requisito representa um problema sério em termos de custo energético (Wongcharee; Meeyoo; Chavadej, 2007).

Para lidar com esse problema, várias estratégias foram desenvolvidas a fim de modificar o material no nível estrutural ou de superfície para expandir a absorção de luz do TiO₂ na região visível da radiação (Alvarez et al., 2012). Tais métodos incluem: dopagem por íons de metais de transição, dopagem por íons não metálicos (incluindo dopagem de nitrogênio, carbono, enxofre e iodo, implantação de íons) e fotossensibilização (Zaleska, 2008).

A fotossensibilização é um método promissor para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂ e representa uma alternativa viável para modificar a superfície de um semicondutor (Alvarez et al., 2012). Os sensibilizadores podem ser adsorvidos pela superfície do semicondutor, seja por quimissorção (formação de ligações químicas) ou fisissorção (atração de carga) (Benabbou et al., 2011). Esses compostos possuem estruturas químicas formadas por ligações duplas conjugadas (π - π^*) que absorvem a radiação visível (400-800 nm) e são conhecidos como grupos cromóforos (Alvarez et al., 2012). Após serem irradiados com luz visível, os elétrons que formam os grupos cromóforos são excitados e injetados na banda de condução do TiO₂, desencadeando o processo fotocatalítico e, conseqüentemente, a produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), que, segundo diferentes relatos, são responsáveis pela redução da matéria orgânica e pela destruição de células microbianas (Benabbou et al., 2011).

Os fotossensibilizadores devem possuir algumas características, como estar fortemente ligados à superfície do semicondutor, seja por ligações químicas, seja por atração física; e conter espectros de absorção ampla na região visível e estabilidade química quando expostos à radiação visível (Narayan, 2012).

Pesquisas em tratamento de água e para geração de energia fotovoltaica utilizando corantes como substâncias sensibilizadoras têm crescente relevância na área de tecnologias de energia renovável em nível global (Bekele; Sintayehu, 2022). A pesquisa em energia fotovoltaica (PV) tem experimentado um crescimento exponencial ao longo das últimas décadas (Sen et al., 2022). De fato, relatórios recentes indicam que a capacidade global da tecnologia fotovoltaica atingiu a marca impressionante de $3,03 \times 10^{11}$ watts (Eckhart et al., 2018).

Os corantes naturais, de fácil obtenção, baixo custo e biodegradáveis, são

uma valiosa fonte. Nesse contexto, as plantas destacam-se como excelentes fontes de compostos de cor natural, podendo ser utilizadas como sensibilizadores promissores de TiO₂ (Zyoud *et al.*, 2011). Estudos têm explorado compostos coloridos de diversas partes das plantas, como folhas, frutos, sementes e flores, caracterizando-os e avaliando seu potencial como fotossensibilizadores de TiO₂ (Zyoud *et al.*, 2011).

De fato, a América do Sul abriga um vasto reservatório de milhões de espécies de plantas utilizadas por grupos indígenas ao longo de milhares de anos como remédios naturais e corantes poderosos (Fernandez *et al.*, 2015). A *Picramnia sellowii*, uma planta nativa da Floresta Amazônica (Colômbia, Brasil e Peru), atualmente cultivada em outras regiões do continente, destaca-se como uma potencial fonte de fotossensibilizadores naturais (Fernandez *et al.*, 2015). Essa conexão entre a abundância de plantas na América do Sul e a pesquisa de compostos para a fotocatalise heterogênea evidencia a riqueza de possibilidades na busca por alternativas sustentáveis.

Atualmente, os produtos naturais à base de microalgas são tema de interesse nas indústrias farmacêutica, alimentícia e biotecnológica (Spears, 1998). As clorofilas são um dos importantes compostos bioativos que são produzidos por microalgas em grande quantidade (Humphrey, 2004). Portanto, a produção de clorofilas e carotenoides a partir de microalgas em nível comercial pode ser explorada com a ajuda de tecnologia de extração adequada como teor de microalgas de até 7% de clorofila (Humphrey, 1980). Essa propriedade gera um grande interesse científico para este trabalho. A clorofila *a* e a clorofila *b*, dentre os diferentes tipos de clorofilas, são abundantes em microalgas verdes (Jeffrey *et al.*, 1997). Elas são usadas como corante alimentar natural e possuem propriedades antioxidantes, cicatrizantes e antimutagênicas (Hosikian *et al.*, 2010; Fernandez *et al.*, 2015).

Entre essas opções, os corantes naturais têm sido considerados sensibilizadores alternativos promissores para diferentes aplicações, como, por exemplo, aqueles isolados de plantas, que são renováveis e provêm de recursos sustentáveis (Shahid; Shahid; Mohammad, 2013). Além disso, possuem três vantagens: (a) são inofensivos ao meio ambiente; (b) podem ser usados nas indústrias têxtil, alimentícia, cosmética e energética; e (c) são baratos (Shahid; Shahid; Mohammad, 2013).

Muitos corantes naturais, como clorofila, carotenoide, antocianina,

flavonoide e tanino têm sido usados como sensibilizadores (Vougioukalakis *et al.*, 2011). Um corante natural precisa atender a vários requisitos para ser considerado um sensibilizador: (a) absorção ampla e forte, de preferência estendida entre as regiões visível e próxima ao infravermelho; (b) adsorção irreversível (quimissorção) à superfície do semiconductor; e (c) um forte acoplamento eletrônico entre o seu estado excitado e a banda de condução do semiconductor (Vougioukalakis *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, corantes naturais de extratos (como uvas, espinafre, framboesa, xantina rosa) têm sido utilizados como sensibilizadores de baixo custo e não tóxicos para DSSCs e tratamentos fotocatalíticos (Díaz-Uribe *et al.*, 2018). Há alguns relatos de que corantes naturais são usados nas DSSCs, cujos fotossensibilizadores pertencem a diferentes classes químicas (Díaz-Uribe *et al.*, 2018).

Na Colômbia, existem algumas plantas (endêmicas ou introduzidas) que contêm corantes que podem satisfazer todas as propriedades a serem usadas como sensibilizadores do TiO₂ (Khanna; Shetty, 2014). Um exemplo validado é a espécie *Syzygium cumini*, cujo extrato de seus frutos revelou seu potencial como sensibilizador para o TiO₂ com base no relatório de Díaz-Uribe e outros (Khanna; Shetty, 2014), que atribuíram a melhora fotocatalítica às antocianinas contidas no extrato (Yanai; Tew; Handy, 2004).

Posteriormente, pode-se supor que algumas plantas, ou suas partes, contendo antocianinas seriam candidatas tentadoras (seus extratos ou moléculas isoladas) como sensibilizadoras do TiO₂ (Humayun *et al.*, 2018).

3.7.1 Alga *Chlorella*

As microalgas são microrganismos, em sua maioria, unicelulares, fotossintéticos e coloridos devido à presença dos pigmentos fotossintéticos, como a clorofila *a* e os carotenoides (Scheffler, 2007). Esses microrganismos podem apresentar alta quantidade de proteínas ricas em aminoácidos essenciais, alta concentração de carboidratos e lipídios, além de serem uma excelente fonte de pigmentos com propriedades funcionais, tais como os carotenoides (Valdivia *et al.*, 2011). Quando comparadas aos vegetais superiores, as microalgas apresentam vantagens, como não estarem sujeitas à sazonalidade, não necessitarem de terras

aráveis nem de água potável (Sheehan, 2009).

A procura por compostos que possuam bioatividades para possíveis aplicações farmacêuticas tem crescido nos últimos anos, com grande destaque para as microalgas, que vêm atraindo muita atenção (Amaro *et al.*, 2013). As microalgas também são organismos microscópicos e fotossintéticos com a capacidade de produzir diversas biomoléculas valiosas (por exemplo, pigmentos, ácidos graxos, esteróis, compostos fenólicos, terpenos, enzimas, polissacarídeos, alcaloides e toxinas) com maior taxa de crescimento em comparação com as plantas terrestres (Thome *et al.*, 2012).

As microalgas ganharam importante interesse científico e comercial nas áreas de energia, alimentos, nutracêuticos, farmacêuticos e cosméticos nos últimos anos (Chronakis *et al.*, 2000; Khan; Shin; Kim, 2018). No começo, os estudos foram focados na recuperação de seus extratos ricos em lipídios, adequados para a produção de biodiesel (Gouveia; Oliveira, 2009). Assim, estudos têm focado na extração de lipídios de microalgas para obtenção de combustível (Foley; Praia; Zimmerman, 2011). Atenção tem sido dada para a utilização de seus compostos naturais de alta demanda, como ácidos graxos poli-insaturados, pigmentos, compostos fenólicos, vitaminas, esteróis, proteínas e enzimas (Raposo; Morais; Morais, 2013).

Um dos gêneros de microalgas mais importantes em termos de taxa de produção global anual é a *Chlorella*, classificada em segundo lugar, logo após a *Arthrospira (spirulina) platensis* (Zsalzsabil *et al.*, 2023). Tanto as espécies do gênero *Chlorella* quanto *A. Platensis* são referidas como algas azul-esverdeadas semelhantes, mas, na verdade, enquanto a *Chlorella* é um gênero de alga (subdividido em mais de 30 espécies), a *Spirulina* é uma cianobactéria (com produção global anual de 5.000 contra 12.000 t para a *Chlorella*) (Levasseur; Perré; Pozzobon, 2020). O gênero *Chlorella*, especificamente a espécie *C. vulgaris*, foi descoberto por M. W. Beijerinck, em 1890, mas o ponto de partida da grande produção industrial foi depois de 1960, no Japão (Andrade; Andrade, 2017). Na atualidade, a *C. vulgaris*, juntamente com a *C. pyrenoidosa* e a *C. luteoviridis*, está inscrita no Catálogo de Alimentos Novos da EU (União Europeia, s.d.). A *Chlorella* é comercialmente utilizada como aditivo alimentar, suplemento, pigmento, emulsão alimentar e ração animal (Safi *et al.*, 2014).

A produção de pigmentos a partir de microalgas é de grande importância

científica e comercial (Armstrong, 2007). Pigmentos derivados de microalgas são compostos naturais promissores de alto valor (Hemmatzadeh; Mohammadi, 2013). Esses pigmentos, que incluem clorofilas (pigmentos verdes) e carotenoides (pigmentos amarelos ou alaranjados), possuem propriedades promotoras da saúde, como precursores de vitaminas, antioxidantes, imunoestimulantes e agentes anti-inflamatórios (Wellburn, 1994).

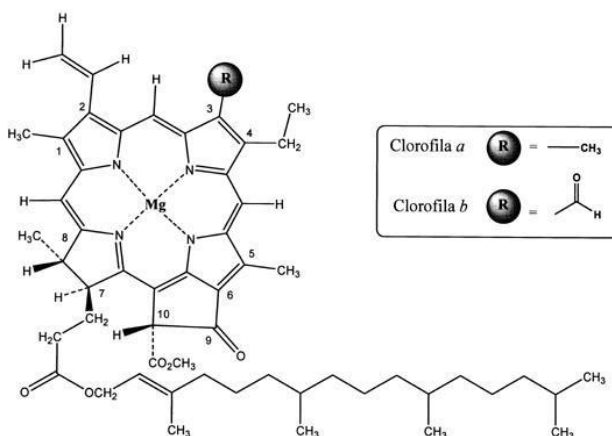
As algas pertencente ao gênero *Chlorella* são uma fonte de alto potencial de substâncias bioativas, como pigmentos (clorofila e carotenoides), compostos fenólicos, etc. (Georgiopoulou *et al.*, 2023). A clorofila é o pigmento mais abundante encontrado nas células de espécies do gênero *Chlorella*, o qual é considerado superior aos corantes sintéticos, pois é um pigmento natural adequado para o uso alimentar e cosmético (Safi *et al.*, 2014). O pigmento da clorofila pode atingir 1-2% do seu peso seco, sendo que possui de 10 a 50 vezes mais clorofila, comparado com o pigmento de alguns vegetais (Coronado-Reyes *et al.*, 2020). Os principais procedimentos de extração da clorofila das *Chlorella* spp. são por extração Soxhlet, ultrassonicação, micro-ondas e por meio do contato com solventes, como o clorofórmio, a acetona, o metanol e o etanol (Ley, 2003; Molnár; Rippel-Pethő; Bocsi, 2013; Safi *et al.*, 2014).

Assim, os pigmentos de microalgas podem encontrar aplicações comerciais como novos aditivos funcionais para alimentos, bem como para produtos farmacêuticos e cosméticos (Humphrey, 2004). A clorofila também apresenta efeitos cicatrizantes eficazes para o tratamento de úlceras e na recuperação do fígado, bem como contribui para o crescimento e reparo celular acelerados (Humphrey, 2004). Ela fornece uma atividade quelante que pode ser utilizada em pomadas, no tratamento para benefícios farmacêuticos, especialmente na recuperação do fígado e no tratamento de úlceras (Silva *et al.*, 2019). Além disso, repara as células, aumenta a hemoglobina no sangue e acelera o crescimento celular (Zheng *et al.*, 2006). Na indústria alimentícia, é usada como ingrediente de pigmento natural em alimentos processados (Humphrey, 2004). Devido ao seu forte pigmento verde e à demanda dos consumidores por alimentos naturais, a clorofila está ganhando importância como aditivo alimentar (Fernandes *et al.*, 2020b).

Os principais tipos de clorofila são: clorofila *a*, com absorvância máxima no comprimento de onda de 665 nm; e a clorofila *b* (considerada um pigmento acessório) (Figura 8), com absorvância máxima no comprimento de onda de 654 nm (Hunt Junior

et al., 2013). O gênero *Chlorella*, a clorofila *a*, encontra-se em maior quantidade em relação à clorofila *b* (Ley, 2003). A estrutura molecular das clorofilas é formada por quatro anéis pirrólicos, um átomo central de magnésio ligado a quatro átomos de nitrogênio e uma longa cadeia lateral de isoprenoide (Moura Neto *et al.*, 2021) (Figura 8). A principal diferença entre esses dois tipos de clorofila é que a clorofila *a* se caracteriza por apresentar um grupo metil ligado ao carbono 3, enquanto que na clorofila *b* um grupo aldeído substitui o grupo metil (Maestrin *et al.*, 2009). A proporção de clorofila *a* e *b* encontrada na natureza é de 3:1 (Ley, 2003).

Figura 8 – Estrutura química da clorofila *a* e da clorofila *b*



Fonte: Maestrin *et al.* (2009, p. 1670).

Alguns compostos produzidos por microalgas, como antioxidantes, antivirais, anti-inflamatórios, antimicrobianos e agentes antitumorais, têm demonstrado marcada seletividade para responder a uma ampla diversidade de alvos moleculares (Afify *et al.*, 2011). Vários dos compostos da *Chlorella* são proteínas que não são encontradas ou estão presentes em concentrações muito menores em outras fontes naturais (Brito; Silva, 2012). Esses compostos proteínáceos de microalgas também demonstraram exibir características quimiopreventivas do câncer em diferentes estágios da carcinogênese (Guedes; Amaro; Malcata, 2011).

Foi registrado que a adição do gênero *Chlorella*, rica em clorofila, em dietas de mamíferos, incluindo seres humanos, apresenta diversas atividades farmacológicas (Paula e Silva *et al.*, 2020). Isso abrange a modulação do sistema imunológico, propriedades antioxidantes, efeitos antidiabéticos, controle da pressão arterial e redução dos níveis lipídicos (Barghchi *et al.*, 2023). Uma análise abrangente

dos impactos da suplementação com gênero *Chlorella* nos fatores de risco cardiovasculares indica melhoria nos níveis globais de colesterol de lipoproteína de baixa densidade, pressão arterial sistólica e diastólica, bem como nos níveis de glicose em jejum (Barghchi *et al.*, 2023). Contudo, os níveis de triglicerídeos e colesterol de lipoproteína de alta densidade não revelam alterações significativas (Barghchi *et al.*, 2023). Esses efeitos positivos associados o são atribuídos à sinérgica entre diversos nutrientes e compostos antioxidantes (Barghchi *et al.*, 2023).

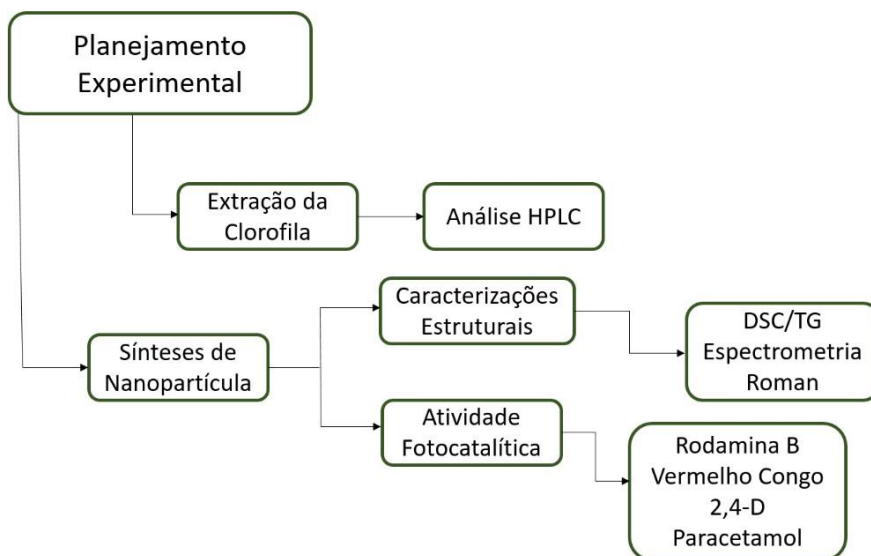
Os carotenoides que comumente ocorrem na biomassa do gênero *chlorella* são o β -caroteno, precursor da vitamina A; a luteína; a astaxantina; a cantaxantina; e a violaxantina, ingredientes com ação estimulante, antioxidante e anticancerígena (Krinsky; Johnson, 2005). Já os compostos fenólicos estão presentes nas células do gênero *Chlorella* e possuem grande importância por sua atividade antioxidante, antifúngica e antibacteriana (Ramos-Romero *et al.*, 2021).

A clorofila extraída do gênero *Chlorella* desempenha um papel de conversão ao atuar como corante na sensibilização do dióxido de titânio (TiO₂) para a degradação de compostos orgânicos (Zhang *et al.*, 2019). A clorofila, como pigmento responsável pela cor verde das plantas, apresenta características de absorção de luz induzida. Ao incorporar a clorofila derivada do gênero *Chlorella* no processo de tratamento de águas residuais, é possível aproveitar sua capacidade única de absorver a energia solar e transmiti-la ao TiO₂, um fotocatalisador eficiente (Vaz; Pérez-Lorenzo, 2023). Essa ação de sensibilização promovida pela clorofila afeta a eficácia do TiO₂ na degradação de poluentes orgânicos presentes na água residual, representando uma abordagem altamente promissora e ecologicamente sustentável para elevar os padrões de qualidade das águas (Chen *et al.*, 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos e as respectivas etapas que foram realizados estão representadas no fluxograma da figura 9.

Figura 9 - Fluxograma das atividades realizadas



Fonte: Da autora (2023).

Para iniciar, procedemos com a extração da clorofila da *C. Vulgares* utilizando diclorometano, o que resultou em um rendimento mais significativo do extrato bruto. Na sequência, realizamos a purificação desse extrato, empregando tolueno para a extração dos carotenoides, um solvente apolar, seguido pela eluição com diclorometano, um solvente polar, para extrair as clorofilas a e b. Essa escolha de solventes foi determinante para obter maior quantidade do produto desejado.

Após essa etapa, procedemos com a fotocatalise envolvendo os contaminantes Rodamina B, Vermelho Congo, Paracetamol e 2,4D, obtendo excelentes resultados na degradação desses compostos. Na fase seguinte, conduzimos análises utilizando técnicas como DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e TG (Análise Termogravimétrica), que são métodos complementares de análise térmica. Essas técnicas permitiram investigar as propriedades térmicas e físicas dos materiais em estudo, fornecendo informações detalhadas sobre transições de fase e estabilidade térmica.

Além disso, realizamos análises por Espectrometria Roman, uma técnica que possibilita a análise das vibrações moleculares, oferecendo insights valiosos sobre a estrutura molecular, composição química e identificação de substâncias presentes nos materiais investigados. A combinação dessas análises contribuiu para uma compreensão abrangente das propriedades dos materiais e sua aplicabilidade em diferentes contextos.

4.1 EXTRAÇÃO DA CLOROFILA A PARTIR DA ALGA *CHLORELLA VULGARIS*

Os solventes utilizados foram tolueno, $C_6H_5CH_3$ (Neon, PA), diclorometano CH_2Cl_2 (Neon, PA) e metanol CH_3OH (Neon, PA). A alga *Chlorella* da espécie *C. vulgaris* foi obtida em comércio de produtos naturais para farmácias de manipulação. Para a realização do experimento, foram utilizados um agitador magnético (IKA® C-MAG HS7), um evaporador rotatório (RV 10 digital Pro V complete), a cromatografia de camada delgada CCD (sílica gel sobre lâminas de Al TLC) e vidrarias comuns, como condensador, proveta, pipeta volumétrica, vidro de relógio, tripé, Erlenmeyer, becker, bureta, balão de fundo redondo, funil de vidro e pipetas.

4.1.1 Planejamento da extração

A primeira etapa foi realizada em um período de aproximadamente quatro dias para obtenção do extrato. Este foi armazenado em balão fechado e protegido da luz para que pudesse ser purificado em um experimento posterior. A etapa de purificação consistiu no empacotamento da coluna com tolueno e a eluição das frações com tolueno e diclorometano. Em seguida, mantendo-se o extrato seco e protegido da luz em um balão, sendo então armazenado em frizer a temperatura de $-18^{\circ}C$.

Neste estudo, empregamos solventes altamente tóxicos, com destaque para o diclorometano (DCM), caracterizado por sua baixa temperatura de ebulição ($40^{\circ}C$). O DCM, um composto líquido volátil, integra o conjunto de poluentes organoclorados, contribuindo para a degradação da ozonoesfera, a poluição

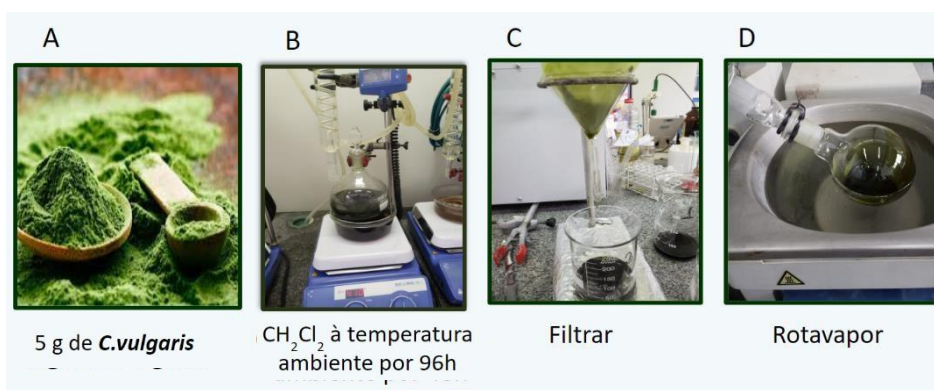
fotoquímica e o aquecimento global (Dobrzynska *et al.*, 2010). A comprovação da elevada toxicidade e propriedades cancerígenas dos compostos organoclorados é respaldada por estudos prévios (Dobrzynska *et al.*, 2010; Ciccioli, 1993).

Diante desse cenário, torna-se crucial encontrar soluções eficazes e ecologicamente sustentáveis para a remoção de clorometanos de correntes residuais. A hidrodessoração catalítica (HDC) se destaca como uma das abordagens mais promissoras para tratar os resíduos de clorometanos, devido às suas condições operacionais moderadas, incluindo pressão atmosférica e temperaturas relativamente baixas (Olmo *et al.*, 2023). Dessa forma, a tecnologia HDC apresenta vantagens econômicas e ambientais superiores em comparação com outras alternativas disponíveis (Kalnes; James, 1988).

4.1.2 Preparação do extrato bruto

Foram adicionados 5 g da alga *C. vulgaris* em um balão redondo de 250 mL, sendo misturado com 250 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) à temperatura ambiente. A suspensão foi agitada por quatro dias à temperatura ambiente e posteriormente filtrada em papel de filtro comum (dobra pregueada), reservando-se o filtrado, que foi posteriormente evaporado em evaporador rotatório (RV 10 Digital Pro V Complete) sob pressão reduzida até a evaporação total do solvente. Além da clorofila e seus derivados, outros pigmentos como β -caroteno e xantofilas também estão no extrato bruto (Cha *et al.*, 2008). As etapas de preparação do extrato são apresentadas na figura 10.

Figura 10 - Preparação do extrato de alga *C. vulgaris*



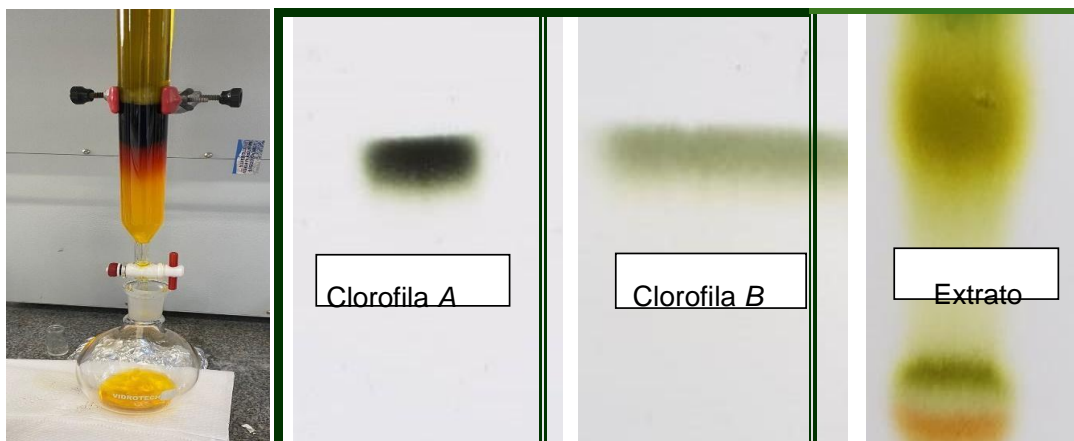
Fonte: Da autora (2023).

4.1.3 Purificação do extrato e análise dos produtos

A purificação do extrato foi realizada em uma coluna cromatográfica de sílica gel (200-400 mesh, 2 cm de diâmetro e 15 cm de altura) empacotada com tolueno (Neon, PA) em uma capela de exaustão. A presença de luz no ambiente onde é preparada a cromatografia pode induzir a degradação parcial da clorofila. Entretanto, o tempo gasto para o processo foi relativamente curto, aproximadamente 4 h, e não acarretou perdas. Não foi utilizada iluminação interna e externa da capela de exaustão durante a eluição. A primeira eluição foi realizada com o mesmo solvente de empacotamento da coluna, tolueno, para remover as bandas amarela e laranja (Figura 11), ricas em caroteno e xantofila. Nessa etapa, foram necessários pouco mais de 600 mL de tolueno.

Em seguida, eluiu-se o extrato com diclorometano CH_2Cl_2 para se obter a grande fração escura correspondente à clorofila *a* e *b* (Figura 11). Essa terceira fração é rica em clorofila *a* $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ e clorofila *b* $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{MgN}_4\text{O}_6$. Logo depois, todas as frações contendo a clorofila *a* e *b* foram concentradas, removendo-se o solvente sob pressão reduzida, sendo que as amostras obtidas foram armazenadas em geladeira a -18°C , ao abrigo da luz, para preservar processos de auto-oxidação. Vários solventes foram testados para obtenção dos extratos, como acetona, etanol, metanol, clorofórmio e diclorometano. O melhor resultado foi obtido com diclorometano, que teve um rendimento do extrato bruto de 40%. Em todo o processo, foi utilizada a cromatografia de camada delgada CCD (sílica gel sobre folhas de Al TCL) para a identificação dos produtos isolados.

Figura 11 - Extração e obtenção da clorofila Isolada *a* e *b*



Fonte: Da autora (2023).

4.1.4 Análise das clorofilas por HPLC

Para completar a análise de identificação e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), foi adquirido 1 mg de cada um dos padrões de clorofila *a* e *b* (Sigma-Aldrich). A análise das clorofilas foi realizada por em um equipamento (Shimadzu). Foi utilizada uma coluna de fase reversa de 250 mm × 4,6 mm × 5.0 μm (C18, Phenomenex 581325-Uo). A temperatura na unidade CTO-20A foi de 30 °C. A composição da fase móvel utilizada foi de água ultrapura MilliQ (A), etanol (B), metanol (D), com tempo de corrida de 48 min. O fluxo de bombeamento da fase móvel foi de 0,8 mL · mL⁻¹.

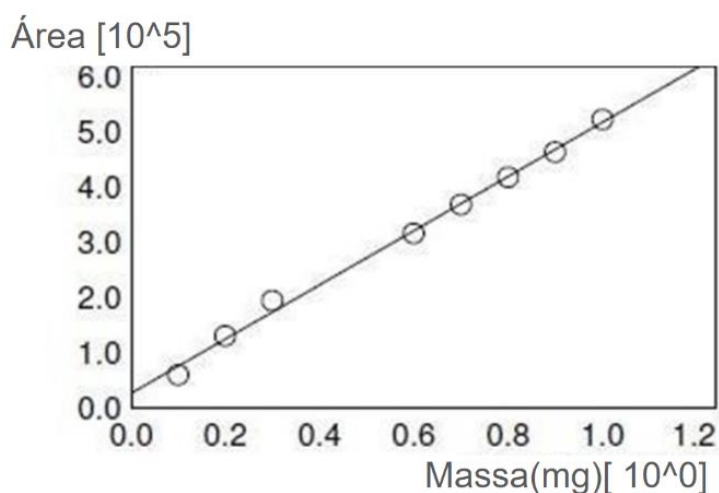
A pressão média aproximada do sistema foi de 108 kgf.cm⁻². A determinação foi realizada pela unidade SPD-20A, detector de UV-VIS, em 440 nm. O volume de injeção foi de 30 μL (Edelenbos; Christensen; Grevsen, 2001).

4.1.5 Curva de calibração da clorofila *a*

No contexto desta tese, a curva de calibração da clorofila *a* (Figura 12) foi meticulosamente desenvolvida. Essa curva foi construída a partir de diversas concentrações variáveis do padrão de clorofila *a* (Sigma-Aldrich CAS: 479-61-8). A faixa de concentração abrangia valores entre 0,1 e 1 mg·mL⁻¹, sendo o padrão solubilizado em etanol e apresentando um tempo de retenção de 39,515 minutos. Foi obtido um R²=0,9959078. O limite de detecção LD foi de 0,000097 mg·mL⁻¹ e o limite de quantificação LQ foi de 0,000295 mg·mL⁻¹. O método para a determinação dos limites de detecção e quantificação foi baseado em Lefebvre, Destandau e Lesellier

(2021).

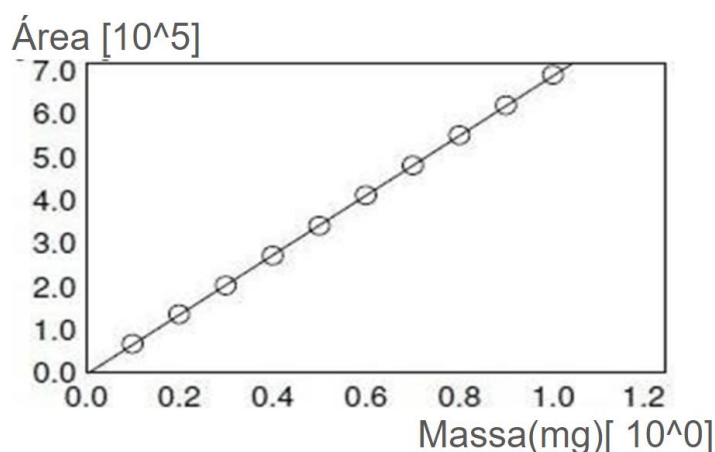
Figura 12 - Curva de calibração da clorofila *a*



Fonte: Edelenbos, Christensen e Grevsen (2001).

A curva de calibração para a clorofila *b* (Figura 13) também foi construída a partir de diferentes concentrações do padrão da clorofila *b* (Sigma-Aldrich CAS: 519-62-0), entre 0,1 mg·mL⁻¹ e 1 mg·mL⁻¹ solubilizado em etanol. O tempo de retenção foi de 36,767 minutos, com um $R^2 = 0,9959078$. O limite de detecção LD foi de 0,006182 mg·mL⁻¹ e o limite de quantificação LQ foi de 0,018732 mg·mL⁻¹. Os métodos para a determinação dos limites de detecção e quantificação foram baseados em Lefebvre, Destandau e Lesellier (2021).

Figura 13 - Curva de calibração da clorofila *b*



Fonte: Edelenbos, Christensen e Grevsen (2001).

4.2 SENSIBILIZAÇÃO DO TiO₂ COM CLOROFILA E FOTOCATÁLISE COM OS MODELOS DE POLUENTES

Os solventes utilizados foram diclorometano CH₂Cl₂ (Neon, PA) e etanol C₂H₆O (Neon, PA). Foi utilizado dióxido de titânio P25 da empresa Evonik e a clorofila extraída da *C.vulgaris* (ver seção 9.1). Para a realização do experimento foram utilizados um agitador magnético (IKA C-MAG HS7), um espectrômetro UV-Visível com varredura automática (Shimadzu UV-1800, 190-110 nm, resolução de 2 nm), um espectrômetro UV-Visível com varredura manual (Instrutherm UV-2000, 190-110 nm, resolução de 4 nm), um agitador tipo Vortex (Global Trade Technology XH-CU), uma sonda ultrassônica (ECO- SONICS), um agitador magnético (SPlabor SP-10206/A), pHmetro digital (AKSO), centrífuga (Kasvi) e vidrarias comuns, como frascos Erlenmeyer, béqueres, buretas, balão volumétrico 1000mL, vidros de relógio, tripé, frascos de fundo redondo, funis de vidro, tubo Falcon e pipetas descartáveis.

Para os testes de atividade fotocatalítica foram utilizados como modelos de contaminantes os corantes vermelho congô (Elastin) e rodamina B (Dextran); o herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) (Nortox) e o analgésico paracetamol (Neo Química), ambos comerciais.

4.2.1 Processo de sensibilização das nanopartículas de TiO₂

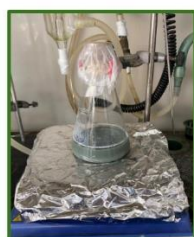
Na pesquisa foram utilizadas nanopartículas comerciais de dióxido de titânio P25 Aeroxide da empresa Evonik. Conforme informações disponibilizadas pelo fabricante, esse material exibe uma composição de fase cristalina composta aproximadamente de 80% de anatásio e 20% de rutilo. Suas partículas primárias (cristalitos) apresentam um tamanho médio de 21 nm, com uma área superficial que varia entre 35 e 65 m²/g (Ohtani *et al.*, 2010; Evonik, 2020). A obtenção do P25 ocorre pelo processo AEROSIL[®], uma técnica patenteada pela empresa. Nesse processo, o TiCl₄ é vaporizado em uma chama contendo hidrogênio. A reação dos gases ocorre dentro da faixa de temperatura entre 1000 e 2400 °C, seguindo a reação indicada pela equação (11) (Ohtani *et al.*, 2010; Evonik, 2020):



Foi conduzida a sensibilização do TiO₂ com corante natural clorofila extraída da alga *C. vulgaris* (ver seção 9.1), sendo as nanopartículas (NPs) de P25 submersas em uma solução do corante previamente isolado. No processo de sensibilização das nanopartículas (NPs) com clorofila, a adsorção foi realizada em suspensão úmida utilizando diclorometano PA (CH₂Cl₂), empregado em diferentes concentrações de clorofila.

A proporção de nanopartículas adicionadas foi de 1,0 g de P25 por 100 mL de diclorometano contendo 66 mg de corante (clorofila) para cada experimento. As suspensões contendo clorofila e as NPs foram submetidas à agitação magnética, em temperatura ambiente, por três dias, para promover uma adsorção mais eficaz do corante nas NPs. Posteriormente, múltiplas lavagens com diclorometano PA foram realizadas repetidamente para assegurar a adsorção completa na superfície das NPs e para eliminar os corantes não adsorvidos. Em seguida, o material foi submetido ao processo de desaglomeração das NPs em sonda ultrassônica por 3 min para melhor dispersão das NPs sensibilizadas. Na sequência, foi feita a secagem em estufa a 60 °C durante 24 h e depois foi feita outra desaglomeração adicional utilizando almofariz de ágata, conforme ilustrado na figura 14, conforme descrito por Vallejo, Dias-Uribi e Cantilho (2015).

Figura 14 - Sensibilização da NPs de P25 com clorofila



1g P25 com 66 mg de clorofila em agitação 72h



10min na centrífuga



Nano precipitado



Desprender as nanos para nova lavagem



Desaglomerar as nanos



evaporar o solvente



Depois de 4 lavagem

Fonte: Da autora (2023).

4.2.2 Rendimento de sensibilização

Durante o processo de sensibilização, foi observado que uma parte das nanopartículas foi lançada para fora do balão, resultando em um desperdício do produto sensibilizado. Para calcular o rendimento da sensibilização levou-se em consideração apenas os produtos obtidos após os processos de lavagem e secagem. Portanto, o rendimento real foi, na verdade, maior do que apresentado, uma vez que houve falta de controle durante o processo de sensibilização. Conseqüentemente, o rendimento final da produção de nano sensibilizada com clorofila foi de 77%, considerando apenas o produto lavado e seco.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS NPs SENSIBILIZADAS

Os produtos obtidos pelo processo de síntese, bem como após o processo de sensibilização, foram caracterizados por análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com sonda EDS (MEV/EDS) e teste de atividade fotocatalítica.

4.3.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG)

O desempenho térmico das amostras coletadas foi avaliado pelas técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial (DSC/TG). As análises foram conduzidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até uma temperatura máxima de 1000 °C, utilizando uma atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min. Foi utilizado um analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449. Essas análises foram conduzidas no Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA), localizado no Iparque (UNESC).

4.3.2 Espectrometria Roman do P25 e P25 sensibilizado com clorofila

Para investigar a composição molecular das amostras, além da análise química, utilizou-se a espectroscopia Roman. Esse método se fundamenta nas frequências vibracionais específicas associadas aos níveis de energia de cada molécula. A análise das amostras em estado de pó foi conduzida por meio do deslocamento Roman, utilizando um espectrômetro Roman (Anton Paar Cora 5001) equipado com um laser de 532 nm, em um intervalo de leitura de 200-3500 cm⁻¹ e uma potência de laser de 50 W. O banco de dados S. T. Japan Roman foi empregado para a identificação das fases. Todas as análises foram realizadas no Laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), situado no Iparque.

4.3.3 Teste de atividade fotocatalítica

Os testes de atividade fotocatalítica foram realizados com base na norma ISO 10678:2010 modificada para o uso com pós. Esses testes se baseiam na fotodegradação de corantes orgânicos, defensivo agrícola e anti-inflamatório pelo processo de fotocatalise heterogênea, com o uso de semicondutores como fotocatalisadores. Os contaminantes rodamina B, vermelho congo, paracetamol e ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) foram utilizados como modelos de poluentes.

As soluções dos poluentes foram preparadas, utilizando 1000 ml de água deionizada, contendo 4 ppm de Rodamina B, vermelho congo e paracetamol. O contaminante 2,4 D foi adicionado em uma concentração de 0,03 mg/l, que está dentro do limite permitido no Brasil. Para a etapa de fotocatalise, foram realizadas triplicatas

de cada solução de contaminante, utilizando 50 ml cada e 5 ppm de nanopartícula (NP) sensibilizada com clorofila. Após obter a melhor degradação, as nanopartículas foram recuperadas, e um teste de *stress* foi conduzido.

O processo de recuperação das nanopartículas sensibilizadas para o teste de *stress* começou com a transferência da solução para tubos Falcon, seguida pela centrifugação por 10 minutos. Posteriormente, os sobrenadantes foram cuidadosamente retirados e as nanopartículas foram lavadas com água deionizada, repetindo essa etapa várias vezes até que o sobrenadante se tornasse incolor. Após essa purificação, as nanopartículas foram levadas à estufa por 24 horas antes de serem submetidas ao processo de fotocatalise em cinco repetições, utilizando as mesmas nanopartículas.

Como fonte de luz visível foram utilizadas lâmpadas de LED (Avant Slim 50 IP65) de 50 W de potência, com índice de produção de cor (ICR) superior a 70, e potência luminosa de 75 lm/C. Antes da exposição à radiação na faixa visível, as amostras foram mantidas no escuro por 120 min com o propósito de facilitar a adsorção dos contaminantes na superfície do semiconductor, evitando, assim, qualquer interferência nos resultados de eficiência na degradação. Isso garantiu que os resultados de eficiência de degradação fossem atribuídos exclusivamente ao processo de atividade fotocatalítica do P25 sensibilizado com clorofila.

Durante todo o ensaio de atividade fotocatalítica conforme a figura 15, compreendendo o período em que as amostras foram mantidas no escuro por 120 min e as análises realizadas sob radiação de luz visível por 180 min, as soluções de contaminantes foram continuamente agitadas em um agitador orbital por toda a análise. As amostras foram mantidas a uma temperatura ambiente, mas devido ao aquecimento das lâmpadas, a temperatura interna da câmara atingiu aproximadamente 40 °C.

Figura 15 - Atividade fotocatalítica dos corantes vermelho congo e rodamina B



Duas horas no Escuro

Fonte: Da autora (2023).



Três horas no visível

Esses ensaios foram realizados sob a exposição à radiação de luz visível, com lâmpada de LED comum que possuía um rendimento luminoso de 1300 lm/W, medido no interior da câmara de teste. As medições de pH foram realizadas utilizando um medidor digital de pH AKSO, e as soluções foram usadas conforme preparadas, sem a necessidade de ajustes adicionais de pH.

A cada 30 min, uma alíquota da amostra (3 mL) da solução de modelo de poluente + as NPs de P25 sensibilizadas era retirada e centrifugada (Kasvi) a uma rotação de 4000 rpm para análise no espectrômetro UV. As análises de absorvância foram conduzidas em dois espectrofotômetros, o UV1800 (Shimadzu) e o UV2000 (Instrutherm). As medidas foram tomadas nos comprimentos de onda correspondentes à absorção máxima dos corantes, sendo 510 nm para o vermelho congo, 554 nm para rodamina B, 283 nm para o herbicida 2,4-D e 242 nm para o analgésico paracetamol.

Em todos os ensaios de fotocatalise, foi avaliada a fotólise direta dos contaminantes, ou seja, a degradação dos contaminantes na ausência do fotocatalisador, mas apenas sobre influência da radiação visível. Essas análises de atividade fotocatalítica foram conduzidas no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), localizado no Iparque, da UNESC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXTRAÇÃO DA CLOROFILA

A eficiência da clorofila a partir da alga *C. vulgaris* envolveu uma abordagem sistemática de avaliação de solventes, com o objetivo de identificar a melhor estratégia para extrair os extratos brutos. Dentre os solventes testados, como a acetona, o etanol, o metanol, sendo que o diclorometano foi a escolha mais eficaz, pois exibe um rendimento de 40% no extrato bruto (Cha *et al.*, 2008). A influência dos tempos de agitação magnética em temperatura ambiente para a obtenção do extrato bruto foi explorada, utilizando-se 5 g da alga *C. vulgaris* e 250 mL de diclorometano. Os testes, controlados em intervalos de 24, 48, 72 e 168 h destacaram que o período de tolerância de até 96 h, à temperatura ambiente, proporcionou um desempenho ótimo, uma vez que acima de 96 h não houve aumento do rendimento (Chemat; Vian; Cravotto, 2012).

Essa observação sugere a existência de uma eficácia máxima para a sobrevivência da clorofila no extrato bruto. Ao realizar purificações subsequentes com 1 g de extrato bruto, a média por extração foi de 250 mg de clorofila *a* e *b* e seus derivados. Isso evidenciou a robustez e a consistência do método empregado. Esse resultado aumenta a viabilidade e a confiabilidade da abordagem utilizada para a extração e a purificação da clorofila a partir da *C. vulgaris*, apontando para aplicações potenciais em estudos posteriores e aplicações práticas relacionadas à clorofila (Rahmawati *et al.*, 2022).

5.1.1 Identificação e quantificação por HPLC

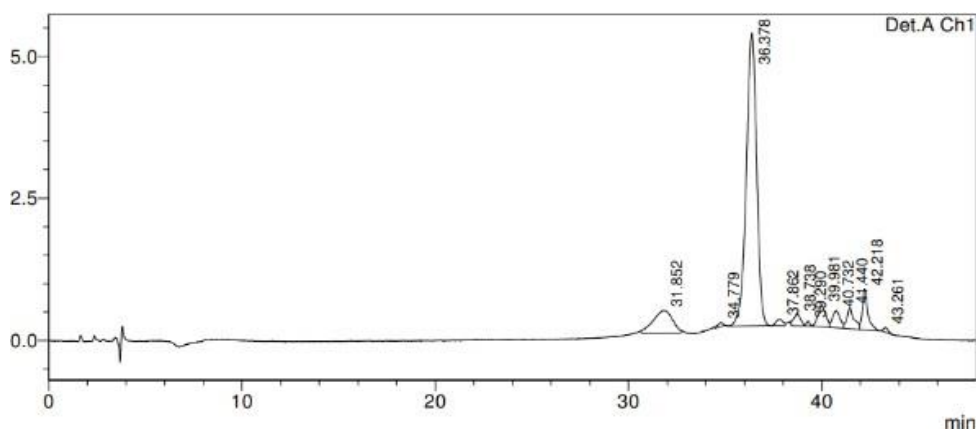
A clorofila *a* comprovou um tempo de retenção no HPLC de 39,867 min, exibindo um pico no comprimento de onda de 440 nm e uma concentração medida de 0,741 mg/mL conforme a figura 16 (Das; Guyer; Hörtensteiner, 2018).

Enquanto isso, a clorofila *b* apresentou um tempo de retenção de 36,378 min, com um pico também no comprimento de onda 440 nm, acompanhado de uma

concentração medida de 0,282 mg/mL. Isso revela uma proporção de clorofila *a* 62% maior que a de clorofila *b* (Lefebvre; Destandau; Lesellier, 2021).

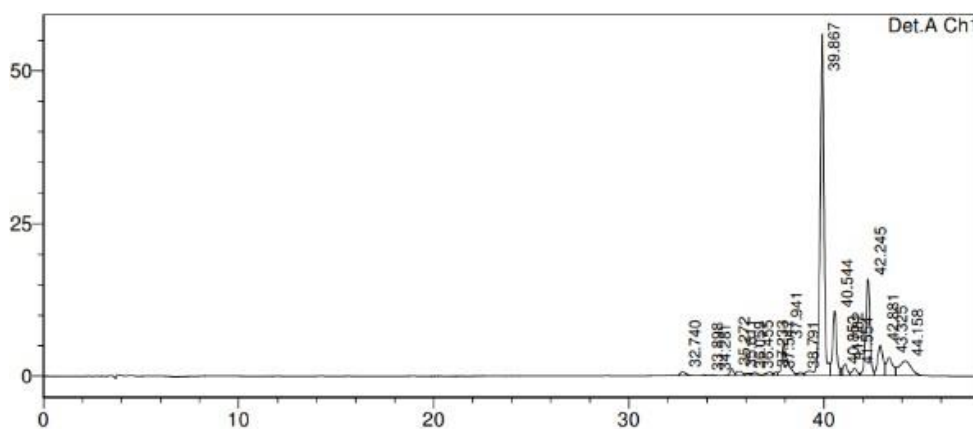
Os picos suplementares identificados no cromatograma são consequência da existência de derivados da clorofila *a*, como evidenciado na figura 17. No que se refere ao extrato não purificado da alga *C. vulgaris*, a quantidade de clorofila *a* é significativamente maior do que a quantidade de clorofila *b*. Conforme ilustrado na Figura 18, o extrato bruto revela uma porção de 3:1 entre as concentrações de clorofila *a* e clorofila *b*. A proporção observada decorre da suscetibilidade intrínseca da clorofila à deterioração (Lefebvre; Destandau; Lesellier, 2021).

Figura 16 - Cromatogramas de clorofila *a*



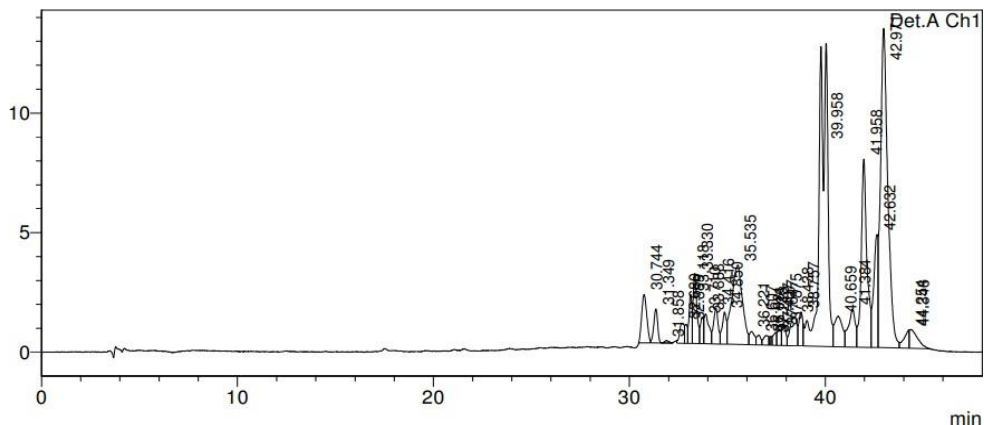
Fonte: Elaboração própria baseada em Edelenbos, Christensen e Grevsen (2001).

Figura 17 - Cromatogramas de clorofila *b*



Fonte: Elaboração própria baseada em Edelenbos, Christensen e Grevsen (2001).

Figura 18 - Extrato bruto



Fonte: Elaboração própria baseada em Edelenbos, Christensen e Grevsen (2001).

5.2 SENSIBILIZAÇÃO DO TiO_2 COM CLOROFILA E FOTOCATÁLISE COM OS POLUENTES

Neste estudo, a eficiência de degradação se refere à análise da variação da absorbância, no espectro UV-visível, no comprimento de onda de máxima absorbância para cada molécula de modelo de poluente utilizado, ou seja, os corantes vermelho congô e rodamina B, o fármaco paracetamol e o defensivo agrícola 2,4-D. Nos gráficos são mostrados os resultados dos testes de atividade fotocatalítica, representados pelas curvas C/C_0 em função do tempo. E nas tabelas são apresentados os valores de eficiência de degradação obtidos nos testes de atividade fotocatalítica para os modelos de poluentes.

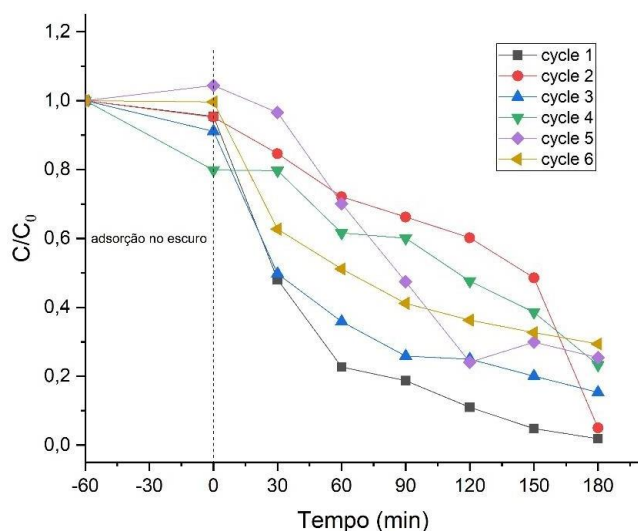
Os resultados apresentados nesta pesquisa estão associados à máxima degradação de cada contaminante causada pelo catalisador P25 sensibilizado com a molécula de clorofila e à capacidade de recuperação do semicondutor, após submeter cada contaminante a cinco *ciclos* de fotocatalise (teste de *stress*), com o propósito de avaliar a eficácia das nanopartículas sensibilizadas. Esta abordagem experimental se concentra na determinação da eficiência do processo de degradação fotocatalítica, aferindo a resistência do semicondutor ao longo de múltiplas repetições do procedimento, ou seja, sua reciclagem, conhecida como teste de *stress*.

5.2.1 Degradação do corante vermelho congo

A degradação do corante vermelho congo, medida como descoloração nos testes de espectrometria ao UV-visível para a máxima absorvância, é mostrada na figura 19 considerando os cinco *ciclos* de reciclagem (*stress*). Dado o resultado mais eficaz na degradação, iniciou-se o processo de recuperação das nanopartículas sensibilizadas para a realização do teste de *stress*. A solução foi transferida para tubos Falcon e submetida à centrifugação por 10 minutos. Em seguida, os sobrenadantes foram removidos, e as nanopartículas foram lavadas com água deionizada, repetindo esse procedimento várias vezes até que o sobrenadante alcançasse uma coloração incolor.

Após todas as etapas, as nanopartículas foram levadas à estufa por 24 horas e submetidas ao processo de fotocatalise, utilizando as mesmas nanopartículas, por cinco repetições. A eficiência de degradação, considerando o percentual de descoloração, ou seja, a redução na absorvância máxima do corante após a fotocatalise, é mostrada na tabela 2 para os cinco *ciclos* de reciclagem. O teste foi conduzido por 180 min, após 60 min no escuro. O teste no escuro é utilizado para verificar o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante sobre a superfície das nanopartículas sensibilizadas sem irradiar a amostra, para separar o efeito de adsorção da fotocatalise.

Figura 19 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente vermelho congo



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 2: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente vermelho congo

Degradação do contaminante vermelho congo	% de degradação
Ciclo 1	98,2%
Ciclo 2	95,0%
Ciclo 3	84,7%
Ciclo 4	76,7%
Ciclo 5	74,2%
Ciclo 6	69,8%

Fonte: Da autora (2023).

O resultado mais significativo foi a distribuição na degradação do corante vermelho congo, particularmente *ciclo 1*, que se destacou ao alcançar uma degradação de 90% em apenas 60 min, culminando em uma notável eficiência de degradação de 98.16% ao final de 180min. No entanto, é importante notar que ao submeter essa amostra a um *stress* de cinco repetições de fotocatalise ocorreu uma perda de eficiência de degradação de 28,38%, que foi registrada.

Durante o período de duas horas no escuro, na presença do contaminante vermelho congo, observou-se uma variação na absorbância. O *ciclo 5* apresentou um aumento discreto no valor da absorbância, sendo a maior entre todas as amostras, aproximadamente 0,98%, enquanto o *ciclo 4* registrou uma diminuição mais acentuada de cerca de 20%, a mais significativa. No entanto, ao final do período de 180 minutos no visível, ambas as amostras atingiram valores de absorbância no espectro visível de 74,2% e 76,7%, respectivamente, resultando em uma diferença de absorção de 2,5%. Isso demonstra a ideia de que a variação mínima e máxima da degradação no escuro não afeta a absorção do contaminante. Esta variação mostra a estabilidade e robustez da fotocatalise em condições de uso repetitivo, sendo uma consideração crítica a ser explorada para a aplicação das NPs sensibilizadas.

De acordo com o estudo liderado por Ljubas, Smoljanic e Juretic (2015), a maior eficácia na degradação do vermelho congo é alcançada ao utilizar nanopartículas de TiO₂ ativadas pela radiação UV. Eles empregaram duas fontes de radiação UV-A: natural, contendo 3-5% de UV-A, e outra artificial, simulando a luz solar por meio de uma lâmpada. A concentração ótima de TiO₂ foi determinada como 500 mg/L, resultando em uma descoloração eficaz do corante em 90% dentro de um

intervalo de 30 a 60 minutos. Em nossa pesquisa, a quantidade de TiO_2 utilizada foi de 5 mg/L em comparação com o estudo conduzido por Ljubas, Smoljanic e Juretic (2015), o que resultou em uma degradação de 90% ao final de 60 minutos.

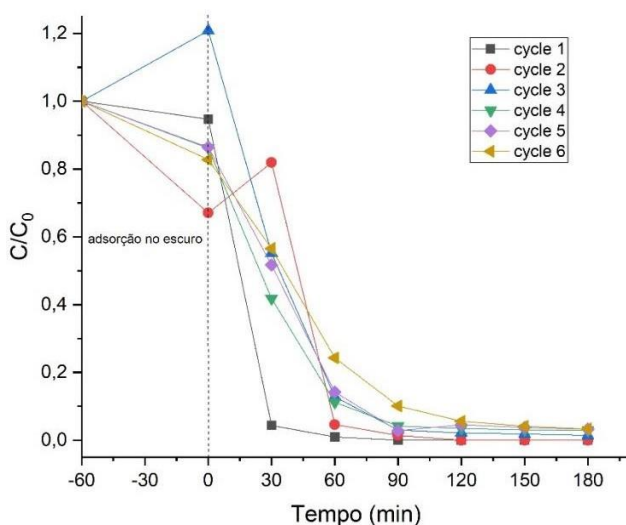
De acordo com Liu *et al.* (2022), a dopagem amplia o espectro de resposta à luz do TiO_2 , melhorando a eficácia da catálise do corante vermelho congo quando exposto à radiação UV. A dopagem resulta na formação de uma nova banda de valência, promovendo a transferência mais eficiente dos elétrons gerados pela luz para a banda de condução. Esse processo aprimora consideravelmente a eficiência fotocatalítica do material. Deve-se enfatizar que ambas as pesquisas utilizaram o TiO_2 modificado sob luz UV.

Nesta pesquisa, sob luz visível, foi obtida uma degradação ainda maior, chegando a 98%, utilizando o TiO_2 sensibilizado com clorofila.

5.2.2 Degradação do corante rodamina B

A degradação do corante rodamina B, também medida como descoloração nos testes de espectrometria ao UV-visível para a máxima absorbância, é mostrada na figura 20 considerando os cinco *ciclos* de reciclagem (*stress*). A eficiência de degradação, considerando o percentual de descoloração, é mostrada na tabela 3 para os cinco *ciclos* de reciclagem.

Figura 20 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente rodamina B



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 3: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente rodamina B

Degradação do contaminante rodamina B	% de degradação
<i>Ciclo 1</i>	100,0 %
<i>Ciclo 2</i>	100,0%
<i>Ciclo 3</i>	98,6%
<i>Ciclo 4</i>	97,1%
<i>Ciclo 5</i>	96,7%
<i>Ciclo 6</i>	96,7%

Fonte: Da autora (2023).

O processo de fotocatalise para a degradação do corante rodamina B resultou em uma degradação completa do corante, atingindo 100% em 90 e 120 min, respectivamente, para os *ciclos* 1 e 2. Isso indica a capacidade do semicondutor sensibilizado com clorofila em degradar essa molécula em um tempo relativamente curto. Além disso, a perda de eficiência de degradação de apenas 3,31% ao submeter a amostra a cinco repetições de fotocatalise é um resultado interessante, demonstrando a resistência do semicondutor sensibilizado em condições de uso repetitivo com relação a este contaminante.

Ao longo de duas horas no escuro, na presença do contaminante rodamina B e do catalisador P25 sensibilizado com clorofila, observou-se uma variação no valor da absorbância. O *ciclo* 3 mostrou um aumento do valor inicial de absorbância de aproximadamente 15%, enquanto o *ciclo* 2 apresentou uma diminuição de 33%. Importante ressaltar que ambas as amostras exibiram grandes variações de absorbância, porém sem afetar a eficiência de descoloração, pois ao final do experimento o *ciclo* 3 e o *ciclo* 2 tiveram uma degradação significativa, respectivamente 98,6% e 100% de redução da absorbância.

Segundo Natarajan e seus colaboradores (2013), a dopagem do TiO₂ com bismuto demonstrou ser altamente eficaz na obtenção da máxima degradação da rodamina B, alcançando 100%. Em contraste, o TiO₂ não dopado teve uma degradação de 70%, o que destaca a influência crucial da dopagem na eficácia do processo de degradação fotocatalítica desse contaminante. A pesquisa citada corroborou os resultados desta pesquisa, onde foi obtida uma degradação completa de 100% da

rodamina B com o uso do TiO_2 sensibilizado com clorofila, reforçando a importância da escolha do material e da sensibilização na eficiência da fotocatalise.

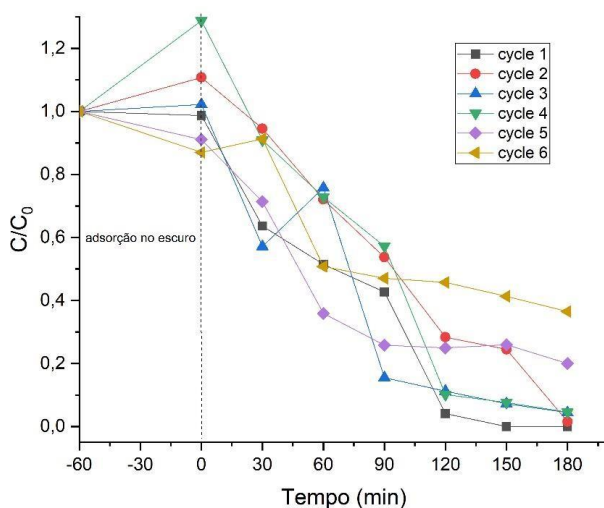
Conforme Alwan, Salem e Alshamsi (2022), a aplicação exclusiva da fotólise utilizando radiação UV no TiO_2 não sensibilizado resultou em uma taxa de degradação da rodamina B de aproximadamente 20%. Esses resultados indicam a eficácia da fotocatalise heterogênea, que combina a luz UV com o TiO_2 , como uma abordagem promissora para a degradação desse composto.

Ao comparar esses resultados com os obtidos para os corantes vermelho congo e rodamina B, fica evidente que a rodamina B é mais suscetível à degradação por fotocatalise. Essa descoberta é significativa, pois a seleção do contaminante a ser tratado desempenha um papel crucial na eficácia geral do processo. Destaca-se que, em termos de degradação e estabilidade sob *stress*, a rodamina B foi superior entre os contaminantes selecionados, mostrando uma notável estabilidade do semicondutor sensibilizado.

5.2.3 Degradação do fármaco paracetamol

A degradação do fármaco paracetamol é mostrada na figura 21 considerando os cinco *ciclos* de reciclagem. A eficiência de degradação, considerando o percentual de variação de absorbância máxima, é mostrada na tabela 4 para os cinco *ciclos* de reciclagem.

Figura 21 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente paracetamol



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 4: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente paracetamol

Degradação do contaminante paracetamol	% de degradação
<i>Ciclo 1</i>	100,0 %
<i>Ciclo 2</i>	98,4 %
<i>Ciclo 3</i>	95,6%
<i>Ciclo 4</i>	95,4%
<i>Ciclo 5</i>	80,0%
<i>Ciclo 6</i>	63,2%

Fonte: Da autora (2023).

A observação da degradação do fármaco paracetamol por meio do processo de fotocatalise é particularmente interessante, uma vez que a curva 1 alcançou uma eficiência de degradação de 100% em 150 min. Isso indica a eficácia da fotocatalise na degradação desse contaminante específico. No entanto, é importante notar que ao submeter essa amostra a múltiplos *ciclos* de fotocatalise, observou-se uma tendência de degradação menos acentuada no último teste de stress, com uma perda de eficiência de 36,8% com relação ao *ciclo 1*.

Essa variação na eficiência de degradação ao longo dos testes de *stress* levanta questões críticas sobre a estabilidade do semicondutor sensibilizado em condições de uso repetido. É essencial investigar as causas dessa queda de eficiência, que podem estar relacionadas a fatores como o acúmulo de produtos intermediários de degradação ou a deterioração do próprio semicondutor.

Durante um período de duas horas no escuro, na presença do contaminante paracetamol, foram observadas variações na absorbância. A quarta repetição do *ciclo* apresentou um aumento de aproximadamente 30% no valor da absorbância, enquanto a sexta repetição registrou uma diminuição de 1,4% na sua absorbância. Ao término da análise, as absorções foram, respectivamente, de 95,4% e 63,2% em 180 minutos sob luz visível. A constatação de que o *ciclo 6*, com sua baixa diminuição de 1,4%, não teve uma eficiente absorção do contaminante evidencia a deterioração da eficácia do semicondutor em degradar essa substância poluente durante seu último *ciclo* de reutilização.

De acordo com a pesquisa de Jayasree e Remya (2020), a degradação do paracetamol foi eficaz por meio de tratamento fotocatalítico, empregando TiO₂ suportado em aluminossilicato (ATiO₂) recuperado de resíduos de painel de LED.

Eles alcançaram uma eficiência de degradação de 99% nas condições ideais, que envolviam uma concentração inicial de paracetamol de 2,74 mg/L, uma dosagem de ATiO_2 de 2,71 g/L e um pH de 9,5. De acordo com Peñas-Garzón *et al.* (2019), o TiO_2 puro tem um desempenho fotocatalítico superior na degradação do paracetamol, alcançando a degradação completa em duas horas, em comparação com as heteroestruturas TiO_2/xC (onde x é Fe, Zn, P e K) sintetizadas. Isso resulta da maior facilidade de acesso ao próprio TiO_2 . Em relação ao desempenho fotocatalítico das heteroestruturas produzidas, o composto $\text{TiO}_2/\text{Fe-C}$ se destaca como o mais ativo, permitindo a conversão completa do paracetamol após seis horas de reação, possivelmente devido ao menor '*band gap*' dessa forma de fotocatalisador.

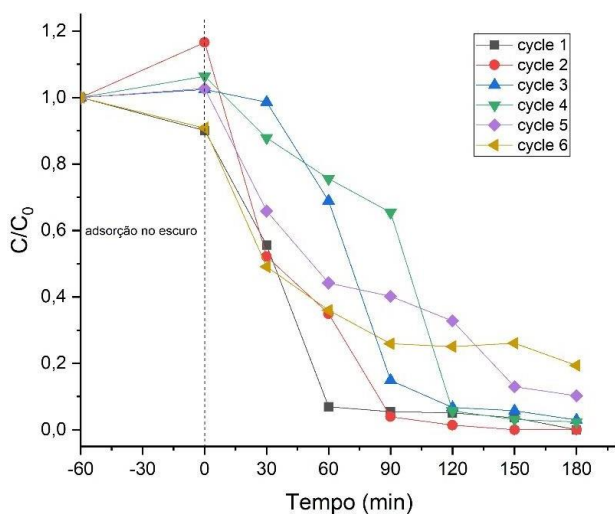
Nesta pesquisa, foi obtida uma degradação completa de 100% com um pH ácido de 4,7, em um período de 150 min sob luz visível. Isso ressalta a relevância das diferentes condições experimentais na eficácia da fotocatalise na degradação do paracetamol.

Esta discussão destaca a complexidade das interações entre o semicondutor e o contaminante em um processo de fotocatalise, enfatizando a importância de uma compreensão aprofundada dessas dinâmicas para o desenvolvimento de aplicações práticas e eficazes em condições reais de uso.

5.2.4 Degradação do defensivo agrícola 2,4D

A degradação do defensivo 2,4D é mostrada na figura 22 considerando os cinco *ciclos* de reciclagem. A eficiência de degradação, em relação ao percentual de variação de absorbância máxima, é mostrada na tabela 5 para os cinco *ciclos* de reciclagem.

Figura 22 - Degradação sob luz visível do modelo de poluente 2,4D



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 5: Eficiência de degradação sob luz visível do modelo de poluente 2,4D

Degradação do contaminante 2,4 D	% de degradação
<i>Ciclo 1</i>	100,0%
<i>Ciclo 2</i>	100,0%
<i>Ciclo 3</i>	97,7%
<i>Ciclo 4</i>	97,4%
<i>Ciclo 5</i>	89,7%

Fonte: Da autora (2023).

Os resultados da fotocatalise para o defensivo agrícola 2,4D mostram uma eficiência de degradação de 100% do contaminante tanto para o *ciclo 1* quanto para o *ciclo 2*, embora com variações no tempo necessário para atingir esse resultado. O *ciclo 1* resultou em 100% de degradação em 150 min, enquanto para o *ciclo 2* foram necessários 180 min.

No decorrer de duas horas no escuro, na presença do contaminante 2,4D, houve uma variação significativa na absorbância. O *ciclo 2* mostrou um aumento de 19% em relação à absorbância inicial. Em contrapartida, o *ciclo 1* apresentou uma diminuição de 12% em sua absorbância durante o mesmo período. Ao final do teste de três horas sob luz visível, ambos os *ciclos* alcançaram uma degradação do

poluente de 100%. No entanto, é importante destacar que o *ciclo 2* atingiu esse valor em 150 min, enquanto para o *ciclo 1* foi de 180 min.

Segundo Akpan e Hameed (2011), um fotocatalisador compósito eficaz contendo Ca, Ce, W e TiO₂ mostrou um desempenho notável em comparação com os outros fotocatalisadores avaliados no estudo em relação à degradação fotocatalítica do 2,4-D sob irradiação UV. Em contraste com o TiO₂ não dopado, que exigiu 240 min (4 horas) para alcançar uma degradação completa, o fotocatalisador compósito atingiu esse resultado em apenas 90 min. Nesta pesquisa, ao utilizar um semicondutor sensibilizado com clorofila, foi obtida a mesma degradação em 150 min sob luz visível, e não luz UV.

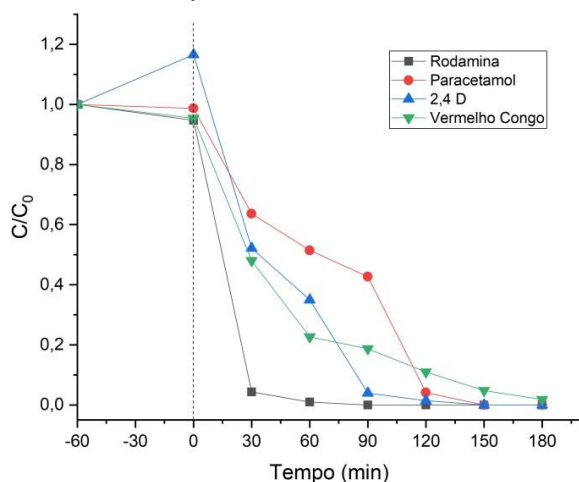
Esse resultado mostra a eficácia da fotocatalise na degradação do 2,4D, o que é crucial para a remoção de contaminantes agrícolas nocivos do meio ambiente. Entretanto, a perda de eficiência de 19% após o teste de *stress* é relevante e mostra que há fatores que podem afetar a estabilidade do semicondutor sensibilizado ao longo do tempo. Esses fatores podem incluir a acumulação de subprodutos de degradação, deterioração do semicondutor ou outros efeitos adversos que afetam a eficácia da fotocatalise. Essa perda de eficiência é uma consideração importante, pois pode impactar a viabilidade do processo em aplicações práticas e contínuas.

Para futuras pesquisas, é fundamental investigar mais a fundo as causas dessa perda de eficiência após o *stress* e desenvolver estratégias de manutenção ou otimização do semicondutor para manter a eficácia da fotocatalise ao longo do tempo. Compreender essas dinâmicas é essencial para aplicar a fotocatalise de forma eficaz na remoção de contaminantes agrícolas do meio ambiente e minimizar potenciais impactos adversos à saúde e ao ecossistema.

5.2.5 Degradação comparativa dos modelos de poluentes

A degradação comparada dos modelos de poluentes utilizando o catalisador P25 sensibilizado com clorofila extraída da *C. vulgaris* é mostrada na figura 23 para a amostra mais eficiente em cada teste.

Figura 23 - Degradação sob luz visível dos modelos de poluente vermelho congo, rodamina B, paracetamol e 2,4D



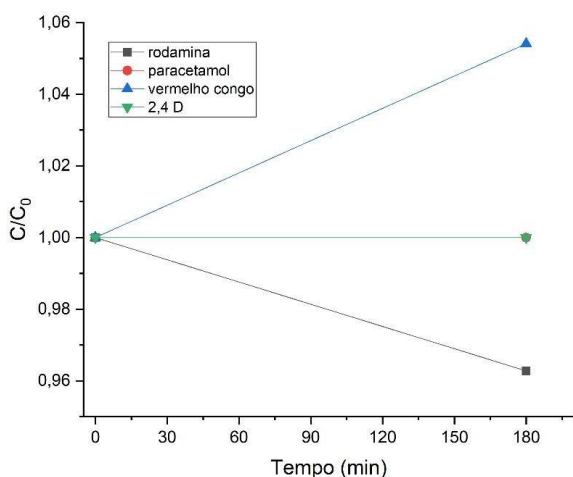
Fonte: Da autora (2023).

Os resultados desta pesquisa demonstram a eficácia da fotocatalise na redução dos contaminantes, com ênfase na rodamina B e no 2,4D como os mais suscetíveis à degradação completa em um intervalo de tempo relativamente curto. A rodamina B foi completamente degradada em 90 minutos para o *ciclo* 1 e em 120 minutos para o *ciclo* 2, enquanto o 2,4-D atingiu 150 minutos e 180 minutos, respectivamente, porém os seis *ciclos* com mais estabilidade foram com a Rodamina B. A análise indica que o catalisador P25 sensibilizado com clorofila apresentou maior eficiência na degradação da rodamina B, com uma perda de eficiência de apenas 3% durante o teste de *stress*, em comparação com o 2,4D, que registrou uma perda de eficiência de 19%. Esses achados sugerem que a clorofila, como sensibilizador, desempenha um papel crucial na otimização da degradação de poluentes específicos. No caso do paracetamol, observou-se uma absorção total em 150 minutos.

Foram conduzidos testes de degradação dos contaminantes sem a presença do semicondutor sensibilizado, como mostra a figura 24, em um período de três horas no espectro visível. Este teste é denominado de fotólise, e objetiva mostrar se o modelo de poluente é suscetível à degradação somente sob a irradiação de luz visível. As medições de absorvância foram realizadas tanto no início quanto no final do processo. Durante a análise, observou-se que o paracetamol e o 2,4D não apresentaram alterações na absorvância. No entanto, para a rodamina B houve uma diminuição de 4% na absorvância, enquanto o vermelho congo aumentou a absorvância em 5%. Deve-se observar que essas pequenas variações não afetam a

eficácia do semicondutor sensibilizado no processo de fotocatalise, mas justificam as pequenas oscilações de leitura de absorbância no início de cada teste.

Figura 24 - Fotólise sob luz visível por 3h dos modelos de poluente vermelho congo, rodamina B, paracetamol e 2,4-D sem o semicondutor



Fonte: Da autora (2023).

De acordo com a pesquisa de Golshan *et al.* (2018), o ferroespínélio magnético $\text{TiO}_2@Cu\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtido pelo método de coprecipitação foi empregado como catalisador heterogêneo na ativação de peroximonossulfato (PMS). O $\text{TiO}_2@Cu\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostrou uma grande atividade catalítica na decomposição de PMS e degradação do herbicida 2,4D, alcançando uma eficiência de 97% no visível. Essa eficiência foi obtida em um período de 60 min, utilizando 0,3 mM de peroximonossulfato e 0,1 g/L de $\text{TiO}_2@Cu\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nesta pesquisa, foi obtida uma eficiência de degradação de 100% em 120 min, sob luz visível, com um pH relativamente mais ácido de 5,25, o pH mais alto observado no trabalho (ver tabela 6). Essa comparação destaca a influência das diferentes condições experimentais na eficácia da fotocatalise na degradação do 2,4D.

Os resultados mostram a alta eficiência na degradação de todos os poluentes testados utilizando o catalisador comercial P25 sensibilizado com clorofila. Essa abordagem se apresenta como uma opção prática e eficaz para degradar contaminantes ambientais agressivos, contribuindo assim para a melhoria da qualidade de vida da população.

Contudo, é importante destacar que existem desafios que precisam ser abordados para a aplicação prática dessa tecnologia, como a otimização dos

processos, a compreensão mais aprofundada dos mecanismos subjacentes e a avaliação de potenciais impactos a longo prazo. A pesquisa oferece uma base sólida para o desenvolvimento de soluções eficazes de tratamento de poluentes, logo a continuidade da investigação é crucial para garantir que essa prática seja segura, sustentável e eficaz em condições reais de utilização do catalisador sensibilizado.

Tabela 6: Medidas de pH para os modelos de poluente utilizados

Poluentes	pH
Vermelho congo	4,8
Rodamina B	4,5
Paracetamol	4,7
2,4D	5,3

Fonte: Da autora (2023).

O controle do pH em experimentos de fotocatalise é importante, uma vez que pode afetar significativamente a eficácia do processo de degradação. Neste estudo, o pH utilizado na pesquisa dos contaminantes variou entre 4,7 e 5,3. Esses valores de pH, tanto antes como após a fotocatalise, apresentaram pequenas variações, que foram consideradas desprezíveis. Essa estabilidade do pH é fundamental, pois garante que as condições experimentais se mantenham constantes ao longo do processo de degradação.

Os dois melhores resultados de degradação foram obtidos com o fotocatalisador sensibilizado com clorofila sob pH variável, sendo que a rodamina B degrada em um pH menor e o 2,4D em um pH maior. Isso sugere que o semicondutor P25 sensibilizado com clorofila é capaz de manter sua eficiência de degradação em uma faixa de pH relativamente ampla. Essa versatilidade é uma característica valiosa para a aplicação prática da fotocatalise, uma vez que a variação de pH pode ser comum em sistemas ambientais reais.

Além disso, a constatação de que a pequena variação de pH não afetou negativamente os resultados reforça a robustez da tecnologia fotocatalítica com o fotocatalisador sensibilizado com clorofila. No entanto, é importante destacar que o pH ideal pode variar dependendo dos contaminantes específicos e das condições experimentais. Portanto, a determinação cuidadosa do pH adequado para diferentes situações é essencial para otimizar a eficácia da fotocatalise na degradação de poluentes. Esses resultados contribuem para o entendimento dos fatores que

influenciam a fotocatalise e oferecem informações valiosas para futuras aplicações e pesquisas no campo da remoção de poluentes do meio ambiente.

5.3 CINÉTICA DE REAÇÃO

A cinética da taxa de degradação fotocatalítica dos corantes foi determinada usando o modelo de cinética de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, equação 12:

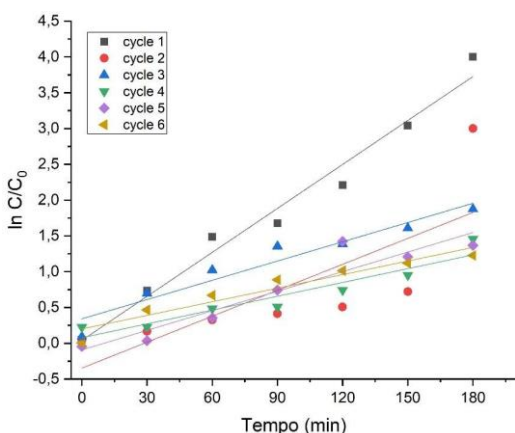
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t \quad (12)$$

É importante destacar que as amostras apresentadas nos resultados da cinética de reação são relativas à absorção máxima de cada contaminante e à capacidade de regeneração do semicondutor, que foram submetidos a cinco *ciclos* de fotocatalise para avaliar a eficácia da velocidade de degradação no ciclos de recuperação das nanopartículas.

A constante da taxa de pseudo-primeira ordem, k_{app} (min^{-1}), foi calculada a partir da inclinação de $\ln(C/C_0)$ *versus* o tempo de irradiação t . As Figuras 25 e 26 mostram os gráficos $\ln(C/C_0)$ *versus* tempo de irradiação para a cinética de degradação dos corantes vermelho congo e rodamina b.

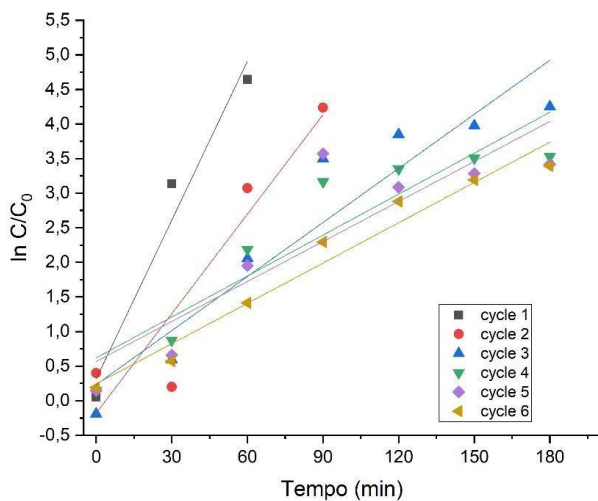
As Tabelas 7 e 8 mostram as constantes de velocidade (k_{app}) e coeficientes de determinação (R^2) para os mesmos corantes.

Figura 25 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ *versus* tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante vermelho congo



Fonte: Da autora (2023).

Figura 26 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do corante rodamina b



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 7: Constantes de velocidade de degradação (k_{app}) e coeficientes de determinação (R^2) para os testes fotocatalíticos com o corante vermelho congo

Amostra	k_{app} (min^{-1})	R^2
1	0,041	0,98
2	0,34	0,93
3	0,20	0,92
4	0,078	0,90
5	0,092	0,89
6	0,35	0,59
Média	0,18	

Fonte: Da autora (2023).

Tabela 8: Constantes de velocidade de degradação (k_{app}) e coeficientes de determinação (R^2) para os testes fotocatalíticos com o rodamina B

Amostra	k_{app} (min^{-1})	R^2
1	0,32	0,96
2	0,24	0,96
3	0,23	0,90
4	0,18	0,87
5	0,62	0,86
6	0,57	0,80
Média	0,36	

Fonte: Da autora (2023).

A taxa de degradação do vermelho congo apresentou variações marcantes entre os diferentes *ciclos* de teste. No *ciclo* 6 foi notada uma degradação mais acelerada, atingindo uma constante de velocidade de $0,35 \text{ min}^{-1}$ (Tabela 7). No entanto é importante observar que essa amostra exibiu um R^2 baixo ($= 0,59$), levantando questionamentos sobre a confiabilidade desse resultado. Por outro lado, o *ciclo* 1 revelou a menor velocidade de degradação, registrando $0,041 \text{ min}^{-1}$ com um excelente R^2 de $0,98$. Entretanto, apesar do alto R^2 , a baixa constante de velocidade mostra um desempenho menos eficiente. Esses dados apontam para uma relação direta entre a alta velocidade de degradação ($0,35 \text{ min}^{-1}$) e o baixo R^2 ($0,59$), indicando uma perda de eficiência no semicondutor devido ao *stress* aplicado durante a análise.

Por outro lado, outros *ciclos* exibiram coeficientes de determinação R^2 significativos e ótimas constantes de velocidade, especialmente os *ciclos* 2 e 3, com R^2 de $0,93$ e $0,92$, respectivamente, e uma constante de velocidade de $0,34$ e $0,20$, representando resultados excelentes. Vale destacar que essas amostras foram as primeiras a serem reutilizadas na fotocatalise, demonstrando um desempenho superior durante a reutilização. Após cinco *ciclos* de reciclagem, a constante de velocidade média do catalisador sensibilizado para a degradação do corante vermelho congo foi de $0,18 \text{ min}^{-1}$, classificando como a terceira melhor média de velocidade entre os contaminantes analisados.

Ao analisar as curvas de degradação e cinética do corante rodamina B, notou-se que os *ciclos* 1, 2 e 3 apresentaram a mais alta eficiência de degradação e maior cinética. Suas constantes de velocidade foram de $0,32$, $0,24$ e $0,23 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, com os *ciclos* 1 e 2 ambos exibindo um excelente R^2 de $0,96$, enquanto o *ciclo* 3 registrou $0,90$. Deve-se observar que o *ciclo* 2, sendo a primeira reutilização, mostrou uma perda de 25% na constante de velocidade em comparação com o *ciclo* 1. Para os demais *ciclos*, os coeficientes de determinação (R^2) foram significativos, variando entre $0,87$ e $0,80$ para os *ciclos* 4, 5 e 6, mas é crucial ressaltar que o *ciclo* 5 apresentou a mais alta velocidade de degradação, atingindo $0,62 \text{ min}^{-1}$, com um R^2 o quarto menor e uma constante de velocidade pós-*stress* de $0,86$.

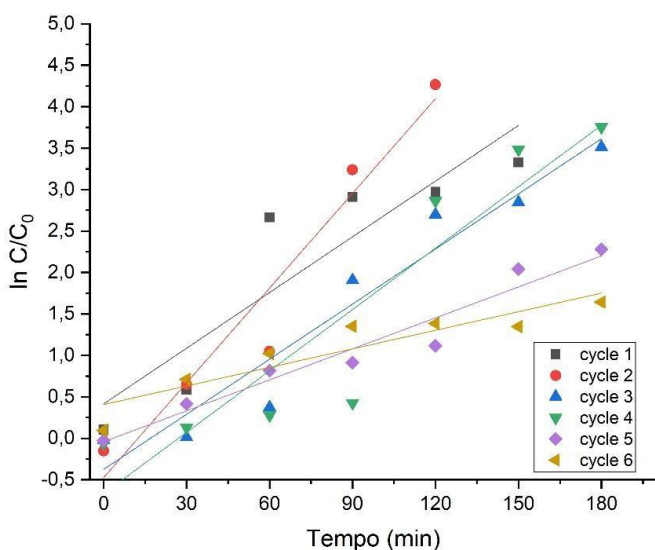
Esse resultado pode indicar certa instabilidade nessa medição. Após cinco *ciclos* de reciclagem, a constante de velocidade média do catalisador sensibilizado para a degradação do corante rodamina B foi de $0,36 \text{ min}^{-1}$, destacando-se como a segunda melhor média da constante de velocidade de degradação entre os *ciclos* analisados.

A análise da cinética de degradação para o contaminante 2,4D (Figura 27) mostra resultados consistentes para todas as amostras, com coeficientes de determinação (R^2) indicando um bom ajuste para o modelo de pseudo-primeira ordem para a velocidade de degradação do poluente considerando o *stress* do catalisador sensibilizado (Tabela 9).

No entanto, ao analisar a relação entre a confiabilidade dos resultados e a eficácia da degradação do 2,4-D, surgem algumas questões. Os *ciclos* 2 e 3 destacam-se com R^2 elevados, ambos registrando 0,94, e velocidades de 0,47 e 0,38, respectivamente, indicando um excelente ajuste do modelo estatístico de degradação aos dados dessas reutilizações, com uma alta velocidade. Em particular, o *ciclo* 1 apresenta o R^2 mais alto, alcançando 0,95, demonstrando uma excelente correspondência entre os resultados observados e previstos. No entanto, sua velocidade de degradação é relativamente baixa, registrando apenas $0,041 \text{ min}^{-1}$, o que gera uma certa instabilidade. A maior constante de velocidade é encontrada na amostra 4, no terceiro *ciclo* de utilização (*stress*) do catalisador sensibilizado, com uma taxa de $0,67 \text{ min}^{-1}$ e um R^2 de 0,86.

Após seis *ciclos* de reciclagem, a média da constante de velocidade do catalisador sensibilizado para a degradação do defensivo agrícola 2,4D é de $0,40 \text{ min}^{-1}$, representando a maior média entre os contaminantes. O R^2 teve uma variação mínima em todos os *ciclos*, indicando uma perda de cerca de 12%.

Figura 27 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do 2,4D



Fonte: Da autora (2023).

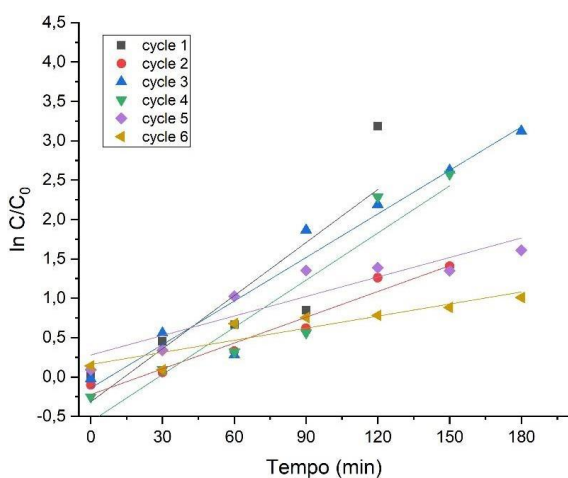
Tabela 9: Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o 2,4 D

Amostra	k_{app} (min^{-1})	(R^2)
1	0,041	0,95
2	0,47	0,94
3	0,38	0,94
4	0,67	0,86
5	0,41	0,85
6	0,41	0,83
Média	0,40	

Fonte: Da autora (2023).

Finalmente, a cinética de degradação para o fármaco paracetamol é mostrada na figura 28 e tabela 10.

Figura 28 - Gráficos lineares de pseudo-primeira ordem de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para a cinética de degradação do paracetamol



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 10: Constantes de velocidade de degradação e coeficientes de determinação para os testes fotocatalíticos com o paracetamol

Amostra	k_{app} (min^{-1})	R^2
1	0,02	0,93
2	0,02	0,92
3	0,008	0,85
4	0,005	0,85
5	0,02	0,75
6	0,008	0,74
Média	0,0135	

Fonte: Da autora (2023).

O fármaco paracetamol revelou um ótimo ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem nas amostras 1 e 2, registrando os mais altos R^2 entre todas as amostras, 0,93 e 0,92, respectivamente, com constantes de velocidade de reação de $0,02 \text{ min}^{-1}$ em ambos os casos. Isso sugere uma mínima perda na degradação do semiconductor durante o processo. Esses dois *ciclos* apresentaram as taxas de degradação mais eficientes do contaminante, contudo, entre os contaminantes, o paracetamol teve as menores constantes de velocidade.

Após seis *ciclos* de reciclagem, a constante de velocidade média do catalisador sensibilizado para a degradação do fármaco paracetamol foi a menor, registrando $0,0135 \text{ min}^{-1}$. Essa constante inferior indica uma degradação mais lenta do paracetamol em comparação com os outros contaminantes analisados.

Deve-se observar que as amostras do catalisador P25 sensibilizado com clorofila foram desaglomeradas manualmente em um pequeno almofariz de ágata. Se submetidas a métodos mais eficientes de desaglomeração, como ultrassom, moagem ou outras técnicas, provavelmente as nanopartículas (NPs) sensibilizadas com clorofila poderiam apresentar uma maior atividade fotocatalítica.

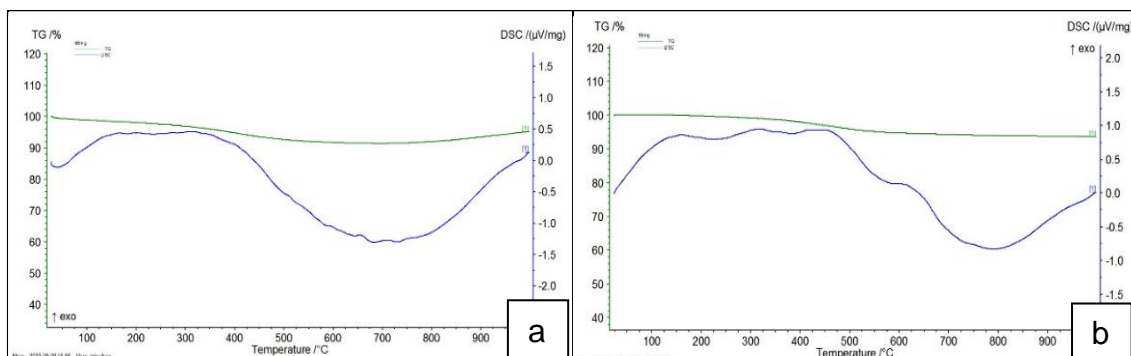
Como resultado, haveria um aumento no contato entre as NPs dos semicondutores sensibilizados com clorofila e a solução do poluente, criando mais locais ativos para o processo fotocatalítico. Isso, por sua vez, poderia conduzir a uma degradação mais eficaz dos contaminantes.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR P25 SENSIBILIZADO COM CLOFORILA

5.4.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria (DSC/TG)

Para a avaliação do comportamento térmico das amostras e a observação das reações e da perda de massa durante o aumento de temperatura, a análise de DSC/TG foi realizada, conforme mostrado na figura 29.

Figura 29 - DSC/TG das amostras (a) P25 (b) P25 sensibilizado com clorofila



Fonte: Da autora (2023).

Por meio da análise de termogravimetria, é possível observar que nas amostras sensibilizadas com clorofila ocorreu uma perda de massa inferior a 5% até atingir uma temperatura de 800°C. Essa perda da massa é atribuída à remoção da água adsorvida/absorvida no pós-sensibilizado. Ressalta-se que a sensibilização do P25 com clorofila foi de 66 mg de clorofila para 1 g de amostra de P25. Dessa forma, a análise de TG não mostra a presença da clorofila na amostra de P25. A amostra P25 também apresentou uma perda de massa menor que 5%, mas ela se estendeu até 700°C, mantendo-se constante.

Quanto à análise de DSC, o comportamento da amostra de P25 sensibilizada com clorofila é bastante semelhante à amostra de P25 não sensibilizado, mostrando curvas com características compatíveis. Um pico exotérmico é observado entre 600-800°C para ambas as amostras, atribuído à conversão da fase anatásio para rutilo (Matthews, 1976; Wetchakun; Phanichphant, 2008; Marinescu *et al.*, 2011).

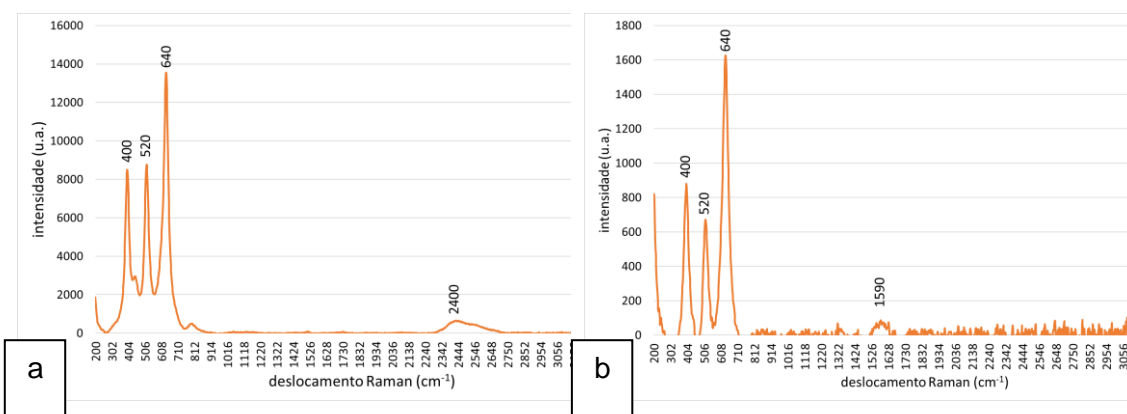
5.4.2 Espectrometria Roman do P25 e P25 sensibilizado com clorofila

As amostras de P25 e P25 sensibilizadas com clorofila (66 mg de clorofila em 1 g de P25) foram analisadas por espectrometria Roman (Figura 30). Os deslocamentos Roman para o P25 puro, não sensibilizado, são típicos para a fase anatásio, com deslocamentos 400 (pico B1g, causado pela vibração de flexão simétrica de O–Ti–O), 520 (pico A1g, causado por vibração de flexão antissimétrica

de O–Ti–O) e 640 cm^{-1} (pico Eg, causado principalmente pela vibração de estiramento simétrico de O–Ti–O) (Taudul; Tielens; Calatayud, 2023; Tian *et al.*, 2012). Utilizando o banco de dados S.T. Japan Roman, foi identificada a fase anatásio como única fase da amostra de P25.

Para a amostra P25 + clorofila, além dos picos típicos para a fase TiO_2 anatásio localizados a 400 , 520 e 640 cm^{-1} , foi identificada a provável presença, porém muito tênue, de bandas características dos grupos funcionais C=C aromáticos (1450 - 1650 cm^{-1}) e OH (3200 - 3500 cm^{-1}). Nenhum outro grupo funcional característico da clorofila foi identificado. A não identificação de grupos funcionais orgânicos era esperada, pois a dosagem de sensibilização das partículas de TiO_2 P25 foi muito pequena, 66 mg para 1 g das NPs, ou seja, 6% , teor de dosagem difícil de identificar por técnicas analíticas como Roman ou DRX.

Figura 30 - Espectros Roman para as amostras de: (a) P25; e (b) P25 sensibilizado com clorofila



Fonte: Da autora (2023).

6 CONCLUSÃO

Esta pesquisa empreendeu uma investigação detalhada sobre a obtenção das clorofilas *a* e *b* da alga *Chlorella vulgaris* por meio da cromatografia em coluna, utilizando solventes orgânicos, destacando o diclorometano como o método mais eficaz para atingir um rendimento significativo de 40% no extrato bruto. O aprimoramento do tempo de agitação magnética a 96 horas se revelou ideal para a extração robusta, alcançando uma média de 250 mg de clorofila por grama de amostra.

A pesquisa teve como objetivo a exploração otimizada da alga *C. vulgaris* para melhorar a extração de clorofilas, visando a aplicações futuras em fotocatalise e tratamento de águas residuais. Identificamos uma metodologia robusta que utiliza os benefícios da clorofila, especialmente na degradação de compostos recalcitrantes, desafiando os processos de tratamento convencionais.

Desenvolvemos um sistema de tratamento de águas residuais baseado no TiO₂ sensibilizado por clorofila natural, revelando seu potencial promissor na degradação de diversos contaminantes, abrangendo corantes (vermelho congo e rodamina B), defensivo agrícola (2,4D) e fármaco (paracetamol). A extração e a purificação da clorofila da *Chlorella* e sua utilização na sensibilização de nanopartículas de TiO₂ nanoestruturado comercial representam passos significativos nesse processo.

Avaliamos minuciosamente as nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas com clorofila para degradar compostos orgânicos e purificar águas residuais, especialmente aquelas contaminadas por compostos recalcitrantes, destacando sua notável eficiência na degradação sob luz visível.

Apesar dos resultados consistentes na degradação de contaminantes ao longo dos *ciclos*, observou-se uma diminuição da eficiência para alguns contaminantes, indicando desafios na estabilidade do semicondutor que exigem investigação adicional. Este estudo oferece perspectivas valiosas para o desenvolvimento futuro de tecnologias de tratamento de água e soluções ambientais baseadas em fotocatalise, sublinhando a importância contínua da otimização para aplicações práticas e sustentáveis na remoção de contaminantes ambientais.

REFERÊNCIAS

ABD-ELATY, I.; KURIQI, A.; SHAHAWY, A. E. I. Environmental rethinking of wastewater drains to manage environmental pollution and alleviate water scarcity. **Natural Hazards**, [s.l.], p. 1-28, 2022.

ÁCIDO diclorofenoxiacético. **Wikipédia: A Enciclopédia Livre**. 2023. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_diclorofenoxiac%C3%A9tico. Acesso em: 21 nov. 2023.

AFIFY, A. M.; EL-BELTAG, H. S.; FAYED, S. A.; SHALABY, E. A. Atividade acaricida de diferentes extractos de *Syzygium cumini* L. Skeels (Pomposia) contra *Tetranychus urticae* Koch. **Pac. Asiático. J. Trop. Biomédico.**, [s.l.], v. 13, p. 59-64, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. **90% dos brasileiros têm acesso à água potável**. Modificado em 14 de março de 2019. Disponível em: <https://ana.gov.br/noticias-antigas/90-dos-brasileiros-taam-acesso-a-a-gua-pota-vel>. 2019-03-14.0448875933. Acesso em: 19 nov. 2019.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 170, n. 2-3, p. 520-529, 2009.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO₂ composite photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 173, n. 2, p. 369-375, 2011.

AL-KAF, A. G.; NAJI, K. M.; MOHAMED ABDULLAH, Q. Y.; ALI EDREES, W. H. Occurrence of paracetamol in aquatic environments and transformation by microorganisms: a review. **Chronic Pharma Sci**, [s.l.], v. 1, p. 341-355, 2017.

ALMOMANI, F. A.; BHOSALE, R. R.; KHRAISHEH, M. A. M. M.; KUMAR, A.; KENNES, C. Mineralization of dichloromethane using solar-oxidation and activated TiO₂: pilot scale study. **Solar Energy**, [s.l.], v. 172, Part 2, p. 116-127, sep. 2018.

AL-SEEKH, S. H.; MOHAMMAD, A. G. The effect of water harvesting techniques on runoff, sedimentation, and soil properties. **J. Environ. Manage.**, [s.l.], v. 44, p. 37-45, 2009.

ALVAREZ, M. G.; GÓMEZ, M. L.; MORA, S. J.; MILANESIO, M. E.; DURANTINI, E. N. Photodynamic inactivation of *Candida albicans* using bridged polysilsesquioxane films doped with porphyrin. **Bioorg. Med. Chem.**, [s.l.], v. 20, p. 4032-4039, 2012.

ALVES E SILVA, M. **Processamento e Caracterização de Magnetita Sintética**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

ALWAN, S. H.; SALEM, K. H.; ALSHAMSI, H. A. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B dye onto TiO₂/rGO nanocomposites. **Materials Today Communications**, [s.l.], v. 33, p. 104558, 2022.

AMARO, H. M.; BARROS, R.; GUEDES, A. C.; SOUSA-PINTO, I.; MALCATA, F. X. Compostos de microalgas modulam a carcinogênese no trato gastrointestinal.

Tendências Biotecnologia, [s.l.], v. 31, p. 92-98, 2013.

AMRUTKAR, R. D.; BHALERAO, S. S.; BHOIR, A. S.; BHUSARE, R. H.; BODHARE, S. S.; BORSE, J. N. Role of catalyst in organic synthesis. **Current Trends in Pharmacy and Pharmaceutical Chemistry**, [s.l.], v. 4, n. 3, p. 115-119, 2022.

ANDRADE, Â. L.; SOUZA, D. M.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; DOMINGUES, R. Z. pH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction-precipitation method. **Quim. Nova**, [s.l.], v. 33, n. 3, 2010.

ANDRADE, C. J.; ANDRADE, L. M. de. Uma visão geral da aplicação do gênero *Chlorella* em processos biotecnológicos. **J. Av. Res. Biotecnologia**, [s.l.], v. 2, p. 1-9, 2017.

ARMAREGO, W. L. F. Catalysts. *In*: ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals Part 2: Inorganic Chemicals, Catalysts, Biochemicals, Physiologically Active Chemicals, Nanomaterials**. 9. ed. Austrália: Elsevier, 2022, p. 241-363.

ARMSTRONG, G. A. Genética da biossíntese de carotenóides eubacterianos, um conto colorido. **Anu. Rev. Microbiol.**, [s.l.], v. 51, p. 629-659, 2007.

AVNI, N.; EBEN-CHAIME, M.; ORON, G. Optimizing desalinated seawater blending with other sources to meet magnesium requirements for potable and irrigation waters. **Water Res.**, [s.l.], v. 47, p. 2164-2176, 2013.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparação de vários processos avançados de oxidação e métodos de tratamento químico 156 para DQO e remoção de cor de um efluente de tingimento de fibras de poliéster e acetato. **Chemosphere**, [s.l.], v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 176, p. 396-428, 2015.

BARGHCHI, H.; DEHNAVI, Z.; NATTAGH-ESHTIVANI, E.; ALWAILY, E. R.; ALMULLA, A. F.; KAREEM, A. K.; BARATI, M.; RANJBAR, G.; MOHAMMADZADEH, A.; RAHIMI, P.; PAHLAVANI, N. The effects of *Chlorella vulgaris* on cardiovascular risk factors: A comprehensive review on putative molecular mechanisms. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, [s.l.], v. 162, p. 114624, 2023.

BAUMBERG, B. The global economic burden of alcohol: a review and some suggestions. **Drug Alcohol Rev.**, [s.l.], v. 25, n. 6, p. 537, 2006.

BEKELE, E. T.; SINTAYEHU, Y. D. Recent Progress, Advancements, and Efficiency Improvement Techniques of Natural Plant Pigment-Based Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2022, p. 1-35, 2022.

BENABBOU, A. K.; GUILLARD, C.; PIGEOT-RÉMY, S.; CANTAU, C.; PIGOT, T.; LEJEUNE, P.; DERRICHE, Z.; LACOMBE, S. Water disinfection using photosensitizers supported on sílica. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 219, p. 101-108, mar. 2011.

BISHNOI, A.; CHAHAR, M.; KHATURIA, S.; SINGH, H. L. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Types and Mechanism. *In*: SHAH, M. P.; BERA, S. P.; TORE, G. Y. **Advanced Oxidation processes for waste water**

treatment. [S./]: CRC Press, 2022. p. 69-78.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**, [s./], v. 320, p. 608-633, 2017

BRASIL. Agência Nacional de Águas. **ODS 6 no Brasil: visão da ANA sobre os indicadores.** Brasília, DF: ANA, 2019.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [s./], v. 3, n. 1, 2012.

BUDDEE, S.; WONGNAWA, S.; SRIPRANG, P.; SRIWONG, C. Curcumin-sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation of dyes under visible light. **Journal of Nanoparticle Research**, [s./], v. 16, n. 4, p. 2336, 2014.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s./], v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Prog. Solid State Chem.**, [s./], v. 32, N. 1-2, p. 33-17, 2004.

CARTWRIGHT, W. S. Economic costs of drug abuse: financial, cost of illness, and services. **J. Subst. Abus. Treat.**, [s./], v. 34, n. 2, p. 224-233, 2008.

CATE, S. T.; SANDEEP, C. S. S.; LIU, Y.; LAW, M.; KINGE, S.; HOUTEPEN, A. J.; SCHINS, J. M.; SIEBBELES, L. D. A. Generating free charges by carrier multiplication in quantum dots for highly efficient photovoltaics. **Accounts of Chemical Research**, [s./], v. 48, n. 2, p. 174-181, 2015.

CETRULO, T. B.; MARQUES, R. C.; MALHEIROS, T. F.; CETRULO, N. M. Monitoramento da Desigualdade no Acesso à Água: Desafios para a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. **Ciência Ambiente Total**, [s./], v. 727, p. 138746, 2020.

CHA, K. H.; KOO, S. Y.; LEE, D.-U. Efeitos antiproliferativos de carotenóides extraídos de *Chlorella ellipsoidea* e *Chlorella vulgaris* em células de câncer de cólon humano. **J. Agric. Química Alimentar**, [s./], v. 56, p. 10521-10526, 2008.

CHATTERJEE, C. Effect of excited state redox properties of dye sensitizers on hydrogen production through photo-splitting of water over TiO₂ photocatalyst. **Catalysis Communications**, [s./], v. 11, n. 5, p. 336-339, 2010.

CHEMAT, F.; VIAN, M. A.; CRAVOTTO, G. Green Extraction of Natural Products: Concept and Principles. **International Journal of Molecular Sciences**, [s./], v. 13, n. 7, p. 8615-8627, 2012.

CHEN, D.; CHENG, Y.; ZHOU, N.; CHEN, P.; WANG, Y.; LI, K.; HUO, S.; CHENG, P.; PENG, P.; ZHANG, R.; WANG, L.; LIU, H.; LIU, Y.; RUAN, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s./], v. 20, p. 121725, 2020.

CHIEN, S. S.; HONG, D. L.; LIN, P. H. Ideological and volume politics behind cloud water resource governance – weather modification in China. **Geoforum**, [s./], v. 85, p. 225-233, 2017.

- CHINALIA, F. A.; KILLHAM, K. S. Biodegradação do ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D) em sedimentos fluviais do nordeste da Escócia e seu efeito nas comunidades microbianas (PLFA e DGGE). **Chemosphere**, [s.l.], v. 64, n. 10, p. 1675-1683, 2006.
- CHO, C.; NAM, K.; KIM, G. Y.; SEO, Y. H.; HWANG, T. G.; SEO, J. W.; KIM, J. P.; HAN, J. I.; LEE, J. Y. Multi-bandgap Solar energy conversion via combination of Microalgal photosynthesis and Spectrally Selective photovoltaic cell. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 1-10, 2019.
- CHRONAKIS, I. S.; GALATANU, A. N.; NYLANDER, T.; LINDMAN, B. O comportamento de preparações de proteínas de algas verde-azuladas (*Spirulina platensis* estirpe *Pacifica*) na interface ar/água. **Coloides Surf. A Físicoquímico. Eng. Asp.**, [s.l.], v. 173, p. 181-192, 2000.
- CICCIOLI, P. VOCs e poluição do ar. In: Bloemen, H. J. T.; Burn, J. (ed.). **Química e Análise de Compostos Orgânicos Voláteis no Meio Ambiente**. Dordrecht, Holanda: Springer-Science+Business Media, 1993, p. 92-174.
- CITY OF TOLEDO. **Urgent water notice**. Ohio, 2014. Available in: <http://toledo.oh.gov/news/2014/08/urgent-water-notice>. Access in: 20 may 2020.
- CORONADO-REYES, J. A.; SALAZAR-TORRES, J. A.; JUÁREZ-CAMPOS, B.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J. C. *Chlorella vulgaris*, a microalgae important to be used in Biotechnology: a review. **Food Sci. Technol**, Campinas, v. 42, 2020.
- COSTA, R.; LELIS, M.; OLIVEIRA, L.; FABRIS, J.; ARDISSON, J.; RIOS, R.; LAGO, R. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe³⁺-xMxO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 129, n. 1-3, p. 171-178, 2006.
- DAHL, V.; RÆDER, J. C. Analgesia pós-operatória não opioide. **Acta Anaesthesiologica Scandinavica**, [s.l.], v. 44, p. 1191-1203, 2000.
- DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 22, n. 3, p. 1173-1179, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm902613h>. Acesso em: 14 mar. 2022.
- DAS, A.; GUYER, L.; HÖRTENSTEINER, S. Chlorophyll and Chlorophyll Catabolite Analysis by HPLC. **Methods Mol Biol.**, [s.l.], v. 1744, p. 223-235, 2018.
- DENG, Y.; ZHAO, R. Processos avançados de oxidação (AOPs) no tratamento de águas residuais. **Current Pollution Reports**, [s.l.], v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.
- DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 195, p. 93-99, 2017.
- DÍAZ, A.; VENTURA, F.; GALCERAN, M. T. Identification of 2, 3-butanedione (diacetyl) as the compound causing odor events at trace levels in the Llobregat River and Barcelona's treated water (Spain). **J. Chromatogr. A**, [s.l.], v. 1034, n. 1-2, p. 175-182, 2004.
- DIAZ-ANGULO, J.; ARCE-SARRIA, A.; MUESES, M.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; MACHUCA MARTINEZ, F. Analysis of two dye-sensitized methods for improving the sunlight absorption of TiO₂ using CPC photoreactor at pilot scale. **Mater. Sci.**

Semicond. Process., [s./], v. 103, p. 104640, 2019a.

DÍAZ-ANGULO, J.; GOMEZ-BONILLA, I.; JIMENEZ-TOHAPANTA, C.; MUESES, M.; PINZON, M.; MACHUCA-MARTINEZ, F. Visible-light activation of TiO₂ by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds, *Photochem. Photobiol. Sci.*, [s./], v. 18 p. 897-904, 2019b.

DÍAZ-URIBE, C.; VALLEJO, W.; CAMPOS, K.; SOLANO, W.; ANDRADE, J.; MUÑOZ-ACEVEDO, A.; SCHOTT, E.; ZARATE, X. Improvement of the photocatalytic activity of TiO₂ using Colombian Caribbean species (*Syzygium cumini*) as natural sensitizers: experimental and theoretical studies. **Dyes Pigm.**, [s./], v. 150, p. 370-376, 2018.

DOBZYNSKA, E.; POSNIAK, M.; SZEWCZYNSKA, M.; BUSZEWSKI, B. Compostos orgânicos voláteis clorados - Antigo, porém, problema analítico e toxicológico real. **Crítico. Rev. Anal. Química**, [s./], v. 40, p. 41-57, 2010.

DOU, M.; WANG, Y.; LI, C. Oil leak contaminates tap water: a view of drinking water security crisis in China. **Environ. Earth Sci.**, [s./], v. 72, n. 10, p. 4219- 4221, 2014.

ECKHART, M.; EL-ASHRY, M.; HALES, D.; HAMILTON, K.; RAE, P. **Renewable Energy Policy Network for the 21st Century - REN21**. Bariloche: REN21, 2018.

EDELENBOS, M.; CHRISTENSEN, L. P.; GREVSEN, K. HPLC Determination of Chlorophyll and Carotenoid Pigments in Processed Green Pea Cultivar (*Pisum sativum* L.). **J Agric Food Chem**, [s./], v. 49, n. 10, p. 4768-74, 2001.

ETACHERI, V.; DI VALENTIN, C.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s./], v. 25, p. 1-29, 2015.

EZIKE, S.; HYELNASINYI, C. N.; SALAWU, M. A.; WANSAH, J. F.; OSSAI, A. N.; NNABUIKE, N. A. Synergistic effect of chlorophyll and anthocyanin Co- sensitizers in TiO₂-based dye-sensitized solar cells. **Surfaces and Interfaces**, [s./], v. 22, p. 100882, fev. 2021.

FAGUNDES, O. S.; OLIVEIRA, L. C. A. de; YAMASHITA, O. M.; SILVA, I. V. da; CARVALHO, M. A. C. de; Rodrigues, D. V. The water crisis and its implications in Brazilian agribusiness: A bibliographic review. **Scientific Electronic Archives**, [s./], v. 13, n. 1, p. 42, jan. 2020.

FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, MI; KÜMMERER, K. Transformação de produtos farmacêuticos em águas superficiais e águas residuais formadas durante a fotólise e processos avançados de oxidação - degradação, elucidação de subprodutos e avaliação de sua potência biológica. **Quimiosfera**, [s./], v. 85, n. 5, p. 693-709, 2011.

FERNANDES, A. S.; NASS, P. P.; OLIVEIRA, A.; ZEPKA, L. Q. Chlorophylls as Food Additives. *In*: JACOB-LOPES, E.; QUEIROZ, M. I.; ZEPKA, L. Q. (ed.). **Pigments from Microalgae Handbook**. [S./]: Springer, 2020a.

FERNANDES, A. S.; PETRY, F. C.; MERCADANTE, A.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L. Q. HPLC-PDA-MS/MS as a strategy to characterize and quantify natural pigments from microalgae. **Currente Research in Food Science**, [s./], v. 3, p. 100-112,

2020b.

FERNANDEZ, J. A.; CARDOZO, M. G.; CARRASCAL, A. K.; SALCEDO, J. C.; PEDROZA, M.; DAZA, C. E. Microbiology cell-staining wastewater treatment using TiO₂ thin films. **Revista Ingeniería y Competitividad**, [s.l.], v. 17, n. 1, p. 35-48, 2015.

FERRO, G. Annotated bibliography: global study on the aggregation of water supply and sanitation services. **World Bank Group**, Washington, D.C., aug. 2017. Disponível em: <http://documents.worldbank.org/curated/en/371271503557340232/Annotated-bibliography-global-study-on-the-aggregation-of-water-supply-and-sanitation-services>. Acesso em: 19 set. 2023.

FOLEY, P. M.; PRAIA, E. S.; ZIMMERMAN, J. B. Algas como fonte de produtos químicos renováveis: Oportunidades e desafios. **Química Verde**, [s.l.], v. 13, p. 1399-1405, 2011.

FOLHAPRESS. **Presidente da Cedae é demitido em meio à crise da água no Rio**. Publicado em 10 de fevereiro de 2020. Disponível em: <https://esportes.yahoo.com/noticias/presidente-da-cedae-%C3%A9-demitido-223000104.html>.

Acesso em: 19 jun. 2021.

FRANÇA, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, [s.l.], v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ fotocatalise e fenômenos de superfície relacionados. **Relatórios de Ciência de Superfície**, [s.l.], v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

FUNG, P. C.; HUANG, Q.; TSUI, S. M.; POON, C. S. Treatability study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide. **Water Sci. Technol.**, [s.l.], v. 40, p. 153-160, 1999.

GARABRANT, D. H.; PHILBERT, M. A. Revisão da epidemiologia e toxicologia do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Crit Rev Toxicol**, [s.l.], v. 32, p. 233- 257, 2002.

GEORGIPOULOU, I.; TZIMA, S.; LOULI, V.; MAGOULAS, K. Process Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Chlorophyll, Carotenoid and Phenolic Compounds from *Chlorella vulgaris* and Comparison with Conventional and Supercritical Fluid Extraction. **Applied Sciences**, [s.l.], v. 13, n. 4, p. 2740, 2023.

GHOSH, M.; CHOWDHURY, P.; RAY, A. K. Photocatalytic Activity of Aeroxide TiO₂ Sensitized by Natural Dye Extracted from Mangosteen Peel. **Catalysts**, [s.l.], v. 10, n. 8, p. 917, 2020.

GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 224-230, 1987.

GOLSHAN, M.; KAKAVANDI, B.; AHMADI, M.; AZIZI, M. Photocatalytic activation

of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway, **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 359, p. 325-337, 2018.

GOMES, F. M. D. S.; SANTO, M. C. C. D. E.; GRYSCHKEK, R. C. B.; BERTOLOZZI, M. R.; FRANÇA, F. O. S. Access to drinking water and sewage treatment in Brazil: a challenge for the control of waterborne infectious diseases. **Rev. Inst. Med. Trop.**, São Paulo, v. 30, p 62-71, 2020.

GOMES, V. A. do P.; JANKOWSKY, M.; CARVALHO, R. M. de; FREITAS, R. R. de. Aspectos sociais, pré e pós rompimento da Barragem de Fundão, na bacia do Rio Doce, Brasil. **Brazilian Journal of Production Engineering**, São Mateus, v. 6, n. 8, p. 41-62, 2021.

GOUVEIA, L.; OLIVEIRA, A.C. Microalgas como matéria-prima para produção de biocombustíveis. **J. Ind. Microbiol. Biotechnol.**, [s.l.], v. 36, n. 2, p. 269-274, 2009.

GUEDES, A. C.; AMARO, H. M.; MALCATA, F. X. Microalgas como fontes de compostos de alto valor agregado – uma breve revisão de trabalhos recentes. **Biociencia. Prog.**, [s.l.], v. 27, p. 597-561, 2011.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 90, 2313-2342, 2009.

HADDAD, B. M. Integrated water resources management (IWRM). *In*: HADDAD, B. M; SALOMÃO, B. D. **Dictionary of Ecological Economics**. [S.l.]: Elgaronline, 2023.

HAMDI, E. L.; NAJJAR, N.; TOUFFET, A.; DEBORDE, M.; JOURNEL, R.; KARPEL VEL LEITNER, N. Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 136, p. 137-143, 2014.

HEMALATHA, K. V.; KARTHICK, S. N.; RAJ, C. J.; HONG, N. Y.; KIM, S. K.; KIM, H. J. Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Spectrochim Acta**, Part A, [s.l.], v. 96, p. 305-309, 2012.

HEMMATZADEH, R.; MOHAMMADI, A. Improving optical absorptivity of natural dyes for fabrication of efficient dye-sensitized solar cells. **J Theor Appl Phys**, [s.l.], v. 7, p. 57, 2013.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications *In honor of Pr. RL Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)*. **Topics in Catalysis**, [s.l.], v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.

HOLLAND, R. W.; HENDRIKS, M.; AARTS, H. Smells like clean spirit: nonconscious effects of scent on cognition and behavior. **Psychol. Sci.**, [s.l.], v. 16, n. 9, p. 689-693, 2005.

HOMAYOUNFAR, M.; MUNEEPEERAKUL, R. On coupled dynamics and regime shifts in coupled human–water systems. **Hydrological Sciences Journal**, [s.l.], v. 55, n. 5, p. 769-776, 2021.

HOSIKIAN, A.; LIM, S.; HALIM, R.; DANQUAH, M. K. Extração de clorofila de microalgas: uma revisão sobre os aspectos de engenharia de processo.

International Journal of Chemical Engineering, [s.l.], p. 1-11, 2010.

HUMAYUN, M.; RAZIQ, F.; KHAN, A.; LUO, W.; LUO, W. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. **Green Chem. Lett. Rev.**, [s.l.], v. 11, p. 86-102, 2018.

HUMPHREY, A. M. Chlorophyll as a color and functional ingredient. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 69, n. 5, p. 422-425, 2004.

HUMPHREY, A. M. Chlorophyll. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 57-67, 1980.

HUNT JUNIOR, E. R.; DORAISWAMY, P. C.; MCMURTREYA, J. E.; DAUGHTRYA,

C. S. T.; PERRY, E. M.; AKHMEDOV, B. Um índice de banda visível para o conteúdo de clorofila foliar de sensoriamento remoto na escala do dossel.

International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, [s.l.], v. 21, p. 103-112, apr. 2013.

INOUE, M.; OKADA, F.; SAKURAI, A.; SAKAKIBARA, M. A new development of dyestuffs degradation system using Ultrasound, Ultrason. **Sonochem**, [s.l.], v. 13, p. 313-320, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua**. Características gerais dos domicílios e dos moradores 2019. Brasil: IBGE; 2020.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Acesso à água nas regiões norte e nordeste do Brasil: desafios e perspectivas**. São Paulo: Instituto Trata Brasil, 2018.

JAYASREE, P.; REMYA, N. Photocatalytic degradation of paracetamol using aluminosilicate supported TiO₂. **Water Sci Technol**, [s.l.], v. 82, n. 10, p. 2114-2124, 2020.

JEFFREY, S. W.; MANTOURA, R. F. C.; WRIGHT, S. W. (ed.). **Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods**. Paris: UNESCO/Farncce, 1997.

JEON, J. P.; KWEON, D. H.; JANG, B. J.; JU, M. J.; BAEK, J. B. Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Catalysts. **Adv. Sustainable Syst.**, [s.l.], v. 4, p. 2000197, 2020.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos perigosos através da fotocatalise em fase aquosa: uma revisão. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v. 43, n. 24, p. 7683-7696, 2004.

KALNES, T. N.; JAMES, R. B. Hidrogenação e reciclagem de fluxos de resíduos orgânicos. **Meio Ambiente. Programa**, [s.l.], v. 7, p. 185-191, 1988.

KHAN, M. A.; SHAIK, M. M. K.; MOHAMMED, M. A.; SULTANA, S.; ISLAM, J. M. M.; UDDIN, J. Sensitization of nanocrystalline titanium dioxide solar cells using natural dyes: influence of acids medium on coating formulation. **Am. Acad. Sch. Res. J.**, [s.l.], v. 4, p. 1-10, 2012.

- KHAN, M. I.; SHIN, J. H.; KIM, J. D. O futuro promissor das microalgas: status atual, desafios e otimização de uma indústria sustentável e renovável para biocombustíveis, rações e outros produtos. **Microb. Fábricas de Células**, [s.l.], v. 17, p. 1-21, 2018.
- KHAN, R. R. M.; QAMAR, H.; HAMEED, A.; REHMAN, A.; PERVAIZ, M.; SAEED, Z.; ADNAN, A.; RASHID CH, A. Biological and Photocatalytic Degradation of Congo Red, a Diazo Sulfonated Substituted Dye: a Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s.l.], v. 233, n. 468, 2022.
- KHANNA, A.; SHETTY, V. K. Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. **Solar Energy**, [s.l.], v. 99, p. 67-76, 2014.
- KIM, C. S.; KEIZER, R. F.; PRITCHARD, J. B. A intoxicação por ácido 2,4-diclorofenoxiacético aumenta seu acúmulo no cérebro. **Res. Cerebral**, [s.l.], v. 440, n. 2, p. 216-226, 1988.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, [s.l.], v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.
- KONDARIDES, D. I. Photocatalysis. *In*: CENTI, G. (ed.). **Catalysis**. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Oxford, UK: UNESCO, EOLSS Publishers, 2010.
- KOTHARI, M. S.; ALY HASSAN, A.; SHAH, K. A. Three-Dimensional Electrochemical Oxidation of Recalcitrant Dye Using Green Iron Microparticles. **Water**, [s.l.], v. 13, p. 1925, 2021.
- KRINSKY, N. I.; JOHNSON, E. J. Ações carotenóides e sua relação com a saúde e a doença. **Mol. Asp. Med.**, [s.l.], v. 26, p. 459-516, 2005.
- KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. Application of TiO₂ nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue. **Environmental Science and Engineering Department**, Mumbai, v. 9, n. 1, p. 104699, fev. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720310484>. Acesso: 18 ago. 2023.
- KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. Chlorophyll sensitized and salicylic acid functionalized TiO₂ nanoparticles as a stable and efficient catalyst for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin with visible light. **Environmental Research**, [s.l.], v. 216, p. 114568, jan. 2023.
- KUMAR, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; AL-MUHTASEB, A. H.; KUMAR, A.; HIRA, I.; AHAMAD, T.; GHFAR, A. A.; STADLER, F. J. J. Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification: A review. **Environ. Gerenciar**, [s.l.], v. 231, p. 1164-1175, 2019.
- KUMAR, N.; BHADWAL, A. S.; MIZAIKOFF, B.; SINGH, S. Detecção eletroquímica e desempenho fotocatalítico do nanocompósito MoS₂/TiO₂ frente ao contaminante farmacêutico: Paracetamol. **Pesquisa de Sensoriamento e Bio-Sensor**, [s.l.], v. 24, p. 100288, 2019.

- KURNIAWAN, Y. S.; ANGGRAENI, K.; INDRAWATI, R.; YULIATI, L. Functionalization of titanium dioxide through dye-sensitizing method utilizing red amaranth extract for phenol photodegradation. **IOP Conference Series Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 902, n. 1, p. 012029, nov. 2020.
- KUSTININGSIH, I.; PUJIASTUTI, H.; SLAMET, S. Improvement of the Efficiency of TiO₂ Photocatalysts with Natural Dye Sensitizers Anthocyanin for the Degradation of Methylene Blue: Review. **Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan**, [s.l.], v. 16, n. 2, p. 84-99, nov. 2021.
- KWANGJICK, L.; JOHNSON, V. J.; BARRY, R.; BLAKLEY, B. R. O efeito da exposição a uma formulação comercial de 2,4-D durante a gestação na resposta imune em camundongos CD-1. **Toxicologia**, [s.l.], v. 165, n. 1, p. 39-49, 2001.
- LANDROCK, A. H. Additives, fillers and reinforcements. **Handbook of Plastic Foams**, [s.l.], p. 278-315, 1995.
- LEFEBVRE, T.; DESTANDAU, E; LESELLIER, E. Sequential extraction of carnosic acid, rosmarinic acid and pigments (carotenoids and chlorophylls) from Rosemary by online supercritical fluid extraction-supercritical fluid chromatography. **Journal of Chromatography**, [s.l.], v. 1639, p. 461709, feb. 2021.
- LEVASSEUR, W.; PERRÉ, P.; POZZOBON, V. Uma revisão da produção de moléculas de alto valor agregado por microalgas à luz da classificação. **Biotechnologia. Av.**, [s.l.], v.41, p. 107545, 2020.
- LEY, B. M. **Chlorella**: The Ultimate Green Food: Nature's Richest Source of Chlorophyll, DNA & RNA: A Health Learning Handbook. [S.l.]: BI. Publications, 2003.
- LI, J.; SHI, J.; LI, Y.; DING, Z.; HUANG, J. Um biomodelo sintetiza TiO₂ hierárquico dopado com Sn com capacidade fotocatalítica superior sob luz solar simulada. **Cerâmica Internacional**, [s.l.], v. 6, p. 8218-8227, 2021.
- LI, K.; XIAO, Y.; ZHAO, Y.; XIA, Y.; DING, J.; HE, Q.; LING, J.; LI, G. A metal-free voltammetric sensor for sensitive determination of Rhodamine B using carboxyl-functionalized carbon nanomaterials. **Inorganic Chemistry Communications**, [s.l.], v. 145, p. 110025, nov. 2022.
- LI, Q.; TANG, X.; SUN, Y.; WANG, Y.; LONG, Y.; JIANG, J.; XU, H. Removal of Rhodamine B from wastewater by modified *Volvariella volvacea*: batch and column study. **RSC Adv.**, [s.l.], v. 5, n. 32, p. 25337-25347, 2015.
- LI, S.; MU, B.; WANG, X.; WANG, A. Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 190, jun. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720821001893>. Acesso: 17 ago. 2023.
- LI, Y.; ZHANG, X.; CHEN, C. Review on the tastes and odors compounds in drinking water of China. **J. Environ. Sci. China**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 583-588, 2009.
- LIM, J.; BOKARE, A. D.; CHOI, W. Visible light sensitization of TiO₂ nanoparticles by a dietary pigment, curcumin, for environmental photochemical transformations. **RSC Advances**, [s.l.], v. 7, n. 52, p. 32488-32495, 2017.
- LIU, X.; PARK, S. G.; PARK, J. A Study on the Determinants of Trade in China's

- Textile Industry and its Trade Potential. **Muyeog Tongsang Haghoeji**, [s.l.], v. 22, n. 5, p. 1-20, oct. 2022.
- LIU, Z.; ZHANG, W.; ZHAO, X.; SHENG, X.; HU, Z.; WANG, Q.; CHEN, Z.; WANG, S.; ZHANG, X.; WANG, X. Efficient Adsorption-Assisted Photocatalysis Degradation of Congo Red through Loading ZIF-8 on KI-Doped TiO₂. **Materials (Basel)**, [s.l.], v. 13, n. 15(8), p. 2857, 2022.
- LJUBAS, D.; SMOLJANIC, G.; JURETIC, H. Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 161, p. 83-91, sep. 2015.
- LOW, J.; QIU, S.; XU, D.; JIANG, C.; CHENG, B. Direct evidence and enhancement of surface plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction. **Appl. Surf. Sci.**, [s.l.], v. 434, p. 423-432, 2018.
- MA, Y.; MENG, F.; WANG, Y.; LV, X.; YANG, Q. Enhanced heterogeneous catalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particle@supercapacitor/nitrogen dual-doped r-GO (nZVIFs@SN-G) composites. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 566, p. 60-73, 2018.
- MACHADO PINTO, N. G.; ROSSATO, V. P.; MÜLLER, A. P.; CORONEL, D. A. Environmental degradation and agriculture: an approach in countries by middle of indexes. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 52, n. 6, 2022.
- MAESTRIN, A. P. J.; NERI, C. R.; OLIVEIRA, K. T. DE; SERRA, O. A.; IAMAMOTO, Y. Extração e purificação de clorofila A, da alga *Spirulina maxima*: um experimento para os cursos de química. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1670-1672, 2009.
- MAHJOURI, N.; POURMAND, E. A social choice-based methodology for treated wastewater reuse in urban and suburban áreas. **Environ Monit Assess**, [s.l.], v. 189, p. 325, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10661-017-6039-7.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2021.
- MANDAL, B. K.; YONG-CHIEN, L. Analysis of Chlorophylls/Chlorophyllins in Food Products Using HPLC and HPLC-MS Methods. **Molecules**, [s.l.], v. 28, n. 10, p. 4012, 2023.
- MARCONE, G. P. S. Nanotecnologia e Nanociência: Aspectos Gerais, Aplicações e Perspectivas no Contexto do Brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 1-24, 2015.
- MARINESCU, C.; SOFRONIA, A.; RUSTI, C.; PITICESCU, R.; BADILITA, V.; VASILE, E.; BAIES, R.; TANASESCU, S. DSC investigation of nanocrystalline TiO₂ powder. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 103, n. 1, p. 49-57, 2011.
- MATER, N.; GÉRET, F.; CASTILLO, L.; MARQUIS-FAUCET, V.; ALBASI, C.; PFOHL-LESZKOWIZ, A. In vitro tests aiding ecological risk assessment of ciprofloxacin, tamoxifen and cyclophosphamide in range of concentrations released in hospital wastewater and surface water. **Environ Int**, [s.l.], v. 63, p. 191-200, 2014.
- MATTHEWS, A. The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 61, n. 5-6, p.

419-424, 1976.

MAZZARINO, I.; PICCININI, P. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 54, n. 15-16, p. 3107-3111, 1999.

MCGUIRE, M. J. Off-flavor as the consumer's measure of drinking water safety. **Water Sci. Technol.**, [s.l.], v. 31, n. 11, p. 1-8, 1995.

MCKINNEY, D. C.; CAI, X.; ROSEGRANT, M. W.; RINGLER, C.; SCOTT, C. A. **Modeling water resources management at the basin level: review and future directions**. SWIM Paper. Colombo, Sri Lanka: International Water Management Institute, 1999.

MENG, A.; ZHANG, J.; XU, D.; CHENG, B; YU, J. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of anatase TiO₂ nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on {101} and {001} facets. **Appl. Catal. B: Environmental.**, [s.l.], v. 198, p. 286-294, 2016.

MIYAUCHI, T.; YAMADA, M.; YAMAMOTO, A.; IWASA, F.; SUSAWA, T.; KAMIJO, R.; BABA, K.; OGAWA, T. The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces. **Biomaterials**, [s.l.], v. 31, n. 14, p. 3827-39, may 2010.

MOLNÁR, É.; RIPPEL-PETHŐ, D.; BOCSI, R. Solid-liquid extraction of chlorophyll from microalgae from photoautotroph open-air cultivation. **Hungarian Journal of Industry and Chemistry**, [s.l.], v. 41, n. 2, p. 119-122, 2013.

MORAIS, F. P.; SIMÕES, R. M. S.; CURTO, J. M. R. Biopolymeric Delivery Systems for Cosmetic Applications Using *Chlorella vulgaris* Algae and Tea Tree Essential Oil. **Polymers**, [s.l.], v. 12, n. 11, p. 2689, 2020.

MORRIS, J. C.; GEORGIU, I.; GUENTHER, E.; CAUCCI, S. Barriers in Implementation of Wastewater Reuse: Identifying the Way Forward in Closing the Loop. **Circular Economy and Sustainability**, [s.l.], v. 1, p. 413-433, 2021.

MOURA NETO, A. M.; SOUSA E SILVA, L. L.; MOURA, B.; PORTELA, W. do N. Teores de clorofila da rúcula em função de diferentes ambientes e doses de esterco caprino. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 1, p. 6502- 6512, jan. 2021.

MUELLER, M.; LEE, S.; KLOBA, A.; HELLMER, R.; KUMAR, N.; EATON, M.; RAMBO, C.; PILLAI, S. D. Large area radiation source for water and wastewater treatment. **Proceedings of SPIE**, [s.l.], v. 8029, may 2011.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NARAYAN, M. R. Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. **Renew Sustain Energy Rev.**, [s.l.], v. 16, p. 208-215, 2012.

NATARAJAN, T. S.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Atividade fotocatalítica aprimorada de nanotubos de TiO₂ dopados com bismuto sob irradiação direta da luz solar para degradação do corante rodamina B. **J Nanopart Res**, [s.l.], v. 15, p. 1669, 2013.

NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Anal Bioanal Chem**, [s.l.], v. 387, p. 1225-1234, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NORTON-BRANDAO, D.; SCHERRENBURG, S. M.; VAN LIER, J. B. Reclamation of used urban waters for irrigation purposes – a review of treatment technologies. **J. Environ. Manage.**, [s.l.], v. 122, p. 85-98, jun. 2013.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R. O que é Degussa (Evonik) P25? Análise da composição cristalina, reconstrução a partir de partículas puras isoladas e teste de atividade fotocatalítica. **Jornal de Fotoquímica e Fotobiologia A: Química**, [s.l.], v. 216, n. 2-3, p. 179-182, 2010.

OLMO, R. B. del; NIETO-SANDOVAL, J.; MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M. de; CASAS, J. A. Application of catalytic hydrodechlorination for the fast removal of chlorinated azole pesticides in drinking water. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 323, p. 124393, oct. 2023.

OLVERA-RODRÍGUEZ, I.; HERNÁNDEZ, R.; MEDEL, A.; GUZMÁN, C.; ESCOBAR-ALARCÓN, L.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ESQUIVEL, K. TiO₂/Au/TiO₂ Fotoanodos de filme fino multicamadas sintetizados por Deposição a Laser Pulsado para Degradação Fotoeletroquímica de Poluentes Orgânicos. **Set. Purif. Tecnol.**, [s.l.], v. 224, p. 189-198, 2019.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. **Integrando a saúde no planejamento urbano e territorial**: um livro de referência. Genebra: OMS, 2020. Disponível em: <https://unhabitat.org/integrating-health-in-urban-and-territorial-planning-a-sourcebook-for-urban-leaders-health-and>. Acesso em: 29 set. 2022.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. **Relatório global sobre saúde urbana**: cidades equitativas e mais saudáveis para o desenvolvimento sustentável. Genebra: OMS, 2016. Disponível em: <https://www.who.int/gender-equity-rights/knowledge/global-report-on-urban-health/en/>. Acesso em: 29 set. 2022.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

OZOLA-DAVIDANE, R.; BURLAKOV, J.; TAMM, T.; ZELTKALNE, S.; KRAUKLIS, A. E.; KLAVINS, M. Bentonite-ionic liquid composites for Congo red removal from aqueous solutions, **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 337, p. 116373, 2021.

PASCOAL, S. de A.; LIMA, C. A. P. de; SOUSA, J. T. de.; LIMA, G. G. C. de; VIEIRA, F. F. Application of artificial and solar UV radiation in the photocatalytic treatment of a tannery effluent. **Quím. Nova**, [s.l.], v. 30, n. 5, out. 2007.

PAULA E SILVA, M. C.; LEITE, V. D.; ALBUQUERQUE, M. V. da C.; CARTAXO, A. da S. B.; RAMOS, R. O.; LOPES, W. S. Treatment of landfill leachate applying *Chlorella* sp. immobilized in different polymeric matrices. **Research, Society and Development, Undefined**, [s.l.], v. 9, n. 12, dec. 2020.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS,

A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W.J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 125, p. 331-349, 2012.

PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J.; BELVER, C. Effect of Activating Agent on the Properties of TiO₂/Activated Carbon Heterostructures for Solar Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. **Materials (Basel)**, [s.l.], v. 25, n. 12(3), p. 378, 2019.

PNIEWSKI, F. HPLC separation of cyanobacterial and algal photosynthetic pigments. **Biologia**, [s.l.], v. 75, p. 223-233, 2020.

POULADI, S.; RATHI, M.; KHATIWADA, D. *et al.* High-efficiency flexible III-V photovoltaic solar cells based on single-crystal-like thin films directly grown on metallic tapes. **Prog Photovolt Res Appl.**, [s.l.], v. 27, p. 30-36, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pip.3070>. Acesso em: 13 nov. 2021.

POULADI, S.; RATHI, M.; KHATIWADA, D.; ASADIRAD, M.; KYU OH, S.; DUTTA, P.; YAO, Y.; GAO, Y.; SUN, S.; LI, Y.; SHERVIN, S.; LEE, K. H.; SELVAMANICKAM, V.; RYOU, J. H. High-efficiency flexible III-V photovoltaic solar cells based on single-crystal-like thin films directly grown on metallic tapes. **Prog Photovolt Res Appl.**, [s.l.], v. 27, p. 30-36, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pip.3070>. Acesso em: 13 nov. 2021.

PULGARIN, C.; KIWI, J.; NADTOCHENKO, V. Mechanism of photocatalytic bacterial inactivation on TiO₂ films involving cell-wall damage and lysis. **Appl. Catal. B**, [s.l.], v. 128, p. 179-183, 2012.

RAHMAWATI, I.; SHABRINA, N.; FACHRI, B. A.; AMINI, H. W.; PALUPI, B.; RIZKIANA, M. F.; NURTSULUTSIYAH, N.; PRADIPTA, S. N.; AFWAL, D. R.; REZA, M. Effect of Time Variation on Chlorophyll Concentration in Cocoa Leaf Extraction using the UAE (Ultrasonic Assisted Extraction) Method. **Jurnal Kartika Kimia**, [s.l.], v. 5, n. 1, 2022.

RAMIREZ, C. A.; COSTA, L. M. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. **Catal. Today**, [s.l.], v. 107-108, p. 68-76, 2005.

RAMOS-DELGADO, N. A.; GRACIA-PINILLA, M. A.; MAYA-TREVIÑO, L.; HINOJOSA-REYES, L.; GUZMAN-MAR, J. L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide. **J. Hazard Mater.**, [s.l.], v. 263, n. 1, p. 36-44, dez. 2013.

RAMOS-ROMERO, S.; TORRELLA, J. R.; VISCOR, G.; TORRES, J. L. Microalgas comestíveis e seus compostos bioativos na prevenção e tratamento de alterações metabólicas. **Nutrientes**, [s.l.], v. 13, p. 563, 2021.

RAPOSO, J. M. F.; MORAIS, R. M. S. C. de; MORAIS, A. M. M. B. de. Aplicações sanitárias de compostos bioativos de microalgas marinhas. **Ciência da Vida**, [s.l.], v. 93, p. 479-486, 2013.

ROLNIK, R. **Planejamento urbano**: Morar, atuar e viver. 2019. Disponível em: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/39233716/PLANEJAMENTO_URBANDO-RAQ

UEL-with-cover-page-v2.pdf?Expires=1653455666&Signature=hFZ6yNGW8o693XlrD0LDILRzmoYGjTDHfOCCu91GUji3MyT6LdmRLTW3xa2kZcTgy7f425GpmRVsxaULM0ZrWnkbkyadUQigRbV8sTQSE7fEk37PtV9d01mX2mwU9Hgovv~rWsucltjAE8YiLpB5vuMFw6mTld8ebNmXmmrRRH20nt9~bv11b0bEx~PUmO8nJTUPQW5wS0UliCfhSTFN-PI9nEXbXG0I0whL8QXSbzq6kMvYsZ-XcvyoApfvBCn7-gJbm3PtodBJadGiFZvXOGgkH7MTGck7L52vHsJybUyBBV~T~s6ba7HUiVMLTAs82~fYfLV9BcO925knLjL-Q &Key-Pair-Id=APKAJLO HF5GGSLRBV4ZA. Acesso em: 13 nov. 2021.

ROMANCE, A. M. M.; GUEVARA-PÉREZ, E.; MEJIA MARCACUZCO, A. Need for integrated water resources management. **Dyna, Energia y Sostenibilidad**, [s.l.], v. 11, n. 1, p. 1-14, jan./dec. 2022.

ROSS, A. G.; RAHMAN, M.; ALAM, M.; ZAMAN, K.; QADRI, F. Can we 'WaSH' infectious diseases out of slums? **Int J Infect Dis.**, [s.l.], v. 92, p. 130-132, 2020.

SAAD, I.; RALHA, N.; ABUKHADRA, M. R.; ZOUBI, W.A.; KO, Y. G. Recent advances in photocatalytic oxidation techniques for decontamination of water. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 52, p. 103572, apr. 2023.

SAFARALIZADEH, E.; DARZI, S. J.; ABAZARI, R. Visible light-induced degradation of phenolic compounds by Sudan black dye sensitized TiO₂ nanoparticles as an advanced photocatalytic material. **Res. Chem. Intermed.**, [s.l.], v. 43, p. 1197-1209, 2017.

SAFI, C.; ZEBIB, B.; MERAH, O.; PONTALIER, P.-Y.; VACA-GARCIA, C. Morfologia, composição, produção, processamento e aplicações de *Chlorella vulgaris*: Uma revisão. **Renovar. Sustentar. Energia Rev.**, [s.l.], v. 35, p. 265- 278, 2014.

SAIN, A. E.; DIETRICH, A. M.; SMILEY, E.; GALLAGHER, D. L. Assessing human exposure and odor detection during showering with crude 4- (methylcyclohexyl) methanol (MCHM) contaminated drinking water. **Sci. Total Environ.**, v. 538, p. 298-305, 2015.

SCHEFFLER, J. Habitats Subaquáticos. **Ilumine**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 1-9, 2007.

SCHERER FILHO, J. A. **Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento de águas contaminadas com arsênio**. 2019. 187 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SCOPEL, E. **Síntese de nanopartículas de magnetita e incorporação em matriz de acetato de celulose para preparação de nanocompósitos poliméricos**. 2016. 67 f. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

SELVARAJ, V.; KARTHIKA, T. S.; MANSIYA, C.; ALAGAR, M. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1224, p. 129195, 2021.

SEN, A.; PUTRA, M. H.; BISWAS, A. K.; BEHERA, A. K.; GROB, A. Insight on the choice of sensitizers/dyes for dye sensitized solar cells: A review. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 213, p. 111087, may 2022.

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P.; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.

112-133, 2016.

SHAHID, M.; SHAHID, I.; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 53, p. 310-331, 2013.

SHANMUGAM, V.; MANOHARAN, S.; ANANDAN, S.; MURUGAN, R. Performance of dye sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. **Spectrochim Acta**, Part A, [s.l.], v. 104, p. 35-40, 2012.

SHEEHAN, J. Engineering direct conversion of CO₂ to biofuel. **Nature Biotechnology**, [s.l.], v. 27, p. 1128–1129, 2009.

SHEN, H.; WEI, H.; PAN, Z.; LU, Y.; WANG, Y. Preparation and characterization of SrTiO₃-Ag/AgCl hybrid composite with promoted plasmonic visible light excited photocatalysis. **Appl. Surf. Sci.**, [s.l.], v. 423, p. 403-416, nov. 2017.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; FAN, H. J. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. **J. Hazard. Mater.**, [s.l.], v. 113, p. 201-208, 2004.

SIDDICK, S. Z.; LAI, C. W.; JUAN, J. C. An investigation of the dye-sensitized solar cell performance using graphene-titania (TrGO) photoanode with conventional dye and natural green chlorophyll dye. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, [s.l.], v. 74, p. 267-276, feb. 2018.

SILVA, W. L. da. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais**. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SILVA, J.; ALVES, C.; PINTEUS, S.; REBOLEIRA, J.; PEDROSA, R.; BERNARDINO, S. Chapter 3.10 – *Chlorella*. **Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements**, [s.l.], p. 187-193, 2019.

SLAMA, H.; BOUKET, A.; POURHASSAN, Z.; ALENEZI, F.; SILINI, A.; CHERIF-SILINI, H.; OSZAKO, T.; LUPTAKOVA, L.; GOLÍŃSKA, P.; BELBAHRI, L. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences**, Switzerland, v. 11, n. 14, 2021.

SMITH, M.; CLAUSEN, T. J. Integrated water resource management: A new way forward. **World Water Council**, [s.l.], v. 152, n. 1-3, p. 333-338, 2015.

SOLÍS, M.; SOLÍS, A.; PÉREZ, H. I.; MANJARREZ, N.; FLORES, M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 47, n. 12, p. 1723-1748, 2012.

SOM, I.; ROY, M.; SAHA, R. Advances in nanomaterial based water treatment approaches for photocatalytic degradation of water pollutants. **ChemCatChem.**, [s.l.], v.12, n. 13, p. 3409-3433, 2020.

SORNALINGAM, K.; MCDONAGH, A.; ZHOU, J. L.; JOHIR, M. A. H.; AHMED, M. B. Photocatalysis of estrone in water and wastewater: Comparison between Au-TiO₂ nanocomposite and TiO₂, and degradation by-products. **Sci. Total Environ.**, [s.l.], v.

610-611, p. 521-520, jan. 2018.

SPEARS, K. Developments in food colourings: the natural alternatives. **Trends in Biotechnology**, [s.l.], v. 6, n. 11, p. 283-288, 1988.

SUN, Y.; HAN, T.; LU, W.; WANG, Y.; JIANG, D.; ABBASI, H. N.; GUO, Z. J.; ZHANG, S.; LI, B.; WANG, X.; DAI, H. Effects of nano metal oxide particles on denitrifying phosphorus removal system: Potential stress mechanism and recovery strategy. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 875, p. 162706, jun. 2023.

TAUDUL, B.; TIELENS, F.; CALATAYUD, M. On the origin of Roman activity in anatase TiO₂ (nano) materials: An ab initio investigation of surface and size effects. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 13, 1856, 2023.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. David. **Wastewater engineering treatment and reuse**. Boston, US: McGraw-Hill Higher Education, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático**, [s.l.], v. 3, p. 83, 2004.

THOME, I.; PETTITT, M. E.; CALLOW, M. E.; CALLOW, J. A.; GRUNZE, M.; ROSENHAHN, A. Conditioning of surfaces by macromolecules and its implication for the settlement of zoospores of the green alga *Ulva linza*. **Biofouling**, [s.l.], v. 28, n. 5, p. 501-510, 2012. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22594397/>. Acesso em: 23 set. 2021.

TIAN, F.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; PAN, C. Roman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. **J Phys Chem C**, [s.l.], v. 116, n. 13, p. 7515-7519, 2012.

TOUMAZATOU, A.; ARFANIS, M. K.; PANTAZOPOULOS, P. A.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P.; STEFANOPOULOS, N.; LIKODIMOS, V. Slow-photon enhancement of dye sensitized TiO₂ photocatalysis. **Mater. Lett.**, [s.l.], v. 197, p. 123-126, 2017.

TUZEN, M.; SARI, A.; SALEH, T. A. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. **J. Environ. Gerenciar.**, [s.l.], v. 206, p. 170-177, 2018.

UNIÃO EUROPEIA. **Catálogo de Alimentos Novos da UE**. Sem data de Publicação. Disponível em: https://ec.europa.eu/food/safety/novel_food/catalogue/search/pub lic/?event=home&seqfce=103&ascii=0#. Acesso em: 20 nov. 2021.

VALDIVIA, V. B.; BUTRÓN, R. O.; REYNOSO, M. P.; GARCIA, A. H.; EUROPA, E. C. *A administração de Chlorella vulgaris previne o estresse oxidativo causado por HgCl₂ e o dano celular no rim*. **J. Appl. Phycol.**, [s.l.], v. 23, p. 53-58, 2011.

VALLEJO, W.; DIAZ-URIBE, C.; CANTILLO, Á. Methylene blue photocatalytic degradation under visible irradiation on TiO₂ thin films sensitized with Cu and Zn tetracarboxyphthalocyanines. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, [s.l.], v. 299, p. 80-86, 2015.

VAN LIER, J. B.; HUIBERS, F. From unplanned to planned agricultural reuse: making an asset out of wastewater. **Irrig. Drain. Syst.**, [s.l.], v. 24, n. 1-2, p. 143- 152,

2010.

VAN, H. T.; NGUYEN, L. H.; HOANG, T. K.; NGUYEN, T. T.; TRAN, T. N. H.; NGUYEN, T. B. H.; NGUYEN, X. C. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l.], p. 100670, 2020.

VAZ, B.; PÉREZ-LORENZO, M. Desvendando as relações estrutura- desempenho em fotocatalisadores de TiO₂ sensibilizados por porfirina. **Nanomateriais**, [s.l.], v. 13, n. 6, p. 1097, mar. 2023.

VINU, R.; POLISETTI, S.; MADRAS, G. Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds. **Chem. Eng. J.**, [s.l.], v. 165, p. 784-797, 2010.

VÖRÖSMARTY, C. J.; MCINTYRE, P. B.; GESSNER, M. O.; DUDGEON, D.; PRUSEVICH, A.; GREEN, P.; GLIDDEN, S.; BUNN, S. E.; SULLIVAN, C. A.; REIDY LIERMANN, C.; DAVIES, P. M. Ameaças globais à segurança hídrica humana e à biodiversidade dos rios. **Nature**, [s.l.], v. 467, p. 555-561, 2010.

VOUGIOUKALAKIS, G. C.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; STERGIOPOULOS, T.; FALARAS, P. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Coord. Chem. Rev.**, [s.l.], v. 255, p. 2602-2621, 2011.

WELLBURN, R. A determinação espectral de clorofilas a e b, bem como carotenóides totais, usando vários solventes com espectrofotômetro de diferentes resoluções. **J. Plant Physiol.**, [s.l.], v. 144, p. 307-313, 1994.

WETCHAKUN, N.; PHANICHPHANT, S. Effect of temperature on the degree of Anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. **Current Applied Physics**, [s.l.], v. 8, n. 3-4, p. 343- 346, 2008.

WIKIPÉDIA. **Vermelho Congo**. Atualizado em 2023. Disponível em: Vermelho Congo – Wikipédia, a enciclopédia livre (wikipedia.org). Acesso em: 23 mar. 2023.

WILLEMSEN, R. E.; HAILEY, A. Efeitos da pulverização dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T em uma população da tartaruga *Testudo hermanni* no sul da Grécia. **Poluição Ambiental**, [s.l.], v. 113, n. 1, p. 71-78, 2001.

WONGCHAREE, K.; MEEYOO, V.; CHAVADEJ, S. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, [s.l.], v. 91, p. 566-571, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Preventing disease through healthy environments**: towards an estimate of the environmental burden of disease. Genève: WHO, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO; THE UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND – UNICEF. **Water for life**: make it happen. Genève: WHO, 2005. Disponível em: http://www.wssinfo.org/en/40_wfl_2005.html. Acesso em: 1 ago. 2006.

WU, C.; MAURER, C.; WANG, Y.; XUE, S.; DAVIS, D. L. Environ. **Perspectiva de Saúde**, [s.l.], v. 107, p. 251-256, 1999.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chem. Phys. Lett.**, [s.l.], v.

393, p. 51-57, 2004.

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: A Review. **Recent Pat. Eng.**, [s.l.], v. 2, p. 7, 2008.

ZHANG, L.; HU, J.; ZHU, R.; ZHOU, Q.; CHEN, J. Degradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium. **Appl Microbiol Biotechnol**, [s.l.], v. 97, p. 3687-3698, 2013.

ZHANG, S.; HEYES, D. J.; FENG, L.; SUN, W.; JOHANNISSEN, L. O.; LIU, H.; LEVY, C. W.; LI, X.; YANG, J.; YU, X.; LIN, M.; HARDMAN, S. J. O.; HOEVEN, R.; SAKUMA, M.; HAY, S.; LEYS, D.; RAO, Z.; ZHOU, A.; CHENG, Q.; ZHENG, G. D.; OUYANG, W.; YAN, M.; DU, F. L. O progresso da pesquisa farmacológica da clorofila e seus derivados. **Farmácia Centro-Sul** [em chinês], [s.l.], v. 4, p. 146-148, 2006.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

ZSALZSABIL, N. A.; RISJANI, Y.; FIRDAUS, M.; KARIMAH, K. Growth of *Arthrospira platensis* with Different Nitrogen Sources. **Jurnal Penelitian Pendidikan IPA**, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 1523-1529, 2023.

ZYOUD, A.; ZAATAR, N.; SAADEDDIN, I.; HELAL, M. H.; CAMPET, G.; HAKIM, M.; PARK, D.; HILAL, H. S. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. **Solid State Sci.**, [s.l.], v. 13, p. 1268-1275, 2011.