

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

FRANCIELLI CASANOVA MONTEIRO

**Estudo comparativo entre BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ no processo de fotocatalise
heterogênea**

PONTA GROSSA
2020

FRANCIELLI CASANOVA MONTEIRO

Estudo comparativo entre BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ no processo de fotocatalise heterogênea

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara

PONTA GROSSA
2020

Monteiro, Francielli Casanova
M775 Estudo comparativo entre BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ no processo de fotocatalise heterogenea / Francielli Casanova Monteiro. Ponta Grossa, 2020.
125 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara.

1. BiFeO_3 . 2. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. 3. Síntese de estado sólido. 4. Síntese de pechini. 5. Fotocatálise heterogênea. I. Fujiwara, Sergio Toshio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

FRANCIELLI CASANOVA MONTEIRO

“ESTUDO COMPARATIVO ENTRE BiFeO_3 E $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.


Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador)

UEPG/PR


Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

UNICENTRO/PR


Profa. Dra. Adriane Martins de Freitas

UTFPR/PR


Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro

UEPG/PR


Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

UEPG/PR

Ponta Grossa, 20 de fevereiro de 2020.

Aos meus pais Marilene e Antônio, e
ao meu marido, João Frederico.

AGRADECIMENTOS

Quando eu via as teses de doutorado, essa sempre foi a primeira parte que eu lia e, ficava imaginando como seria o dia em que fosse eu escrevendo. Tinha certeza que eu estaria mais emotiva do que normalmente sou, mas não tinha ideia do quanto...

Primeiramente agradeço a Deus, porque os Teus planos para a minha vida sempre foram maiores do que os meus sonhos. Muitas vezes eu questioneei e não entendia muito bem o porquê de ter chego até a Química, mas agora tudo faz sentido!

Agradeço aos meus pais, que nunca entenderam muito bem o que eu estava fazendo, mas sempre falam orgulhosos da “filha que faz doutorado”. Vocês me educaram, fizeram o melhor que conseguiam e me ensinaram que tudo na vida se conquista com muito trabalho e honestidade, amo vocês!

Ao meu marido João Frederico, por me acalmar todas as vezes que eu pensei em desistir (e sim, foram muitas) e me incentivar a estudar desde que nos conhecemos. Ao pesquisador que você é, sempre me ajudando com as sínteses, com os resultados, entrando de cabeça nesse doutorado junto comigo, a sua dedicação com a pesquisa me inspira. Obrigada por tudo, eu te amo muito!

Ao Professor Dr. Sergio Toshio Fujiwara, que aceitou me orientar. Obrigada por sempre me receber com tanto carinho desde a nossa primeira conversa, pelas risadas, por me incentivar, apoiar, entender as minhas dificuldades e me ajudar a superá-las, enfim, por acreditar em mim. Você não me deu somente uma oportunidade de estudo, mas de mudança de vida. Sempre serei muito grata por tudo.

À minha amiga e incentivadora Rafaela, obrigada pelos conselhos e por confiar em mim. Obrigada por me fazer acreditar que eu conseguiria fazer este trabalho antes mesmo dele existir. Desde os remotos tempos de laboratório de Microbiologia da UTFPR que cuidamos uma da outra, e assim será para sempre!

Às amigas que a UEPG me trouxe: Elenice, Renata, Aline, Ariane, Ivelise, Flavia, Cinthia, Camila, Jucimara, Lucas Lion, Carlos Guilherme, Raphaela e

Maycon. Obrigada pelas nossas conversas durante os experimentos, discussão dos resultados, infinitas risadas e festas sem motivo específico, compartilhando alegrias e frustrações. Tem muito de vocês nesse trabalho, sou grata por tê-los em minha vida!

Às alunas que trabalharam comigo na iniciação científica, Amanda e a Paloma (que agora é aluna de doutorado), parte dos resultados desta tese são frutos dos trabalhos de vocês. Sinto-me feliz por saber que contribuí de alguma maneira com a formação de vocês.

Ao Grupo de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos e Tratamento de Resíduos (GDMIT), em especial Joslaine, Davi, Vitor e Ricardo. Também aos amigos que dividiram o laboratório, Carlos e Adolar, pela troca de experiências e pelas inúmeras discussões de resultados, auxílio com as análises e trabalhos em conjunto.

À Professora Dra. Elaine Tiburtius por disponibilizar a metodologia para detecção dos fármacos estudados, além das inúmeras conversas para que conseguíssemos bons resultados, desde a qualificação até a finalização deste trabalho.

À Professora Dra. Adriane Freitas que além de aceitar compor a banca desta tese, também disponibilizou o seu laboratório para a realização dos ensaios de toxicidade.

Aos professores Dra. Eryza de Castro, Dr. Luis Antonio Pinheiro por aceitarem compor a banca de defesa.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu/UEPG) pela realização das análises. À Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao Departamento de Química e ao Programa de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO pela infraestrutura e condições para minha formação acadêmica.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma maneira para este trabalho.

“É um paradoxo, porém uma grande verdade,
dizer que quanto mais conhecimento adquirimos, mais
ignorantes nos tornamos em termos absolutos, pois é
apenas através do conhecimento que nos tornamos
conscientes de nossas limitações”

Nikola Tesla

RESUMO

Nesta pesquisa, os materiais BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ foram sintetizados pelos métodos de reação do estado sólido e Pechini, e depois verificado qual material apresentava a melhor atividade fotocatalítica. Para a síntese de BiFeO_3 em ambas as rotas, os pós foram calcinados a 700°C por 10 horas e sintetizados a 750°C por 10 h. Já para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ que também foi sintetizado por ambas as sínteses, com diferença na estequiometria e temperatura de calcinação (800°C - 12 h) e sinterização 850°C - 10h). A caracterização das amostras foi obtida por Difração de Raios-X, Espectroscopia Raios-X por Energia Dispersiva acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível, Espectroscopia de Reflectância Difusa, Fisiossorção de N_2 e Análise de Potencial Zeta. Os testes de degradação ocorreram em reator de bancada, onde as pastilhas foram submersas em soluções de 250 mL do corante tartrazina, triclosan e triclocarban com condições otimizadas por um planejamento experimental 2^2 . Também foram realizados testes de fitotoxicidade e ecotoxicidade nas soluções antes e após tratamentos fotoquímicos, além de adsorção das moléculas dos contaminantes nas pastilhas e ensaios de reutilização dos materiais. Com os resultados da caracterização, verificou-se que BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, sintetizados pelas duas sínteses, apresentaram diferenças significativas em termos de morfologia, sendo que os materiais oriundos do método de Pechini foram os que apresentaram maior pureza nas fases formadas, melhores valores de área superficial, maior número de poros e menores energias de *bandgap*. Quanto às atividades fotocatalíticas, os dois materiais obtidos por ambas as sínteses, apresentaram taxas de degradação consideráveis para os três contaminantes, contudo, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini foi o que apresentou os melhores dados: 99% de degradação de tartrazina, 91% do triclosan e 99% do triclocarban. Para todos os ensaios de adsorção foi percebido que existe uma adsorção não significativa, porém necessária para que o processo fotocatalítico ocorra. Em relação ao reuso das pastilhas, foi comprovado que o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ permanece estável e eficiente frente a 10 testes. Para os ensaios de ecotoxicidade realizados, houve redução da toxicidade, quando comparada com as soluções sem nenhum tipo de tratamento, porém as soluções que tiveram o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ como semicondutor durante a fotocatalise, apresentaram os melhores resultados. Conclui-se então, que o material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini foi o melhor fotocatalisador, se mostrando eficiente para uma futura aplicação industrial.

Palavras-chave: BiFeO_3 ; $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; síntese de estado sólido, síntese de Pechini, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

In this work, the BiFeO_3 and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ materials were synthesized by the solid-state and Pechini reaction methods, and afterwards the material showed the best photocatalytic activity. For the synthesis of BiFeO_3 in both routes, the powders were calcined at 700°C for 10 hours and synthesized at 750°C for 10 h. For $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, which was also synthesized by both syntheses, with a difference in stoichiometry and calcination temperature (800°C - 12 h) and sintering 850°C - 10h). The characterization of the samples was obtained by X-Ray Diffraction, X-Ray Spectroscopy by Dispersive Energy coupled to Scanning Electron Microscopy by Field Emission, Spectroscopy in the Ultraviolet-Visible Region, Diffuse Reflectance Spectroscopy, N_2 Physiosorption and Analysis of Zeta Potential. The degradation tests took place in a bench reactor, where the pellets were submerged in 250 mL solutions of the tartrazine dye, triclosan and triclocarban with conditions optimized by an experimental design 2^2 . Phytotoxicity and ecotoxicity tests were also carried out on the solutions before and after treatments photochemicals, in addition to adsorption of the contaminant molecules in the pellets and reuse tests of the materials. With the results obtained in the characterization, it was found that BiFeO_3 and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, synthesized by the two syntheses, showed significant differences in terms of morphology, surface area, bandgap energy and surface charge. As for the photocatalytic activities, the two materials obtained by both syntheses, presented considerable degradation rates for the three contaminants, however, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ synthesized by the Pechini method was the one that presented the best data: 99% tartrazine degradation, 91% of triclosan and 99% of triclocarban. For all the adsorption tests it was noticed that there is a non-significant adsorption, however necessary for the photocatalytic process to occur. Regarding the reuse of the pellets, it was proven that $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ remains stable and efficient in the face of 10 tests. For the ecotoxicity tests performed, there was a reduction in toxicity when compared to solutions without any type of treatment, however the solutions that had $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ as a semiconductor during photocatalysis, showed the best results. It is concluded, then, that the $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ material synthesized by the Pechini method was the best photocatalyst, proving to be efficient for a future industrial application.

Keywords: BiFeO_3 ; $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; solid state synthesis, Pechini synthesis, heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do Tartrazina	26
Figura 2. Estrutura do Triclosan	29
Figura 3. Estrutura do Triclocarban	31
Figura 4. Representação esquemática da fotocatalise heterogênea.	33
Figura 5. Representação da estrutura cristalina de BiFeO_3	38
Figura 6. Diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$:	39
Figura 7. Representação da estrutura cristalina de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	40
Figura 8. Pastilhas de BiFeO_3	44
Figura 9. Pastilhas de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	45
Figura 10. Representação do reator de bancada usado nos ensaios de fotólise e fotocatalise.....	48
Figura 11. Padrões DRX de BiFeO_3 obtidos pelo método de Estado Sólido e Pechini.....	56
Figura 12. Padrões de DRX de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ obtidos pelo método de Estado sólido e Pechini.....	57
Figura 13. Imagens microscopia eletrônica de varredura de BiFeO_3 sintetizadas usando a reação em estado sólido.....	57
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ usando Pechini.....	59
Figura 15. Imagens microscopia eletrônica de varredura de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizadas usando a reação em estado sólido.....	60
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de BiFeO_3 sintetizadas usando Pechini	62
Figura 17. <i>Bandgap</i> calculados pelo método de <i>Tauc Plot</i> para BiFeO_3 sintetizada pela reação do estado sólido.....	63

Figura 18. <i>Bandgap</i> calculados pelo método de <i>Tauc Plot</i> para BiFeO_3 sintetizada pelo método Pechini.....	64
Figura 19. <i>Bandgap</i> calculados pelo método de <i>Tauc Plot</i> para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizada pela reação do estado sólido.....	65
Figura 20. <i>Bandgap</i> calculados pelo método de <i>Tauc Plot</i> para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizada pelo método de Pechini.....	65
Figura 21. Ensaio de fotólise da solução do Tartrazina (80 mg L^{-1} e pH 3,0) sob radiação visível	70
Figura 22. Comparativo entre fotólise, fotocatalise BiFeO_3 (estado sólido e Pechini) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (estado sólido e Pechini) do corante tartrazina (80 mg L^{-1} ; pH solução 2,0; 2,0g de fotocatalisador).....	77
Figura 23. Comparativo entre fotólise, fotocatalise BiFeO_3 (estado sólido e Pechini) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (estado sólido e Pechini) para triclosan	84
Figura 24. Comparativo entre fotólise, fotocatalise BiFeO_3 (estado sólido e Pechini) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (estado sólido e Pechini) para triclocarban	88
Figura 25. Ensaio de adsorção do corante tartrazina na pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	89
Figura 26. Cromatograma referente ao ensaio de adsorção do triclosan na pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	90
Figura 27. Cromatograma referente ao ensaio de adsorção do triclocarban na pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	91
Figura 28. Porcentagem de degradação após 10 utilizações de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pechini) referente ao corante tartrazina	102
Figura 29. Porcentagem de degradação após 10 utilizações de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pechini) referente a.....	103
Figura 30. Porcentagem de degradação após 10 utilizações de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pechini) referente ao triclocarban	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de rede a, b, c e volume de célula unitária das amostras de BiFeO ₃ sintetizadas por estado sólido e Pechini	55
Tabela 2. Parâmetros de rede a, b, c e volume de célula unitária das amostras de Bi ₂ Fe ₄ O ₉ sintetizadas por estado sólido e Pechini.....	56
Tabela 3. Valores de área superficial obtidos na análise de BET de amostras de ambas as sínteses	67
Tabela 4. Valores obtidos na análise de Zeta para amostras de ambas as sínteses do material BiFeO ₃	68
Tabela 5. Valores obtidos na análise de Zeta para amostras de ambas as sínteses do material Bi ₂ Fe ₄ O ₉	69
Tabela 6. Porcentagens de degradação do Tartrazina obtidas pelo ensaio de fotólise sob radiação visível	70
Tabela 7. Porcentagens de degradação do Triclosan obtidas pelo ensaio de fotólise sob radiação visível	71
Tabela 8. Porcentagens de degradação do Triclocarban obtidas pelo ensaio de fotólise sob radiação visível	72
Tabela 9. Variáveis do planejamento 2 ² para o corante tartrazina	73
Tabela 10. Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2 ² (Estado Sólido). Corante: 80 mg L ⁻¹ e tempo de reação: 120 min	74
Tabela 11. Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2 ² (método de Pechini). Corante: 80 mg L ⁻¹ e tempo de reação: 120 min	74

Tabela 12. Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Estado Sólido). Corante: 80 mg L^{-1} e tempo de reação: 120 min	75
Tabela 13. Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ método de Pechini). Corante: 80 mg L^{-1} e tempo de reação: 120 min.....	75
Tabela 14. Variáveis do planejamento 2^2 para o corante triclosan e triclocarban....	78
Tabela 15. Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (método de estado sólido). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	79
Tabela 16. Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (método de Pechini). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	80
Tabela 17. Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – estado sólido). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	81
Tabela 18. Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – Pechini). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	81
Tabela 19. Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (BiFeO_3 – estado sólido). Triclocarban: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	85
Tabela 20. Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (BiFeO_3 – Pechini). Triclocarban: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	85
Tabela 21. Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – Estado Sólido). Triclocarban: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	86

Tabela 22. Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – Pechini). Triclocarban: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min	87
Tabela 23. Resultado de fitotoxicidade do corante Tartrazina.....	93
Tabela 24. Resultado ecotoxicidade corante tartrazina.....	95
Tabela 25. Resultado de fitotoxicidade do triclosan	96
Tabela 26. Resultado de ecotoxicidade de Triclosan.....	97
Tabela 27. Resultado de fitotoxicidade do triclocarban	99
Tabela 28. Resultados de ecotoxicidade de triclocarban	100

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios-X
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FT	Fator de Toxicidade
Fd	Fator de diluição
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
POA	Processos Oxidativos Avançados
TSC	Triclosan
TCC	Triclocarban
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REFERENCIAL TEORICO	22
2.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL	22
2.2 OS CORANTES	23
2.4 O CORANTE TARTRAZINA	25
2.5 FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE	27
2.5.1 <i>Triclosan</i>	29
2.5.2 <i>Triclocarban</i>	30
2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
2.6.1 <i>Fotocatálise heterogênea</i>	33
2.6.2 <i>Fatores que afetam a fotocatalise</i>	34
2.7 SEMICONDUTORES	37
2.7.1 <i>BiFeO₃</i>	37
2.7.2 <i>Bi₂Fe₄O₉</i>	39
2.8 REÚSO DE FOTOCATALISADORES	41
3 OBJETIVOS.....	42
3.1 OBJETIVO GERAL.....	42
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
4 METODOLOGIA	43
4.1 REAGENTES	43
4.2 SÍNTESES DE BiFeO ₃	43
4.2.1 <i>Síntese por reação de estado sólido</i>	43
4.2.2 <i>Síntese por reação de Pechini</i>	43
4.3 SÍNTESES DE Bi ₂ Fe ₄ O ₉	44
4.3.1 <i>Síntese por reação de estado sólido</i>	44
4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS SEMICONDUTORES.....	45
4.4.1 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	45
4.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)</i>	46
4.4.3 <i>Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) e Cálculos de Bandgap</i>	46
4.4.4 <i>Fisiossorção de N₂</i>	47
4.4.5 <i>Análise de Potencial Zeta</i>	47

4.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	47
4.5.1 Fotocatálise corante amarelo tartrazina	48
4.5.2 Fotólise e Fotocatálise do triclosan e triclocarban	49
4.5.3 Planejamento experimental	49
4.5.4 Teste de adsorção nas pastilhas	50
4.6 TESTES DE TOXICIDADE	50
4.6.1 Ensaio de Fitotoxicidade para <i>Lactuca sativa</i>	50
4.6.2 Ensaio de Ecotoxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>	51
4.7 REUTILIZAÇÃO DAS PASTILHAS.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DE BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	53
5.1.1 Difração de raios-x.....	53
5.1.2 Microscopia Eletrônica de varredura.....	56
5.1.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de Bandgap	63
5.1.4 Fisiossorção de N_2	66
5.1.5 Potencial Zeta.....	68
5.2 TESTES DE DEGRADAÇÃO	69
5.2.1 Ensaios de Fotólise do Corante tartrazina	69
5.2.2 Fotólise triclosan	71
5.2.3 Fotólise Triclocarban	72
5.2.4 Fotocatálise utilizando BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	73
5.2.4.1 Degradação do corante tartrazina.....	73
5.2.4.2 Fotocatálise triclosan	77
5.2.3 Teste de adsorção	89
5.3 TESTES DE ECOTOXICIDADE	92
5.3.1 Amostras de Corante Tartrazina	92
5.3.1.1 Testes de Toxicidade <i>Lactuca sativa</i> (Alface)	92
5.3.1.2 Ecotoxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	94
5.3.2 Amostras de Triclosan	95
5.3.2.1 Testes de Toxicidade <i>Lactuca sativa</i> (Alface)	96
5.3.2.2 Ecotoxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	97
5.3.3 Amostras de Triclocarban	98
5.3.3.1 Testes de Toxicidade <i>Lactuca sativa</i> (Alface)	98

5.3.3.2 Ecotoxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	100
5.4 REÚSO DA PASTILHA APÓS 10 DEGRADAÇÕES	101
6 CONCLUSÃO.....	105
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	107
REFERÊNCIAS.....	108
APENDICE A: RESULTADOS DE ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	122

1 INTRODUÇÃO

O aumento na população mundial juntamente com a alta atividade das indústrias tem resultado em inúmeros impactos na qualidade da água superficial e subterrânea, bem como no seu tratamento. Em vista disto, nos últimos anos a determinação de leis ambientais mais rígidas, a maior conscientização sobre os riscos imediatos à saúde humana e a carência na manutenção dos recursos naturais, têm impulsionado esforços com o intuito de minimizar a contaminação das águas, juntamente com os avanços no tratamento, gestão e monitoramento (BENINCÁ et al., 2013).

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

Dentre os listados, destaca-se o corante amarelo tartrazina, o qual parece causar o efeito mais alérgico de todos os corantes consumidos pela indústria alimentícia, particularmente entre asmáticos. Para os seres humanos a tartrazina é considerada altamente tóxica e pode atuar como catalisador na hiperatividade e outros problemas comportamentais (LI et al., 2014; LIU et al., 2006). Também pode causar enxaquecas, eczema, cancro da tireoide e lúpus (GARCÍA-ZALETA et al., 2014; KIBOMBO et al., 2013; LAM; SIN; MOHAMED, 2016). Uma variedade de respostas imunológicas tem sido atribuída à ingestão de tartrazina, incluindo ansiedade, depressão, visão turva, coceira, fraqueza geral, sensação de sufocação, manchas roxas na pele e perturbação do sono (LIU; QI; LU, 2010). Portanto, a remoção de corantes perigosos de águas residuais usando meios econômicos tornou-se um real desafio para a comunidade científica (JIANG et al., 2011).

Além dos corantes, existem outros produtos que causam efeitos negativos ao meio ambiente e são chamados de emergentes (NAIDU et al., 2016). Pode-se destacar os fármacos, compostos usados em produtos de higiene pessoal, hormônios, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas entre outros. Essa

classe, não possui regulamentações de controle da sua presença no meio ambiente ou em efluentes, mesmo sabendo que muitos compostos podem causar sérios danos em corpos hídricos, ao meio ambiente e a saúde humana e animal(RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ et al., 2014).

O triclosan é um fármaco de poderosa ação fungicida e bactericida que tem a sua presença em diversos produtos de higiene pessoal, como pastas de dentes e sabonetes líquidos além de alguns brinquedos. Este é caracterizado como um composto orgânico, lipofílico e sintético e reconhecido como um poluente de preocupação emergente (CHEREDNICHENKO et al., 2012; KOSERA et al., 2017; SON; KHIM; ZOH, 2010; TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

Estima-se que anualmente são produzidas cerca de 1500 toneladas de triclosan, onde um percentual desta quantidade acaba contaminando meios aquáticos (TOHIDI; CAI, 2016). Dados recentes, demonstram que a presença destes em efluentes com concentrações que variam entre 0,01 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, em águas superficiais e também no corpo humano onde o mesmo foi identificado em análises de urina e leite materno (NAIDU et al., 2016; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2014).

Outro fármaco com características semelhantes é o triclocarban (TCC), que desde 1957, nos Estados Unidos, foi adicionado a detergentes, cosméticos e outros produtos de cuidado pessoal, em níveis de 0,5 a 5% para prevenção de deterioração e infecções microbianas. Oitenta e quatro por cento de todos os sabonetes antimicrobianos vendidos nos Estados Unidos possuem TCC em sua composição. Este composto é altamente tóxico para mamíferos, pois interfere negativamente em sua reprodução(HALDEN; PAULL, 2005).

O descarte direto em corpos hídricos ou efluentes que não tenham passado por algum tratamento inicial são grandes responsáveis pela causa de impactos ambientais, como riscos à vida aquática e a sua volta, bem como da população humana (DAMODAR; YOU, 2010)(DAMODAR; YOU, 2010).

As tecnologias convencionais de tratamento de contaminantes emergentes incluem o sistema biológico baseado em lodo ativado convencional, adsorção por carvão ativado, filtração por membrana e tratamentos como a cloração, ozonização,

irradiação UV e permanganato oxidação. No entanto, ocasionalmente esses processos não conseguem remover suficientemente os contaminantes emergentes das águas utilizadas para reúso (GLUGOSKI; DE JESUS CUBAS; FUJIWARA, 2017; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; ZUCCATO et al., 2006). Dentre as tecnologias alternativas para sanar os problemas já mencionados, encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se mostram eficientes no tratamento de poluentes de difícil degradação, como fármacos, hormônios, corantes, entre outros (ZHAO et al., 2016). São exemplos destes processos: Fenton, O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea, eletro-Fenton.

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea é promissora para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos e efluentes industriais. Ela foi descoberta no início dos anos 70 em um trabalho de Fujishima e Honda (1972), onde observaram a clivagem fotoinduzida da água em uma célula fotoeletroquímica possuindo um ânodo de TiO_2 (HOFFMANN et al., 1995; OLIVEIRA et al., 2011).

A fotocatalise heterogênea baseia-se na utilização de semicondutores, ou seja, materiais com condução elétrica intermediária entre os metais e isolantes. Os materiais, como o TiO_2 entre outros, são chamados de semicondutores por possuírem uma região proibida de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), sendo esta região denominada de *bandgap*. Quando um semicondutor é irradiado por uma radiação eletromagnética os elétrons da BV podem ser excitados para a BC desde que a energia dessa radiação seja no mínimo igual à energia de *bandgap*. Nessa situação, ocorre a formação de uma lacuna na banda de valência. Na fotocatalise heterogênea, a produção de pares elétron/lacuna é utilizada para a formação de radicais hidroxilas e agentes oxidantes através da interação de moléculas de água com a lacuna na BV e com o elétron na BC, respectivamente. Os materiais semicondutores possuem dois níveis de energia: a banda de valência (BV), e a banda de condução (BC). Quando um fotocatalisador é irradiado, com luz ultravioleta ou visível, e energia maior que a sua energia de *bandgap*, os elétrons são excitados para BC formando assim, buracos na BV. O buraco tende a oxidar a água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxila (OH), radicais esses que são agentes altamente oxidantes. Já o

elétron excitado que está na banda de condução, tende a reagir com oxigênio (O_2), formando espécies de oxigênio reativas (OLIVEIRA, 2013).

A fotocatalise pode gerar substâncias estáveis se realizada em poluentes orgânicos, ou seja, transformando os resíduos orgânicos em dióxido de carbono e água. Além disso, a fotocatalise torna-se atraente, visto que os catalisadores podem ser reutilizados, reduzindo os custos do processo de tratamento de efluentes (CASANOVA MONTEIRO et al., 2018; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Atualmente, os materiais $BiFeO_3$ e $Bi_2Fe_4O_9$ vem sendo estudado como fotocatalisador na degradação de compostos como corantes, por exemplo, sob irradiação de luz visível por possuírem *bandgap* de 1.9-2.0 eV (ZHAO et al., 2011). Além disso, existem outros trabalhos envolvendo $BiFeO_3$ e $Bi_2Fe_4O_9$ como fotocatalisador, degradando corantes azul indigotina, azul de metileno e vermelho de metila (CUI et al., 2016; ZHANG et al., 2011a). Porém, na literatura ainda não foi reportado o uso desses materiais para degradação do corante amarelo tartrazina e para os fármacos triclosan e triclocarban, o que demonstra a importância do presente estudo.

2 REFERENCIAL TEORICO

2.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Com as crescentes demandas pela água, tais como para uso doméstico, industriais e para a agricultura, essas grandes quantidades somadas a uma má utilização e aproveitamento durante o seu uso, acabam tendo como resultado sérios problemas com os recursos hídricos em todo o mundo. Uma das causas dos maiores problemas são as explorações indiscriminadas de mananciais e recursos hídricos, que tem levado ao desperdício, ocasionando a degradação total de vários rios, açudes, lagos e aquíferos subterrâneos. Ou seja, uma grande parte da água extraída para as atividades humanas, independentemente da fonte, é utilizada de forma ineficaz (HASS et al., 2020).

Visto que, muitos dos processos industriais tendem a ser poluentes, logo são responsáveis por liberar grande quantidade de resíduos contendo espécies tóxicas e em alguns casos, persistentes a tratamento, este se torna um dos principais fatores de risco à contaminação ambiental, afetando diretamente a qualidade do ar, solo e principalmente das águas naturais (ALMEIDA et al., 2004; KUNZ et al., 2002).

Uma das principais causas da contaminação de águas, com consequente destruição das comunidades biológicas existentes neste meio, são os erros nos processos industriais, a ineficiência no tratamento dos efluentes e a disposição inadequada dos resíduos (FREIRE et al., 2000; PEREIRA; FREIRE, 2005).

Existem vários contaminantes neste meio, pode-se destacar os fármacos, hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas, compostos fenólicos e corantes. Esses compostos têm capacidade de produzir impactos negativos na saúde humana, bem como no meio ambiente, pois entre as suas características estão a alta toxicidade e baixa biodegradabilidade (ZHANG et al., 2011b).

Devido a esses fatos, a contaminação das águas naturais tem chamado atenção da comunidade científica, que cada vez mais desenvolvem estudos visando novas tecnologias, buscando alternativas mais viáveis e com baixo custo, com maior eficiência. Atualmente, estudos apresentam vários métodos para a remoção de tais poluentes orgânicos das águas, entre eles, adsorção, biodegradação e fotodegradação (ALI; AL-AFIFY; GOHER, 2018; FAN et al., 2018; SAHNOUN et al.,

2018; SRINIVASAN; SADASIVAM, 2018; WANG et al., 2018a; ZARRABI et al., 2019).

2.2 OS CORANTES

Os corantes podem ser de origem natural ou artificial, e são utilizados por uma grande variedade de indústria, com seguimentos diferentes, como por exemplo, indústrias de papel, têxteis, couros, cosméticos, farmacêutica e de alimentos (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; WANG; JIA; WANG, 2011; ZARRABI et al., 2019).

De maneira geral, os corantes possuem estruturas moleculares complexas que constituem de dois grupos principais: os grupos cromóforos e auxocromos ou funcionais, que são responsáveis pela cor e se constituem sistemas de elétrons deslocalizados com duplas ligações conjugadas. Os auxocromos são substituintes elétron-sacadores ou elétron-doadores, causam a intensificação da cor dos grupos cromóforos devido a uma alteração da energia do sistema de elétrons. Os mais importantes grupos cromóforos são os azos ($-N=N-$), carbonila ($>C=O$), nitro ($-NO_2$) e nitroso ($-N=O$). Os auxocromos mais comuns são os grupos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Em relação a estrutura química são comumente classificados como nitros, nitrosos, azos ou azóicos, antraquinônicos, triarilmetanos, xantenos, indofenólicos, tiazinas, indigóides, entre outros (AJMAL et al., 2014; SILVA et al., 2012; XU et al., 2004)

No que diz respeito a estrutura química, os azocorantes, que contém um ou mais grupos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, são os mais utilizados devido à sua versatilidade e fácil solubilidade (WANG et al., 2003). Acredita-se que aproximadamente 70% dos corantes utilizados pelas indústrias são dessa classe (THIAM et al., 2014). As características que mais atraem as indústrias para a utilização desses compostos estão a ampla variedade de cor, alta estabilidade, especialmente frente a oxigênio, luz, e mudanças de temperatura, diminuição de contaminação por micro-organismos, além é claro, do baixo custo desse produto (QUIROGA, 2016; ZÜLAL et al., 2017).

Estima-se que mais de 15% da produção mundial de corantes é descartada durante os processos industriais, o que acaba gerando grande carga de efluentes

contendo tais compostos, sendo assim, os corantes se tornam um dos principais poluentes de vários segmentos industriais (BENDJAMA et al., 2018; EL-KASSAS; MOHAMED, 2014)(BENDJAMA et al., 2018; EL-KASSAS; MOHAMED, 2014).

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

Os azocorantes são o subgrupo de corantes mais utilizados e assim, estão entre os poluentes ambientais mais notórios e difundidos associados à vários setores industriais. Isso devido às suas propriedades como persistência, toxicidade e alta solubilidade em água. Além disso, são conhecidos como não biodegradáveis e por seu potencial para a formação de aminas aromáticas tóxicas e outros produtos que apresentam potencialidades carcinogênicas e mutagênicas. Tudo isso, pode refletir em prejuízos ambientais graves, bem como em efeitos adversos à saúde humana (DOS SANTOS et al., 2018; OANCEA; MELTZER, 2013)

2.3 OS CORANTES NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

A indústria de alimentos é caracterizada pela utilização de uma ampla variedade de compostos, chamados de aditivos, que tem por objetivo agregar valor aos produtos assim como chamar atenção para seus produtos. Porém seu uso desenfreado, os coloca na classe dos principais poluentes do setor industrial (BENINCÁ et al., 2013). Sendo assim, o uso de corantes como aditivos alimentícios tem sido altamente explorado e conseqüentemente, tem também aumentado a preocupação quanto aos riscos toxicológicos desses produtos e/ou seus metabólitos no organismo humano bem como sua interferência nos corpos d'água quando lançados através dos efluentes dessa indústria.

A legislação no Brasil para corantes alimentícios, por meio da resolução vigente, RDC nº 239 de 26 de julho de 2018 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), estipula o uso de onze corantes artificiais: Amarelo Crepúsculo, Azul Brilhante, Amaranto, Azorrubina, Eritrosina, Indigotina, Verde Rápido, Azul Patente V, Ponceau 4R, Vermelho 40 e o Tartrazina (BRASIL, 2018).

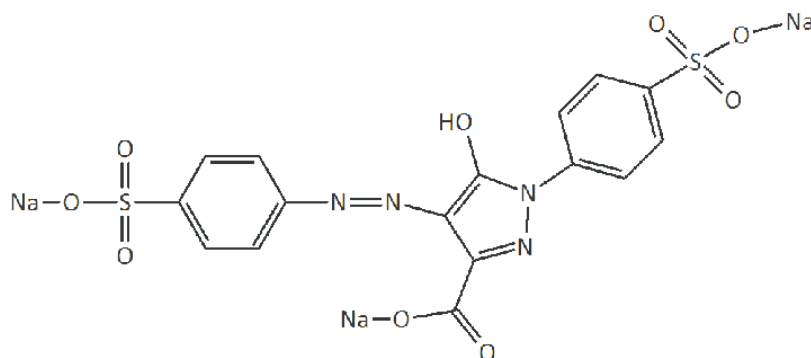
Assim como em outros setores industriais, o grupo de corantes sintéticos mais utilizados pela indústria alimentícia são os corantes azo, entre eles o Amaranto, Ponceau 4R, Vermelho 40, Amarelo Crepúsculo, Azorrubina e o Tartrazina (PRADO; GODOY, 2003).

2.4 O CORANTE TARTRAZINA

O amarelo tartrazina é um corante ácido do tipo azo com grupo sulfônico em sua estrutura. Trata-se de uma molécula polar e por isso apresenta alta solubilidade em água. É utilizada na indústria alimentícia como corante para doces, balas, gomas, sucos, refrigerantes, sorvetes e mostardas; bem como na indústria farmacêutica e cosmética (sabonetes, colônias, xampu e creme dental) (KASHANIAN; ZEIDALI, 2011).

Dentre os azocorantes aplicados na indústria de alimentos, o Tartrazina é amplamente utilizado, pois apresenta estabilidade à luz, temperatura e pH, superior aos demais, além do bom custo benefício. Porém, o Tartrazina é o corante que mais tem despertado a atenção quanto a questão toxicológica e alérgica (ZÜLAL et al., 2017).

O Tartrazina possui fórmula molecular $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, massa molar igual a 534,35781 g.mol⁻¹ e solubilidade em água de 20g/100 mL. É classificado como um corante azo, aniônico, com grupo sulfônico em sua estrutura, representada na figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do Tartrazina

Fonte: FREITAS et.al. 2014

Segundo dados da literatura, o Tartrazina é o mais alérgico de todos os corantes que são utilizados na indústria alimentícia, em especial, as pessoas que tem asma e intolerantes ao ácido acetilsalicílico, devido a isso os rótulos das embalagens dos produtos devem especificar a presença do mesmo e o seu consumo máximo diário recomendado é de $7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Quando se trata de saúde humana, o Tartrazina é considerado potencialmente tóxico, sendo apontado como possível catalisador da hiperatividade e entre outros problemas comportamentais (GOSCIANSKA; PIETRZAK, 2015; SAHNOUN et al., 2018).

Uma variedade de problemas à saúde é atribuída à ingestão do Tartrazina, tais como ansiedade, depressão, insônia, enxaquecas, eczema, câncer da tireoide e lúpus (DOS SANTOS et al., 2018; GUPTA et al., 2011; SAHNOUN; BOUTAHALA; KAHOUL, 2018). Além disso, estudos mostraram que o Tartrazina induz o estresse oxidativo, danos ao DNA em camundongos e apresentou um potencial tóxico para os linfócitos humanos em estudos realizados *in vitro* (KASHANIAN; ZEIDALI, 2011; MPOUNTOUKAS et al., 2010).

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

Nos Estados Unidos o FDA (Food and Drugs Administration) exige que o corante tartrazina seja listado no rótulo de todos os produtos que o contenham,

sejam eles medicamentos de uso oral e alimentos, de modo que os consumidores sensíveis possam evitá-lo (ESTADOS UNIDOS, 2014a, 2014b).

No Brasil, a ANVISA no ano de 2002 com base nas Notas Técnicas da Gerência de Medicamentos Novos, Pesquisa e Ensaaios Clínicos (GEPEC) e do Programa de Validação de Processos de Registro de Medicamentos (Programa Z), publicou uma resolução (RDC Nº 340, de 13 de dezembro de 2002) determinando o uso da advertência em medicamentos contendo o corante tartrazina (Amarelo FD&C Nº. 5): “Este produto contém o corante amarelo de tartrazina que pode causar reações de natureza alérgica, entre as quais asma brônquica, especialmente em pessoas alérgicas ao Ácido Acetil Salicílico” (BRASIL, 2007).

Portanto, é importante que o efluente da indústria de alimentos contendo tartrazina seja tratado com tecnologia apropriada antes de ser lançado para o meio ambiente.

2.5 FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

No Brasil, entre 2002 e 2016, a venda de medicamentos passou de 500 milhões de unidades em caixas para 3,5 bilhões, segundo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) e Sindifarg (Sindicato das Indústrias Farmacêuticas). Sendo assim, uma vez no ambiente, estes resíduos se comportam como contaminantes, podendo ser tóxicos a diversos organismos, inclusive a espécie humana. Os compostos farmacêuticos podem atingir os corpos hídricos de várias maneiras, por meio de: esgotos domésticos, tratados ou não; efluentes de indústrias farmacêuticas; efluentes rurais; presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos; e disposição inadequada de fármacos após prazo de validade (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Os fármacos em contato com o meio ambiente (água e solo), dentre outros produtos, compreendem o grupo dos denominados contaminantes emergentes ou substâncias com significativo potencial tóxico, que tem despertado preocupação ambiental, porém os efeitos ou a presença no meio ambiente são pouco conhecidos. Ademais, esses contaminantes não estão listados em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos ambientais e de saúde pública, do mesmo modo que não estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental. O termo

“emergente” se refere à possíveis preocupações que estes compostos têm trazido em relação a seus impactos reais e potenciais à saúde ambiental e humana. As substâncias com atividade farmacológica estão inclusas neste grupo, logo, são importantes os estudos sobre os efeitos na saúde humana e biota aquática para estabelecer limites para a sua presença em águas (MARTY, J.; MOREIRA, J.C.; SIM, 2011).

Bendz e colaboradores (2005) afirmam que as principais fontes de PHACs no ambiente são provenientes de produtos de uso humano e veterinário introduzidos principalmente através de excreção e posterior transporte pela rede de esgoto. Essas potentes substâncias são desenvolvidas para ter funções farmacológicas e fisiológicas específicas, mas que quando presentes no ambiente podem ocasionar efeitos negativos aos organismos. Apesar de nem todas as substâncias apresentarem uma toxicidade aquática aguda, muitas têm um efeito cumulativo significativo sobre o metabolismo de organismos não-alvo e de todo o ecossistema.

Uma grande complicação da presença dos fármacos no meio aquático, é o fato de haver aqueles caracterizados como desreguladores endócrinos (DE), compostos que, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), são “um agente exógeno (que provém do exterior) que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais no corpo que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”. Esses podem interferir no funcionamento do sistema endócrino imitando a ação de um hormônio já produzido pelo organismo; bloqueando os receptores e assim impedindo a ação de hormônios naturais do organismo; ou afetando a síntese, transporte, metabolismo e excreção de hormônios, o que altera as concentrações ideais (GHISELLI; JARDIM, 2007) .

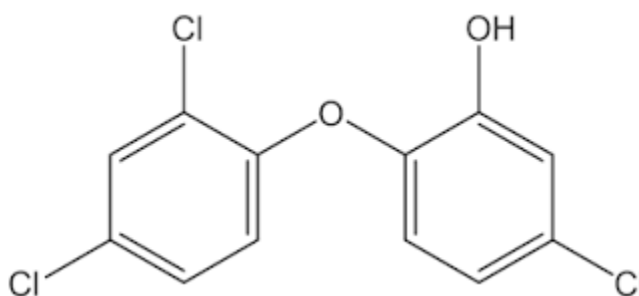
Todos estes processos característicos de um desregulador endócrino podem afetar a reprodução dos animais, causar alterações morfológicas, promover genotoxicidade, além de poder aumentar a quantidade de indivíduos hermafroditas entre pássaros, peixes e ratos. Ademais, os desreguladores endócrinos afetam não só os organismos que entram em contato direto com eles, mas também toda a cadeia trófica e as gerações futuras (ARIAS-CAVIERES et al., 2018).

2.5.1 Triclosan

O seu nome oficial é 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) (TSC) fenol (Figura 2) e comercialmente conhecido como Irgason DP 300(LU; MA; TAO, 2009)(LU; MA; TAO, 2009). Este é um composto orgânico sintético com ação antimicrobiana e fungicida, introduzido no mercado por volta de 1964. No mundo todo são produzidos anualmente cerca de 1500 toneladas, e relatos demonstram que até 96% de toda essa quantidade chega aos esgotos e acaba eventualmente chegando a ambientes aquáticos (TOHIDI; CAI, 2016) .

A principal aplicação deste composto está em produtos de higiene pessoal e brinquedos, havendo relatos da sua presença em efluentes na faixa de 0,01 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, águas superficiais e também no leite materno e urina (CHEREDNICHENKO et al., 2012; LV et al., 2013; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2014).

Figura 2- Estrutura do Triclosan



Fonte: WELSCH e GILLOCK, 2011

A presença do triclosan no meio ambiente pode trazer sérias consequências, por exemplo, o triclosan pode ser tóxico para algumas espécies de algas além de haver relatos de que este pode causar efeitos adversos à saúde humana e animal (WANG et al., 2013). Também, a degradação parcial do triclosan por fotólise, resulta em derivados de maior toxicidade, tais como dioxinas e clorofenóis, os quais já são conhecidos e possuem regulamentações para o seu controle em vários países, como no Brasil através da resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio

Ambiente) que determina a concentração máxima de 2,4-diclorofenol em $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2011; QIAO et al., 2014; YUEH; TUKEY, 2016).

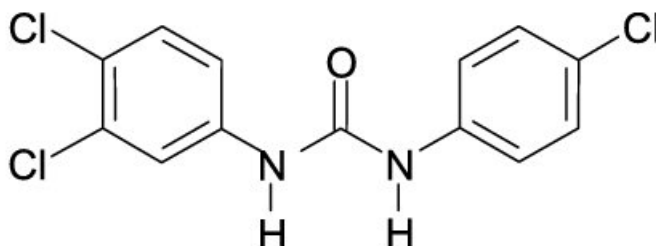
Processos convencionais de tratamento de águas tais como sistemas biológicos convencionais aeróbios ou anaeróbios, não apresentam bons resultados no tratamento do triclosan, uma vez que devido a algumas etapas como cloração geram clorofenóis ou dioxinas policloradas, mencionadas anteriormente (NIU et al., 2015; QIAO et al., 2014).

Em processos de tratamento biológico, pode ocorrer a formação do metil-triclosan, o qual segundo relatos é de alta persistência no meio, sendo maior até do que a da molécula de triclosan, além de este ter a tendência de se bioacumular em lodos e em organismos vivos (TOHIDI; CAI, 2016).

No Brasil, não existem legislações que limitem o aporte de triclosan em efluentes ou em ambientes aquáticos. Neste contexto, pode-se considerar que as resoluções do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) no 357/05 posteriormente complementada pela resolução no 430/11 estipulam nos seus parâmetros valores máximos permitidos de vários compostos orgânicos que possivelmente são gerados como subprodutos da degradação incompleta do triclosan. Por exemplo, um dos possíveis subprodutos do triclosan é o 2,4-diclorofenol que, de acordo com esta resolução pode apresentar a concentração máxima de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces (CONAMA, 2011; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005) .

2.5.2 *Triclocarban*

Triclocarban ou 3,4,4'-triclorocarbanilida (TCC) é um agente antimicrobiano clorado (Figura 3). Formulado em uma variedade de produtos de consumo, incluindo sabonetes, creme dental, dispositivos médicos, plásticos e têxteis há mais de meio século, agora ele está sob supervisão dos órgãos de saúde pública de diversos países, devido a evidências que questionam sua eficácia, sugerem possível atividade de desregulação endócrina e de contribuição para a resistência bacteriana à antibióticos (PYCKE et al., 2015).

Figura 3- Estrutura do Triclocarban

Fonte: HOLGUÍN et al., 2012

Embora pouco se saiba a respeito da toxicidade do triclocarban, efeitos agudos e crônicos na saúde humana e de animais expostos incluem irritação dos olhos e pele, sensibilização a aeroalérgenos e alimentos, desenvolvimento e toxicidade reprodutiva e inibição da função muscular (HALDEN, 2014)(HALDEN, 2014). Ele prejudica a reprodução de ratos em estudos laboratoriais e causa a redução da sobrevivência larval, além de promover um desenvolvimento anormal em mariscos (GUO et al., 2009)(GUO et al., 2009). Além disso, cloroanilinas são formadas decorrentes de sua degradação bacteriana aeróbia, sendo consideradas compostas citotóxicas e cancerígenas (MILLER et al., 2008).

Ainda que haja controle desses compostos na fabricação de produtos cosméticos, ainda não há legislação que limite a quantidade desses resíduos em amostras ambientais. Mesmo assim, diversos estudos têm relatado a presença de triclocarban em amostras de água (CAREGHINI et al., 2015).

Heidler (2006) mostrou que, durante o tratamento de águas residuais, o triclocarban se acumula preferencialmente no lodo de esgoto rico em carbono e lipídios, o que favorece sua bioacumulação em organismos aquáticos. Além disso, muitos órgãos de proteção ambiental e de saúde pública vêm chamando atenção para os problemas ambientais e de saúde envolvendo desreguladores endócrinos.

Tecnologias de tratamento eficientes para remover o TCC em ambientes aquáticos devem ser desenvolvidas. Na prática, o TCC é difícil de remover pelo

tratamento convencional de águas residuais processos devido à sua natureza antibacteriana (YUN et al., 2019). Como métodos promissores, os processos avançados de oxidação exibiram a capacidade de remover compostos recalcitrantes e não biodegradáveis por gerando radicais hidroxila altamente oxidantes. Contudo, o número de estudos sobre a remoção do TCC usando essas tecnologias é muito limitado, e apenas uma degradação eletro-Fenton e uma ozonização do TCC foram relatadas (SIR et al., 2007; TIZAOUI; GRIMA; HILAL, 2011).

2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) tem merecido grande destaque entre os processos de tratamento de efluentes por conta da eficiência de degradação de inúmeros compostos orgânicos, até então não degradados pelos processos convencionais, levando a formação de CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos (NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LÓPEZ, 2017).

Os processos oxidativos avançados são definidos como processos baseados na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual é altamente oxidante (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Trata-se de uma espécie que tem alto potencial padrão de redução, ou seja, elevado poder de oxidar e capaz de promover a total degradação de inúmeros compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017).

As vantagens mais significativas deste processo é a grande eficiência na degradação e mineralização de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, assim como podem transformar estes produtos refratários em compostos biodegradáveis, não necessitam de utilização de outros processos simultaneamente, geralmente não é necessário um pós-tratamento e são realizados em um curto período de tempo (DEWIL, 2017; SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018; WANG; JIA; WANG, 2011).

Os radicais $\bullet\text{OH}$ são formados por processos que podem ser sistemas homogêneos ou heterogêneos, com ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação ultravioleta ou visível. Os sistemas homogêneos com maior destaque são os processos de ozonização, UV- H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton e entre os sistemas heterogêneos, tem destaque a fotocatalise heterogênea que utiliza materiais semicondutores que por meio de

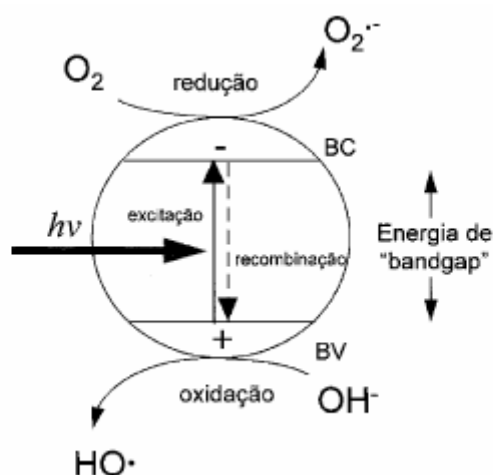
reações de oxirredução possibilitam a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$ (TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, 2004).

2.6.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sido apontada como um método promissor por ser eficiente na remoção de contaminantes orgânicos persistentes, baixo custo e fácil operacionalidade. O processo de fotocatalise heterogênea consiste na aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador sólido, essencialmente um material semiconductor, por meio do qual a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ é favorecida (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

É bem estabelecido que o processo fotocatalítico tem início com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia *bandgap* do material semiconductor, havendo assim a promoção de um elétron (e^-) para a banda de condução (BC) e a geração de um buraco ou lacuna (h^+) na banda de valência (BV). Assim, o par elétron-lacuna formado pode participar de reações de oxirredução com as espécies presentes no meio reacional (CASANOVA MONTEIRO et al., 2018; HASS et al., 2020; IBHADON; FITZPATRICK, 2013; KOSERA et al., 2017). A figura 4 apresenta um esquema simplificado do processo de fotocatalise:

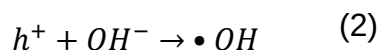
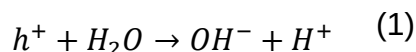
Figura 4 - Representação esquemática da fotocatalise heterogênea.



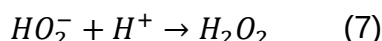
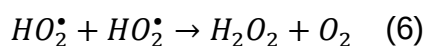
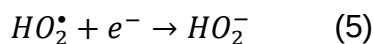
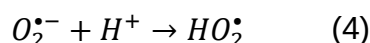
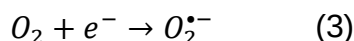
Fonte: NOGUEIRA e JARDIM, 1998

As lacunas apresentam potenciais oxidantes bastante elevados capazes de gerar radicais $\bullet\text{OH}$ quando em contato com as moléculas de água e OH^- adsorvidas na superfície do semiconductor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A equação (1) mostra a

reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida e a equação (2) a reação entre a lacuna da BV e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do semiconductor:



O oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, pois aprisiona o elétron da banda de condução como o íon radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$), evitando que ocorra o processo de recombinação elétron-lacuna que desencadeia uma série de reações, levando a formação e quebra de peróxido de hidrogênio (XIAO; XIE; CAO, 2014), mostrado nas equações a seguir:



As equações 8 e 9 mostram a formação dos radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



2.6.2 Fatores que afetam a fotocatalise

A fotocatalise pode ser afetada por vários fatores, como pH, concentração de compostos inorgânicos, intensidade de radiação, tempo de contato e presença de sólidos suspensos. Na literatura, encontram-se diversos trabalhos que mostram os efeitos desses fatores na degradação de compostos modelo, sendo encontrados poucos trabalhos utilizando efluentes reais. Segue uma breve discussão sobre os fatores que afetam a fotocatalise:

- Tempo

Quanto maior o tempo, maior a degradação de compostos orgânicos durante a fotocátalise. Entretanto, a eficiência de remoção de corantes varia consideravelmente dependendo de outras condições, como pH, concentração do catalisador, concentração do corante, etc. Na literatura podem ser encontrados tempos tão curtos quanto 2 min, bem como tempos longos, de vários dias (BERGAMONTI et al., 2019).

Normalmente, o tempo necessário para a mineralização dos corantes é maior que o tempo para a redução da absorbância. Com a geração de radicais hidroxila, os grupos cromóforos dos corantes são rapidamente destruídos, perdendo a cor característica, porém é necessária uma grande quantidade de radicais hidroxila para que se chegue à completa degradação dos compostos. Muitas vezes, os compostos intermediários produzidos na fotocátalise são mais difíceis de degradar, sendo requeridos tempos muito maiores para a mineralização pH (BERGAMONTI et al., 2019).

Os poluentes podem se apresentar na forma aniônica, catiônica ou no estado neutro. Akpan e Hameed (2009) observaram que diversos corantes reportados na literatura apresentaram diferentes valores de pH para o qual a taxa de degradação foi máxima, enfatizando a necessidade de se conhecerem os corantes e o efluente a serem tratados pela fotocátalise para determinar a faixa ideal de pH. Não somente é necessário o conhecimento dos compostos, mas é também importante realizar testes de fotocátalise, para se chegarem às condições ótimas, uma vez que, na prática, nem sempre o pH ideal é o esperado.

- Temperatura

A taxa de degradação fotocatalítica pode aumentar com o aumento da temperatura, sendo explicada pelo aumento da colisão entre as moléculas e não pela formação de pares elétron/lacuna, uma vez que a energia de *bandgap* é muito alta para ser superada termicamente (EVGENIDOU; FYTIANOS; POULIOS, 2005).

Barakat et al. (2011) explicaram que mesmo que as colisões sejam mais frequentes com o aumento da temperatura, esse mecanismo sozinho não é suficiente para aumentar a taxa de degradação e atribuíram maior importância à maior energia das moléculas, sendo mais fácil atingir a energia de ativação das

reações de degradação. Provavelmente, tanto o aumento das colisões, quanto o aumento da energia dos compostos são responsáveis pela maior degradação fotocatalítica com o aumento da temperatura. Entretanto, a temperatura deve ser controlada, uma vez que o aumento da temperatura ($>80^{\circ}\text{C}$) eleva a taxa de recombinação e a dessorção dos compostos adsorvidos, o que reduz a eficiência da fotocatalise (GAYA; ABDULLAH, 2008).

A temperatura ótima para a fotocatalise geralmente está entre 20 e 80°C e o sistema não necessita de aquecimento, pois a própria absorção da radiação pelos elétrons e a recombinação, que libera energia, mantêm a temperatura nessa faixa (HERRMANN, 2010).

- Toxicidade

Uma grande preocupação em relação aos POA é a toxicidade após o tratamento, uma vez que a mineralização incompleta pode formar compostos intermediários ainda mais tóxicos que os compostos primários (RIZZO et al., 2009). Existem poucos estudos na literatura que utilizam testes de toxicidade para avaliar a eficiência da fotocatalise para a degradação de corantes, e menos ainda utilizando efluente real, mais susceptível à formação de subprodutos tóxicos, devido à enorme variedade de substâncias presentes no efluente.

Byberg et al. (2013) utilizaram TiO_2 imobilizado em fibra de celulose, sob radiação UV, para o tratamento dos corantes diretos vermelho 80, 81 e 23, violeta 51 e amarelo 27 e 50, todos a 25 mg/L e avaliariam a toxicidade no ensaio de germinação de sementes de *Lactuca sativa* (alface). Após a remoção de 100% da absorbância no comprimento de onda máximo, a toxicidade relativa diminuiu somente para os corantes diretos vermelho 80, 81 e 23 e amarelo 50. Para os outros corantes, a toxicidade aumentou.

Chebli et al. (2010) utilizaram *Allivibrio fischeri*, uma bactéria cuja luminescência diminui de acordo com a toxicidade, na avaliação da degradação de quatro corantes com TiO_2 imobilizado em fibra de celulose. A toxicidade do aumentou após a fotocatalise, mesmo com a redução de 90 a 100% da absorbância. Para os corantes vermelho de metila e ácido laranja, a toxicidade diminuiu após a fotocatalise.

2.7 SEMICONDUTORES

A literatura aponta inúmeros estudos com diversos semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 . Porém, o dióxido de titânio, TiO_2 , é o fotocatalisador mais utilizado na degradação de compostos orgânicos (LIMA et al., 2014).

TiO_2 possui uma energia necessária para a ativação em torno de 3,0 eV. Em comparação com outros semicondutores utilizados, isso representa uma desvantagem, pois ele só é ativado na região do UV, o que limita o uso em radiação visível. Outra característica que esse material tem, é a alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna, fazendo que esse elétron esteja disponível por menos tempo para a reação de fotocatalise. Para suprir essa carência, muitos autores utilizam de outros compostos para ajudar no meio reacional, além de imobilizar o semicondutor visando uma melhor atividade fotocatalítica (MISHRA; MEHTA; BASU, 2018).

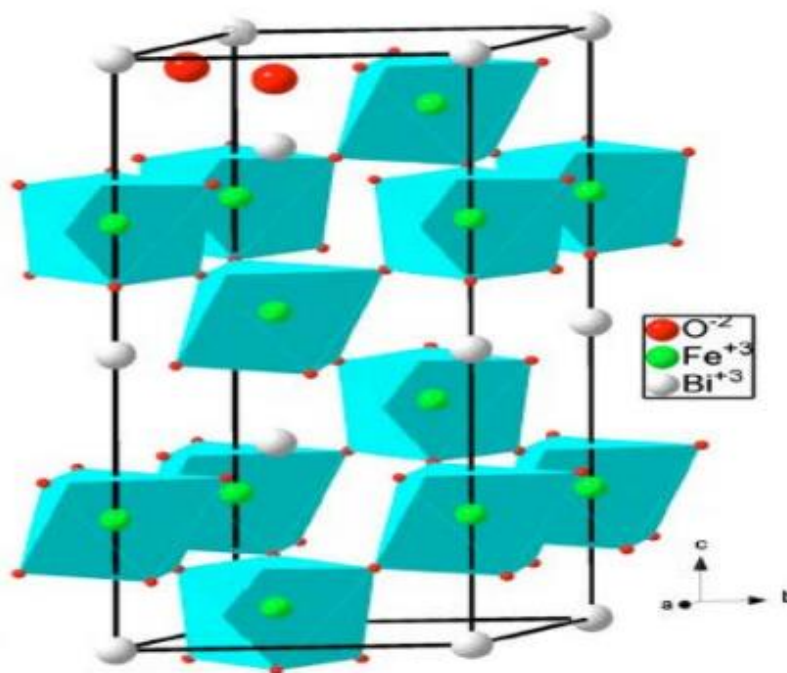
Em vista disto, torna-se um desafio o estudo de novas alternativas para utilização como semicondutores e a comunidade científica vem se dedicando nesse sentido. Estudos com materiais alternativos, buscando degradar compostos nocivos a saúde humana e meio ambiente se faz necessária. Neste sentido, é interessante sintetizar esses materiais, além de sua aplicação em remediação de águas superficiais com baixo custo e em pouco tempo (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

2.7.1 BiFeO_3

Os óxidos metálicos de estequiometria ABO_3 possuem em sua maioria a estrutura cristalina denominada perovskita. Essa estrutura foi identificada a partir do mineral CaTiO_3 (titanato de cálcio) e recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski (1792-1856). Esses compostos formam uma grande família de sólidos e despertam grande interesse devido às suas particulares propriedades físicas como ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade (PEÑA; FIERRO, 2001).

A estrutura perovskita pode ser descrita como uma estrutura cúbica onde o cátion do sítio A ocupa o centro do cubo com os cátions do sítio B nos vértices e os ânions de oxigênio centralizados nas arestas do cubo, formando um octaedro BO_6 . A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um material que possui uma estrutura perovskita romboédrica. A figura 5 representa a estrutura romboédrica da ferrita de bismuto.

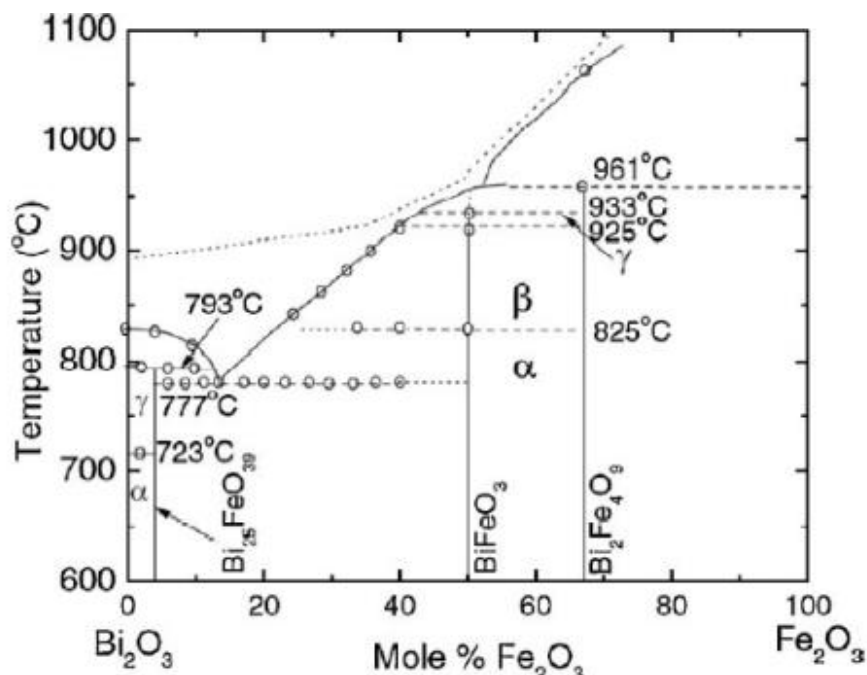
Figura 5 – Representação da estrutura cristalina de BiFeO_3



Fonte: WANG et. al. 2013

No entanto, o processamento da BiFeO_3 encontra diversas dificuldades, principalmente devido à formação de fases secundárias, especialmente $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e Fe_2O_3 que comprometem as propriedades multiferróicas. Para tentar contornar essas dificuldades, o desenvolvimento e adaptação de métodos de síntese são necessários e uma lacuna a ser preenchida (WANG et al., 2013). A figura 6 mostra o diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$:

Figura 6 - Diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$:



Fonte: CATALAN; SCOTT, 2009

Pelo diagrama de fases é possível ver que a fase BiFeO_3 se situa em 50% Bi_2O_3 e 50% Fe_2O_3 , fato utilizado para justificar as composições utilizadas nesse trabalho. Também nota-se que a fase é estreita no diagrama, o que explica a dificuldade de obtenção da fase por técnicas convencionais, por exemplo, a síntese por estado sólido.

Recentemente, o BiFeO_3 atraiu atenção considerável em dispositivos optoeletrônicos (cujo funcionamento envolve fenômenos ópticos e elétricos, como os diversos tipos de células fotossensíveis) devido à sua pequena largura de banda (~ 2 eV) quando comparado a outros ferroelétricos, tornando o material interessante e promissor para ser usado em Processos Oxidativos Avançados (FU et al., 2012; IHLEFELD et al., 2008).

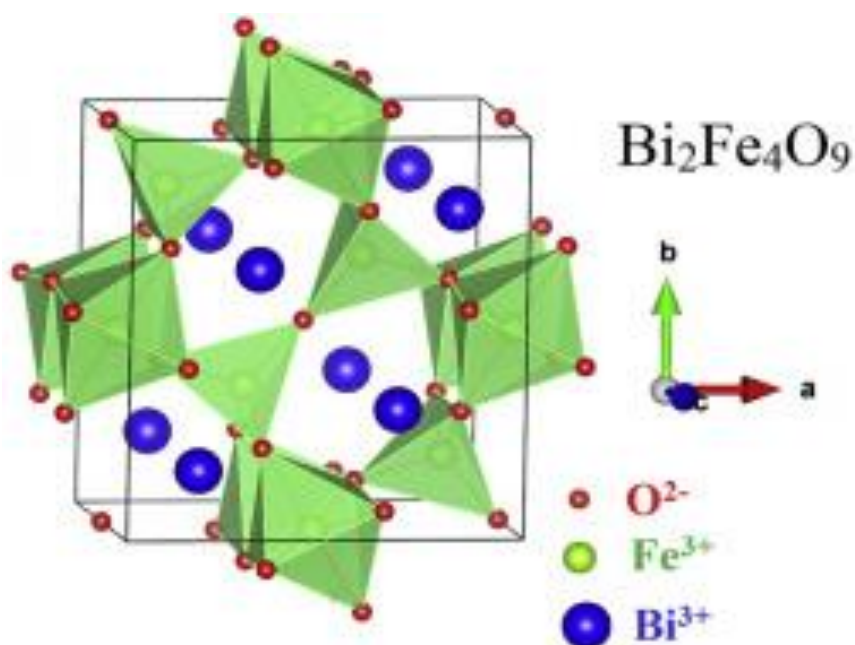
2.7.2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ é semicondutor do tipo p e sua estrutura cristalina é do tipo ortorrômbico. Os íons de ferro estão uniformemente distribuídos entre o tetraédrico

e as posições octaédricas com os íons de bismuto rodeados por oito átomos de oxigênio (Figura 7), sendo sintetizado por uma reação de estado sólido tradicional a uma temperatura superior a 850 ° C (ZHAO et al., 2011).

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ foram relatadas como altamente fotocatalisadores ativos com luz visível, mostrando boa atividade fotocatalítica para degradação de contaminantes orgânicos. O material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ vem sendo estudado como fotocatalisador na degradação de compostos como corantes, por exemplo, sob irradiação de luz visível por possuir um *bandgap* de 1.9-2.0 eV, e demonstra forte absorção em luz ultravioleta e à luz visível (WANG et al., 2019).

Figura 7 - Representação da estrutura cristalina de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$



Fonte: RAMIREZ et al., 2015

Ruan e Zhang (2015) observaram em seus estudos um processo hidrotérmico para a síntese de cristais de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e verificaram que o mesmo pode atuar como fotocatalisador na degradação do alaranjado de metila, sob a luz visível. Tong et. al. (2013) sintetizou $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pelo método hidrotermal e degradou 93% do

corante laranja metileno em seu estudo, porém os autores utilizaram H_2O_2 na reação.

Testes envolvendo $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sem a utilização de H_2O_2 no processo são raros na literatura. Liu (2012) degradou o mesmo corante testado por Tong, porém sem a inclusão de H_2O_2 , onde o autor conseguiu 71% de degradação em oito horas de reação. Neste sentido, se faz necessários novos testes com $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para averiguar a eficiência do material frente a degradação, não somente de corantes, como de outros contaminantes, e sem o auxílio de H_2O_2 .

2.8 REÚSO DE FOTOCATALISADORES

A recuperação e o reúso de fotocatalisadores são fatores importantes, pois tendem a reduzir custos e gerar menor quantidade de resíduos no processo fotocatalítico. Além disso, demonstram a estabilidade do fotocatalisador e a ausência de sua alteração durante o processo.

Existe relato na literatura, onde foi testado TiO_2 modificado com prata e brometo de prata e não obtiveram decréscimos nas eficiências de degradação de corantes azo não biodegradáveis, mesmo após oito ciclos sob radiação visível, e cinco ciclos sob radiação UV. Após 60 horas sob radiação UV, o catalisador ainda apresentou elevada eficiência de degradação (SHIGWEDHA; HUA; CHEN, 2006). Miranda et. al. (2015) reportara que o catalisador HT-DS/ TiO_2 / Fe_{23} (TiO_2 modificado com hidrotalcita, dodecilsulfato de sódio e óxido de ferro), após tratamento de azul de metileno e seco a 60°C , não apresentou variação, e que o dodecilsulfato permaneceu intercalado no fotocatalisador. A eficiência de degradação de azul de metileno passou de 94%, no primeiro ciclo, para 89%, após o 4º ciclo de 2 horas, mostrando o grande potencial prático da recuperação e reúso do catalisador.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, e verificar a atividade fotocatalítica dos materiais em forma de pastilhas, na degradação do corante azo amarelo tartrazina e dos fármacos triclosan e triclocarban.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.2.1 Sintetizar BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ através dos métodos: de Estado Sólido e Pechini modificado;
- 3.2.2 Caracterizar os materiais obtidos por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Fisiossorção de N_2 e Análise de Potencial Zeta.
- 3.2.3 Realizar a degradação do corante alimentício amarelo tartrazina;
- 3.2.4 Realizar a degradação dos fármacos triclosan e triclocarban;
- 3.2.5 Verificar a eficiência da pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ frente a 10 degradações para cada contaminante;
- 3.2.6 Realizar testes toxicológicos para os contaminantes na forma inicial, bem como nos produtos de fotólise e fotocatalise.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Para a síntese dos semicondutores cerâmicos através do processo de estado sólido foram usados óxido de ferro Fe_2O_3 (Carlo Erba, 99,5%) e óxido de bismuto Bi_2O_3 (Sigma Aldrich, 99%). Já para a síntese por Pechini, foram utilizados os nitratos $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99%), etilenoglicol (Synth) e ácido cítrico (Dinamica), sendo todos os reagentes de grau analítico. O corante tartrazina utilizado foi obtido comercialmente na cidade de Ponta Grossa-PR. Para ajustar o pH das soluções, quando se fez necessário, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2 SÍNTESES DE BiFeO_3

4.2.1 *Síntese por reação de estado sólido*

Os óxidos foram misturados em quantidades estequiométricas na proporção 1:1, conforme metodologia baseada em Xian (XIAN et al., 2011). Depois, os pós foram macerados por 1 hora em um almofariz de ágata e, posteriormente, calcinados a 700°C por 10 horas em um forno tipo mufla. Após a calcinação, o material foi novamente macerado e prensado num pastilhador de 8 mm de diâmetro por uma pressão aproximadamente de 195 MPa formando pastilhas com 0,5 g de material, as quais foram sinterizadas a 750°C por 10 h.

4.2.2 *Síntese por reação de Pechini*

A síntese utilizando o método de Pechini foi adaptada de García-Zaleta . Assim, os nitratos $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, em proporções estequiométricas 1:1, foram dissolvidos em água destilada juntamente com o ácido cítrico, sendo este utilizado na proporção 3:1 em relação aos nitratos metálicos, e agitou-se durante 30 minutos a 90°C . Em seguida, adicionou-se etilenoglicol e manteve-se a mesma temperatura por mais 1 hora sendo a solução imediatamente ajustada para pH 7 por adição de EDTA. A mistura foi mantida sob agitação constante até a formação de um gel polimérico de coloração preta. O material obtido foi calcinado e sinterizado sob as mesmas condições que a amostra feita por reação de estado sólido. A figura a seguir mostra como ficam as pastilhas após a sinterização, tanto pelo método de reação de estado sólido quanto pela síntese de Pechini.

Figura 8 - Pastilhas de BiFeO_3 

Fonte: A Autora

4.3 SÍNTESES DE $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

4.3.1 Síntese por reação de estado sólido

Os óxidos Bi_2O_3 e Fe_2O_3 foram misturados em quantidades estequiométricas na proporção 1:2. Depois, os pós foram macerados por 1 hora em um almofariz de ágata e, posteriormente, calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas em um forno tipo mufla. Após a calcinação, o material foi novamente macerado e prensado num pastilhador de 8 mm de diâmetro por uma pressão aproximadamente de 195 MPa formando pastilhas com 0,5 g de material, as quais foram sinterizadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h.

4.3.2 Síntese por Pechini

Os nitratos $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram misturados em proporções estequiométricas de 1:2, sendo dissolvidos em água destilada juntamente com o ácido cítrico, sendo este utilizado na proporção 3:1 em relação

aos nitratos metálicos, e agitou-se durante 30 minutos a 90 °C. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol e manteve-se a mesma temperatura por mais 1 hora sendo a solução imediatamente ajustada para pH 7 por adição de EDTA. A mistura foi mantida sob agitação constante até a formação de um gel polimérico de coloração preta. O material obtido foi calcinado e sinterizado sob as mesmas condições que a amostra feita por reação de estado sólido. A figura a seguir mostra como ficam as pastilhas após a sinterização, tanto pelo método de reação de estado sólido quanto pela síntese de Pechini.

Figura 9- Pastilhas de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$



Fonte: A autora

4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS SEMICONDUTORES

4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização por difração de raios X foi realizada por meio de um difratômetro Rigaku modelo Ultimate IV, localizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU/PROPESP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, que opera com radiação $\text{Cu K}\alpha$ sob tensão de 40 KV e corrente elétrica de 30 mA.

Os difratogramas foram obtidos por meio de varredura step scan com passo de $0,02^\circ$, tempo de 5 segundos por passo e coletados na faixa de 10° a 100° .

Os dados de DRX também foram utilizados no método de refinamento de Rietveld. Neste, uma curva teórica é ajustada aos dados experimentais, o que viabiliza a determinação de parâmetros estruturais como tamanho de cela unitária, bem como a quantificação das fases presentes na amostra. Para tanto foi utilizado o software GSAS, via interface gráfica EXPGUI.

4.4.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos semicondutores foram obtidas através do microscópio eletrônico de alta resolução (FEG) modelo Mira 3 da Tescan, localizado no C-LABMU/PROPESP. As imagens obtidas tiveram ampliações de 500, 1000, 5000 e 10000 vezes, com energia do feixe igual a 15 kV. As amostras foram metalizadas com Au/Pb.

O microscópio vem com sistemas de microanálise através de Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS¹) por meio da qual foi possível realizar uma análise qualitativa através dos espectros obtidos, acerca da composição química e mapeamento químico dos componentes das amostras. Para a obtenção das porcentagens em massa de cada constituinte presente a análise foi realizada em triplicada, então calculou-se a média e desvio.

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

Os espectros de reflectância difusa (DRS) ultravioleta-visível (UV-vis) das amostras foram registrados em um equipamento Varian 3000 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm equipado com uma esfera integradora, sendo que BaSO_4 foi usado como padrão de reflectância.

Através dos resultados obtidos por reflectância difusa foi realizado os cálculos de energia de *bandgap* dos materiais obtidos experimentalmente, realizados através da seguinte equação (10):

¹ EDS – do inglês Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

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

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

4.4.4 Fisiossorção de N_2

A isoterma foi obtida a partir de análise por fisiossorção de N_2 a 77K utilizando um equipamento ASAP 2020C-Micromeritics e os dados analisados no software Quantachrome NOVA-1200E. A área específica do material foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As análises foram feitas no equipamento disponibilizado pelo laboratório da Universidade Estadual de Maringá.

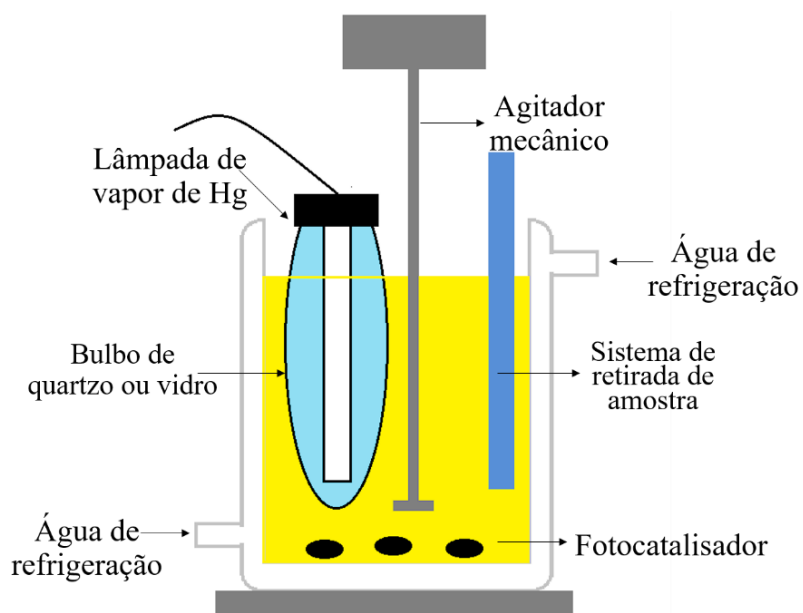
4.4.5 Análise de Potencial Zeta

A análise de Potencial Zeta foi realizada para determinar as cargas superficiais adquiridas pelos semicondutores frente a variações de pH do meio. Foram preparadas três soluções com os materiais, contendo 0,1 g de pó e 10 mL de água ultrapura. O pH foi ajustado para 3, 5 e 7. A análise foi realizada no C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios de fotólise e fotocatalise do azocorante Tartrazina, bem como os fármacos triclosan e triclocarban, foram realizados em um reator fotoquímico de bancada, conforme mostrado no esquema apresentado na figura 10.

Figura 10 - Representação do reator de bancada usado nos ensaios de fotólise e fotocatalise



Fonte: Cubas, 2020

4.5.1 Fotocatálise corante amarelo tartrazina

Nos experimentos utilizando corante, a solução sintética era preparada diariamente com água ultra pura. Adotou-se a concentração de 80 mg L^{-1} para o corante em função de resultados de estudos anteriores, desenvolvidos por Dalponte e colaboradores (2016), que demonstraram que alta concentração inicial de corante afeta a eficiência da reação, além de interferir na penetração de fótons, quando são utilizados processos com incidência de radiação visível.

Utilizou-se um reator com 250 mL de capacidade equipado com sistema de refrigeração e agitação. A radiação foi oriunda de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) com bulbo protetor de vidro, para que somente a radiação visível chegasse na amostra. Para os testes fotocatalíticos utilizou-se um bulbo de vidro tornando possível a imersão da lâmpada na solução de Tartrazina a ser degradada. Alíquotas foram retiradas a cada 60 minutos, monitorando-se a absorbância na região de 200 a 800 nm em espectrofotômetro Varian Cary 50 localizado no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As bandas de absorção monitoradas eram referentes aos grupos cromóforos e aromáticos que estão presentes nas moléculas

do corante, em comprimentos de onda máximos de aproximadamente 430 e 260 nm, respectivamente.

A fotólise e a atividade fotocatalítica dos materiais na degradação do corante foram calculadas pela altura da banda de absorção num comprimento de onda máximo de aproximadamente 430 nm, utilizando a equação (11):

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

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

4.5.2 Fotólise e Fotocatálise do triclosan e triclocarban

Em todos os estudos de fotólise e fotocatalise dos fármacos fora utilizado concentrações de 10 mg L^{-1} de triclosan e triclocarban. As reações de fotocatalise foram realizadas sob agitação utilizando o mesmo reator/ esquema descrito na figura 10. Também utilizou-se da lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) com bulbo protetor de vidro, visando a radiação visível.

A concentração de Triclosan (TCS) foi determinada por meio da técnica de cromatografia, utilizando um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) Shimadzu equipado com injetor automático e Detector de Arranjo de Diodos (DAD).

As medidas de HPLC foram realizadas utilizando uma coluna de fase reversa C18 Shimadzu VP-ODS (250mm x 4.6 mm, $5 \mu\text{m}$). A fase móvel foi constituída de metanol:água 80:20 (v / v), com fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura de 40°C e detecção característica dos fármacos no comprimento de onda de 280 nm. Nestas condições foi obtido um $R^2 = 0,99$ e Limite de Detecção (LD) de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

4.5.3 Planejamento experimental

Segundo a literatura, os fatores que mais influenciam nos processos fotocatalíticos são o pH e massa/concentração de catalisador (BERGAMONTI et al., 2019). Logo, esse feito sobre a degradação do corante e dos fármacos por fotocatalise foi avaliado por um planejamento fatorial 2^2 com dois níveis (+ e -). A taxa de degradação foi calculada de acordo com a equação 12:

$$\text{Remoção (\%)} = \left[\frac{C}{C_0} \right] \times 100 \quad (12)$$

Onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração após 120 minutos para o corante tartrazina e 10 minutos para triclosan e triclocarban. Os experimentos foram realizados com soluções de 10 mg L^{-1} para ambos os fármacos.

4.5.4 Teste de adsorção nas pastilhas

O teste de adsorção do corante e dos fármacos na pastilha aconteceram em ambiente escuro, com pH da solução e massa de catalisador determinada nas melhores condições do planejamento experimental. Para as amostras de corante monitorou-se a absorbância na região de 200 a 800 nm em cubeta de quartzo. Para as amostras de triclosan e triclocarban, foi utilizado as mesmas condições de análise no cromatógrafo líquido descritas anteriormente.

4.6 TESTES DE TOXICIDADE

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

4.6.1 Ensaio de Fitotoxicidade para *Lactuca sativa*

Para a avaliação da fitotoxicidade das amostras foi realizado o ensaio de germinação e crescimento radicular de sementes do organismo *Lactuca sativa*, comumente conhecido como alface. Para isso as sementes de alface foram mantidas no escuro por 120 horas a 20°C utilizando como controle água de osmose. Os ensaios foram realizados em placas de Petri utilizando como substrato Papel Filtro (Unifil, gramatura 80 g m^{-2} , diâmetro de 12,5 cm), cortado e ajustado ao tamanho das placas de Petri. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra. Em cada placa de Petri foram adicionadas 15 sementes de alface e 4 mL de amostra, após tempo determinado foi quantificado o número de sementes germinadas e medido o comprimento das raízes. Para a determinação do índice de

germinação (IG) segundo Garcia et. al. (2009) e do índice de crescimento relativo (ICR) segundo Young et. al. (2012) foram utilizadas as equações 13 e 14, respectivamente.

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

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

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

4.6.2 Ensaio de Ecotoxicidade Aguda para *Daphnia magna*

Para o ensaio de ecotoxicidade aguda foi utilizado o organismo *Daphnia magna*, segundo as normas da ABNT NBR 12713:2016, cultivadas em meio nutritivo aquoso em câmara climática mantida a temperatura controlada de 20°C e no escuro. Os ensaios foram realizados em triplicata e para cada réplica foram utilizados 10 indivíduos que estiveram em contato com as amostras de tartrazina, triclosan e triclocarban sem passar e pelo processo de degradação e após processo de degradação (30 indivíduos no total para cada amostra). Foram utilizadas as amostras originais e suas diluições de 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 e 1:64. Após o período de 48 horas de exposição, o número de indivíduos imóveis foi contada para o cálculo de imobilidade conforme a equação 15.

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

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

4.7 REUTILIZAÇÃO DAS PASTILHAS

Para verificar a durabilidade e eficiência na fotocatalise, as pastilhas de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ obtidas por reação de Pechini, foram utilizadas em mais dez processos de degradação do corante amarelo tartrazina, triclosan e triclocarban. As condições de reação foram mantidas as mesmas dos ensaios fotocatalíticos para os três compostos.

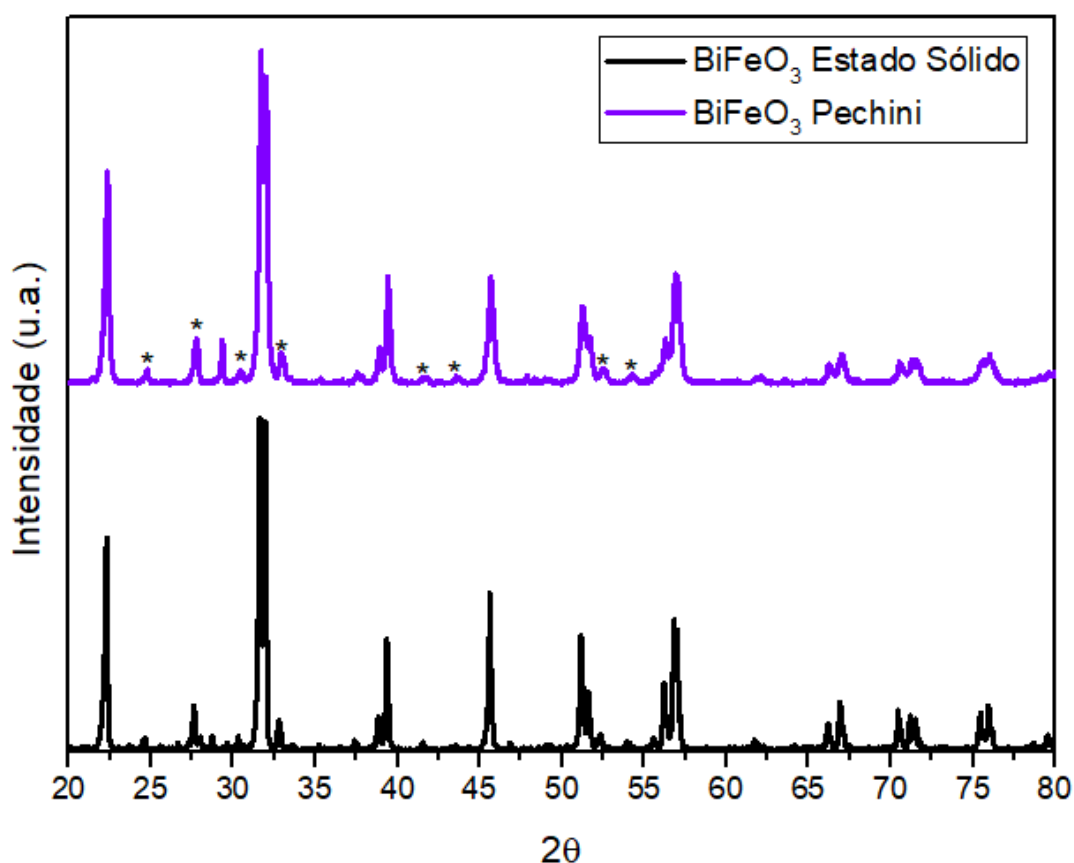
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DE BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

5.1.1 Difração de raios-x

A Figura 11 mostra os difratogramas das amostras de BiFeO_3 produzidas usando a reação de estado sólido e aquelas produzidas pelo método de Pechini modificado, demonstrando que ambos os materiais sintetizados foram indexados com sucesso como uma estrutura romboédrica de acordo com o arquivo JCPDS número 86-1518. Fases secundárias foram observadas no material obtido pelas duas sínteses, picos indicados por * estão relacionados à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ - JCPDS 46-0416.

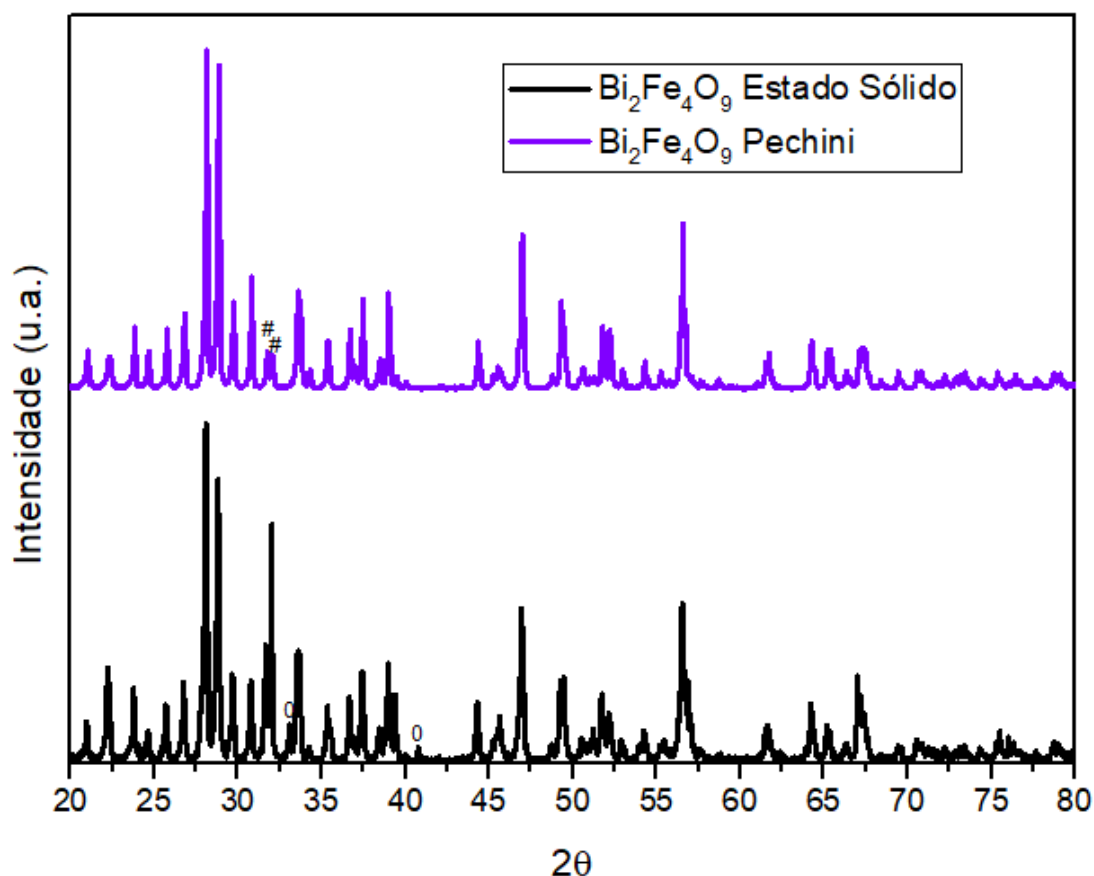
Figura 11 - Padrões DRX de BiFeO_3 obtidos pelo método de Estado Sólido e Pechini



Fonte: A autora

Já os padrões de DRX do material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ preparados utilizando o método de estado sólido e Pechini podem ser visualizados na figura 12. Pode-se perceber que nessas condições foi possível obter um material de pureza elevada e que está de acordo com JCPDS 25-0090.

Figura 12- Padrões de DRX de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ obtidos pelo método de Reação de Estado sólido e Pechini



Fonte: A autora

A partir dos difratogramas verifica-se que o método de estado sólido apresentou duas fases secundárias enquanto pelo método de Pechini apresentou apenas uma. Nessa síntese são envolvidos outros constituintes que poderiam vir a formar fases secundárias, e isso foi observado, porém em baixíssimas quantidades. Logo, pode-se concluir que essas condições são as ideais para a formação da fase de BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ com o mínimo de interferentes, corroborando com os resultados encontrados na literatura (CAI et al., 2012). Estes dados indicaram que os dois métodos de síntese empregado neste trabalho são efetivos para a produção dos materiais.

O refinamento de Rietveld é um método ideal para a caracterização de todas as fases existentes simultaneamente. Baseia-se na comparação do padrão de difração de raios X observado com um padrão calculado dos dados da estrutura de fase existente. Levando isso em consideração, verifica-se que a estrutura do BiFeO_3 , apresentou 90,51% na amostra de reação no estado sólido e 90,11% na amostra do método Pechini (Tabela 3). Para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ os valores obtidos no refinamento de DRX juntamente com as porcentagens referente a cada fase estão na tabela 4. Observa-se 91,31% da fase desejada no material obtido por reação e estado sólido e 93,52% no obtido pelo método de Pechini.

Tabela 1 - Parâmetros de rede a, b, c e volume de célula unitária das amostras de BiFeO_3 sintetizadas por estado sólido e Pechini

	BiFeO_3 Estado sólido	BiFeO_3 Pechini
a (Å)	5,5850(1)	5,5830(1)
b (Å)	5,5850(1)	5,5830(1)
c (Å)	13,8855(3)	13,8748(5)
V (Å³)	375,09(1)	374,53(2)
%fase	90,51	90,11
%R(F)	13,3	5,0
χ^2	1,6	2,2
%R_{wp}	24,4	17,9

Legenda: Os números entre parênteses indicam o desvio padrão.

Fonte: A autora

Tabela 2 - Parâmetros de rede a , b , c e volume de célula unitária das amostras de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizadas por estado sólido e Pechini

	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Estado sólido	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Pechini
a (Å)	7,9740(5)	7,97948(9)
b (Å)	8,4494(4)	8,44907(9)
c (Å)	6,0072(3)	6,00831(7)
V (Å ³)	404,74(5)	405,075(8)
%fase	91,31(9)	93,52(1)
%R(F)	5,8	3,2
χ^2	2,5	1,8
%R _{wp}	19,7	11,7

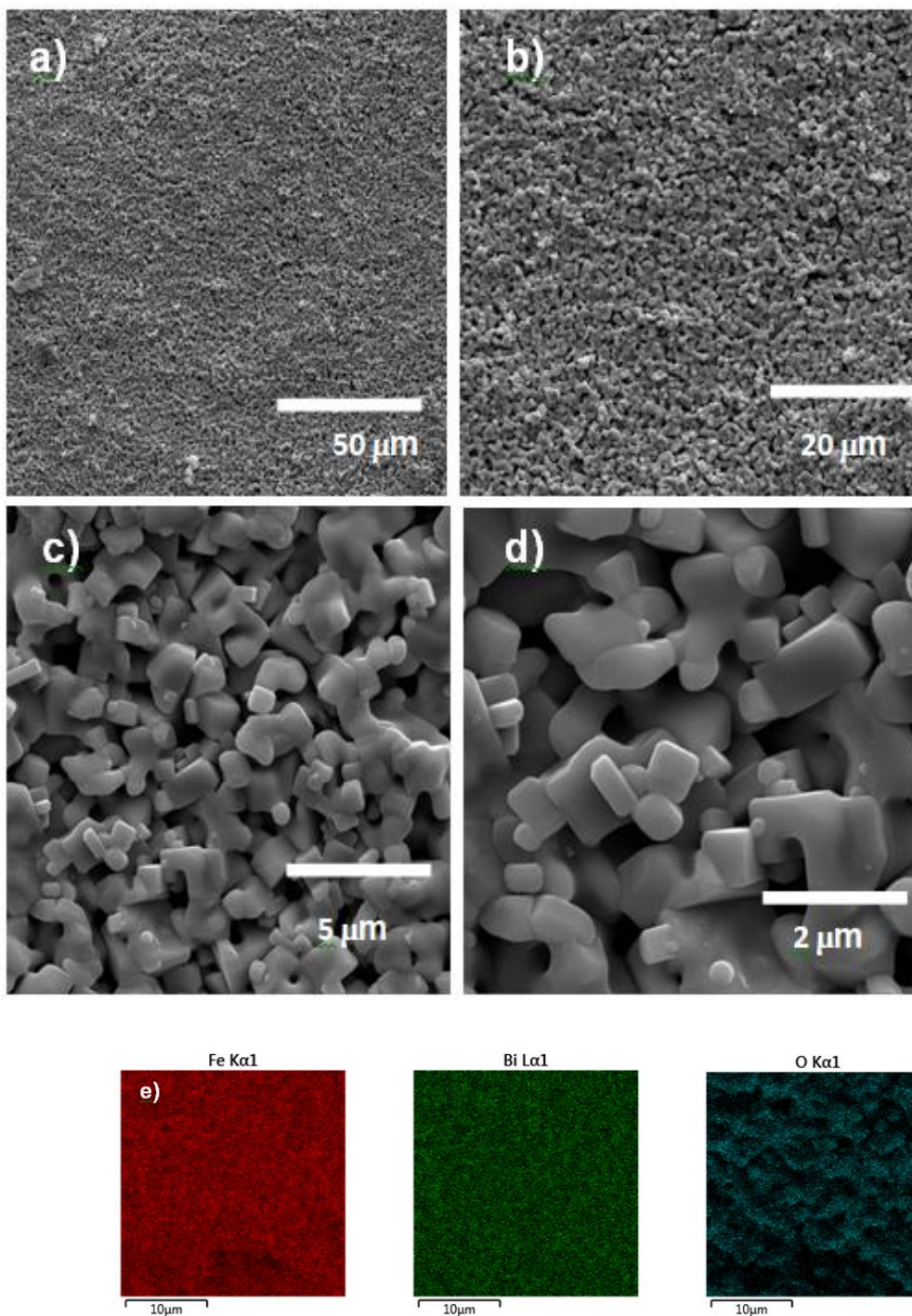
Legenda: Os números entre parênteses indicam o desvio padrão.

Fonte: A autora

5.1.2 Microscopia Eletrônica de varredura

A Figura 13 mostra as imagens de BiFeO_3 preparada usando a reação de estado sólido na forma de pastilha. Nas imagens é possível observar uma morfologia cúbica bem definida, confirmando a formação de aglomerados nos materiais obtidos, o que está de acordo com o que foi relatado na literatura. (ORTIZ-QUIN et al., 2013; WANG et al., 2018b; YANG et al., 2017). As Figuras 13c e 13d mostram a formação de poros entre os cristais, o que é uma característica importante, uma vez que o material não está sendo trabalhado em forma de pó. Na Figura 13e, uma distribuição homogênea de Fe, Bi e O foi confirmada pela análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Figura 13 - Imagens microscopia eletrônica de varredura de BiFeO_3 sintetizadas usando a reação em estado sólido



Legenda: (a) 500x, (b) 1kx, (c) 5kx, (d) 10kx e (e) Mapeamento dos átomos de Fe, Bi e O por EDS.

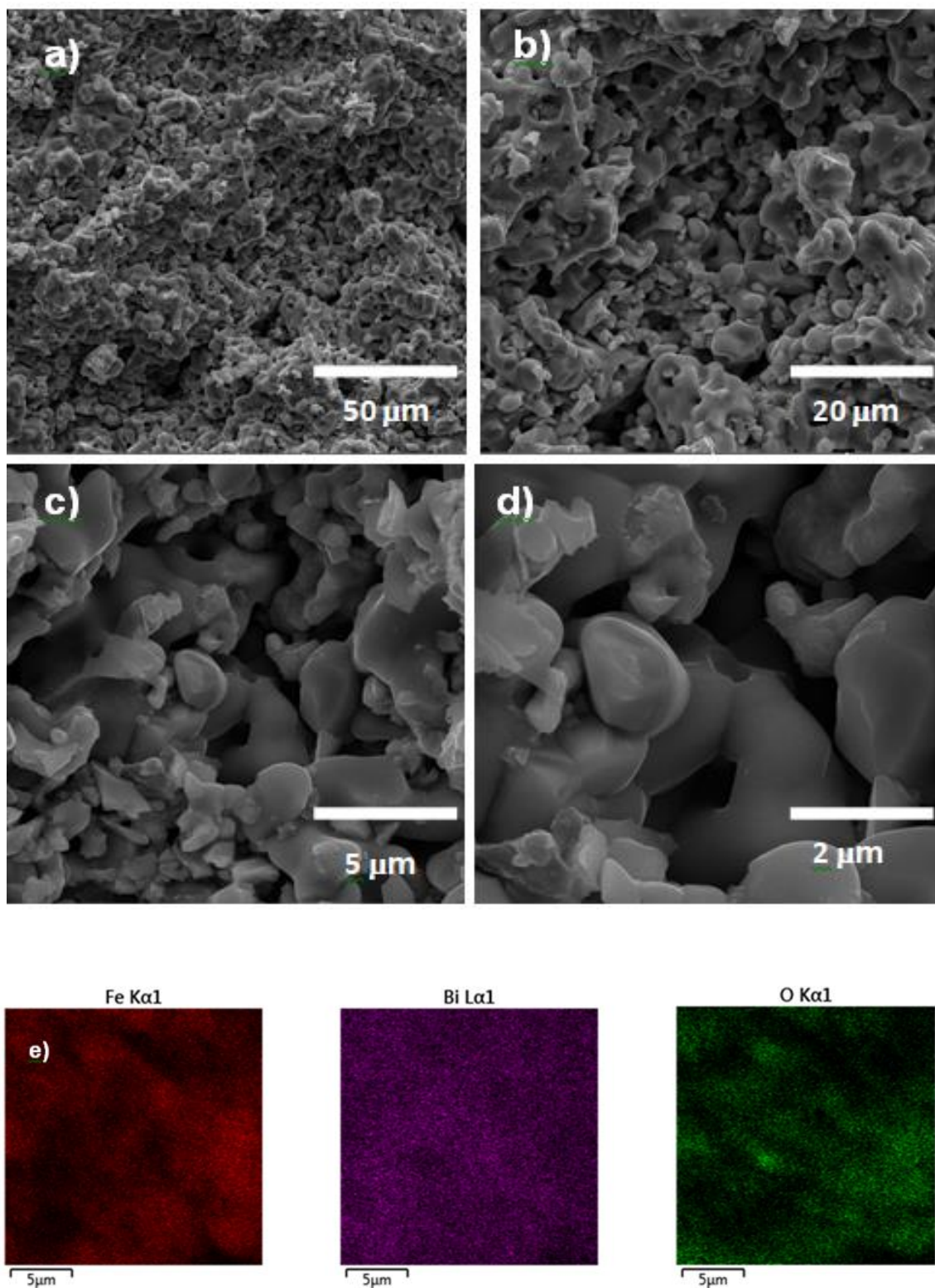
Fonte: (CASANOVA MONTEIRO et al., 2018)

A Figura 13e, mapeamento dos átomos de Fe, Bi e O pela análise de EDS, mostra que o material é quimicamente homogênea. Este resultado é satisfatório,

uma vez que muitas propriedades dependem da pureza dos pós que podem resultar em materiais porosos devido à eliminação de CO_2 . Alguns estudos relataram que durante a reação de combustão entre etileno glicol, EDTA e nitratos metálicos, a temperatura aumentou, consequentemente, diversos gases foram liberados abruptamente (NO , NO_2 , CO , CO_2 e H_2O) e produtos com estruturas microporosas foram formadas (MAHYAR; BEHNAJADY; MODIRSHAHLA, 2011; SAHU; BISWAS, 2011).

Imagens de BiFeO_3 sintetizadas utilizando o método Pechini (Figura 14), revelaram uma estrutura que parece uma rede altamente porosa ao invés de simples agregados de cristais. Os tamanhos dos poros variaram e os buracos apresentaram formas irregulares, supostamente devido a liberação rápida de gases de combustão.

Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de BiFeO_3 sintetizadas pelo método de Pechini

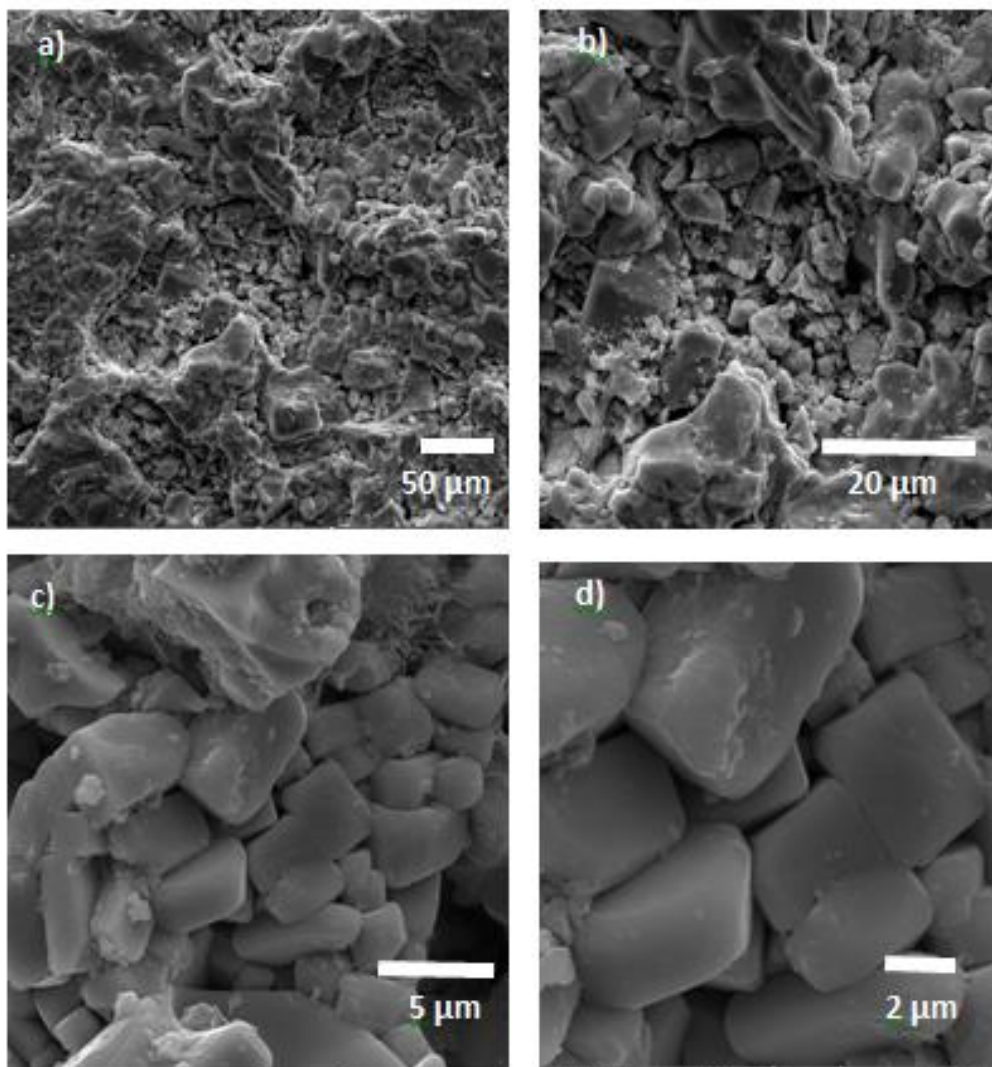


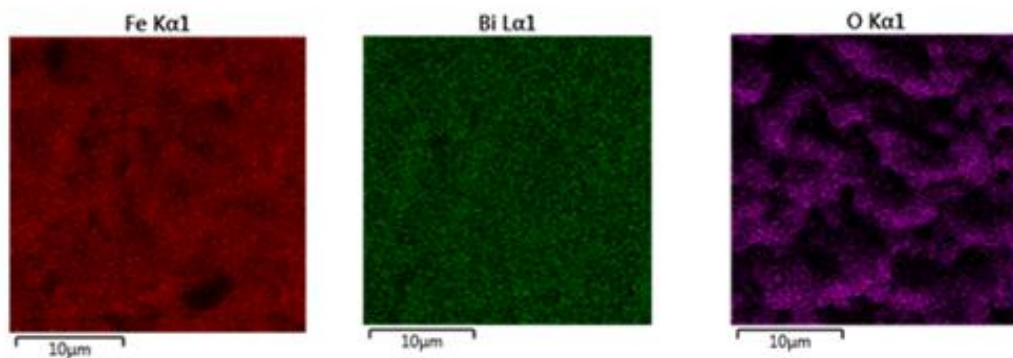
Legenda: (a) 500x, (b) 1kx, (c) 5kx, (d) 10kx e (e) Mapeamento dos átomos de Fe, Bi e O por EDS.

Fonte: (CASANOVA MONTEIRO et al., 2018)

Nas amostras de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizadas por estado sólido, mostrada na Figura 15, é possível verificar a formação de cristais bem definidos, como apresentado pelo BiFeO_3 , com formato retangular. Também é possível observar a homogeneidade na dispersão dos elementos encontrados no material, no caso ferro, bismuto e oxigênio, demonstrando mais uma vez que a síntese ocorreu de maneira satisfatória.

Figura 15 - Imagens microscopia eletrônica de varredura de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizadas usando a reação em estado sólido



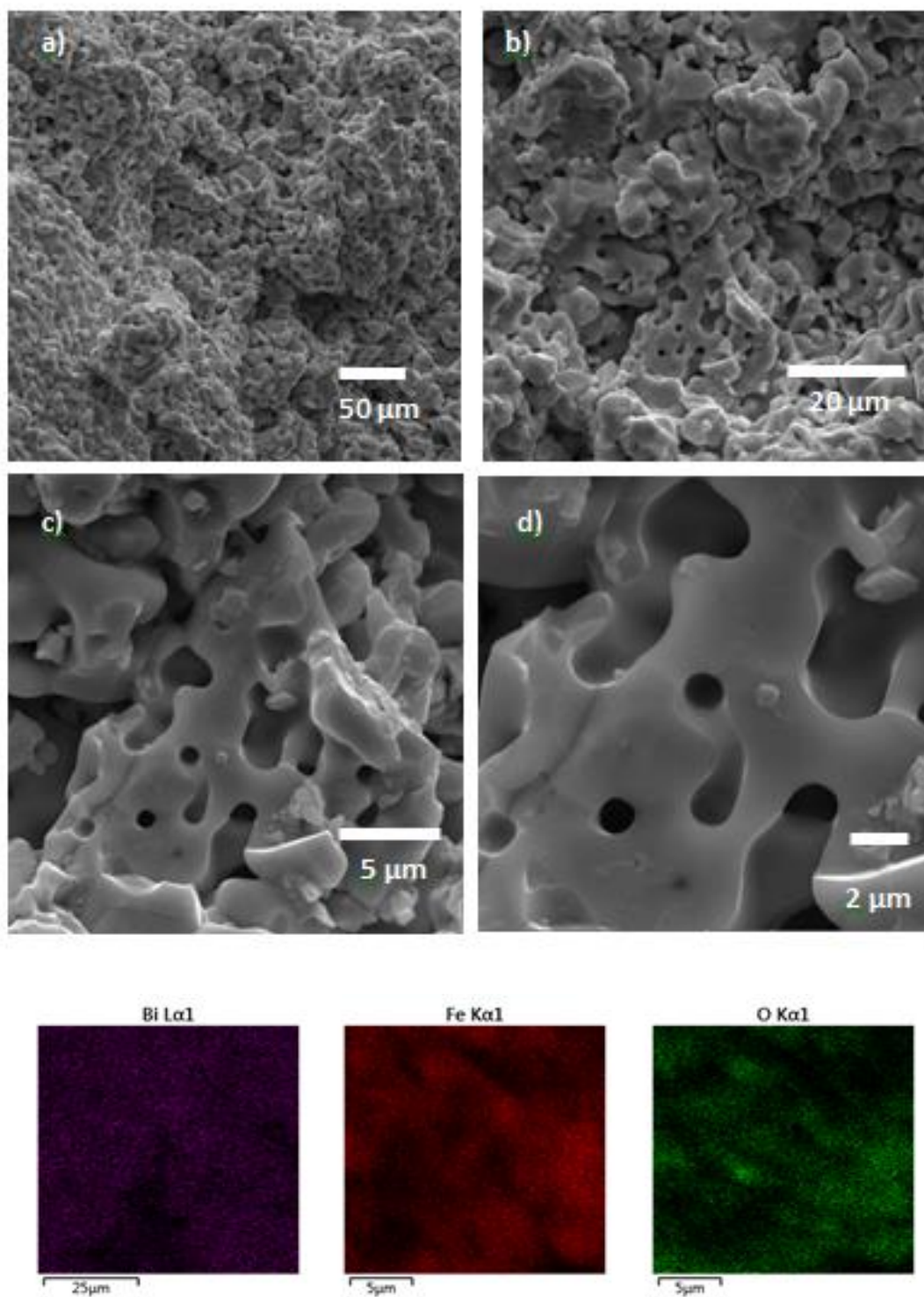


Legenda: (a) 500x, (b) 1kx, (c) 5kx, (d) 10kx e (e) Mapeamento dos átomos de Fe, Bi e O por EDS.

Fonte: A autora

A amostra $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizada pelo método de Pechini apresenta uma rede mais porosa do que a apresentada pelo BiFeO_3 sintetizada pelo mesmo método, como pode ser observado na Figura 16. Percebe-se que o tamanho dos poros variou, além de existir formas irregulares, que possivelmente são criados devido à rápida liberação de combustão de gases.

Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de BiFeO_3 sintetizadas pelo método de Pechini



Legenda: (a) 500x, (b) 1kx, (c) 5kx, (d) 10kx e (e) Mapeamento dos átomos de Fe, Bi e O por EDS.

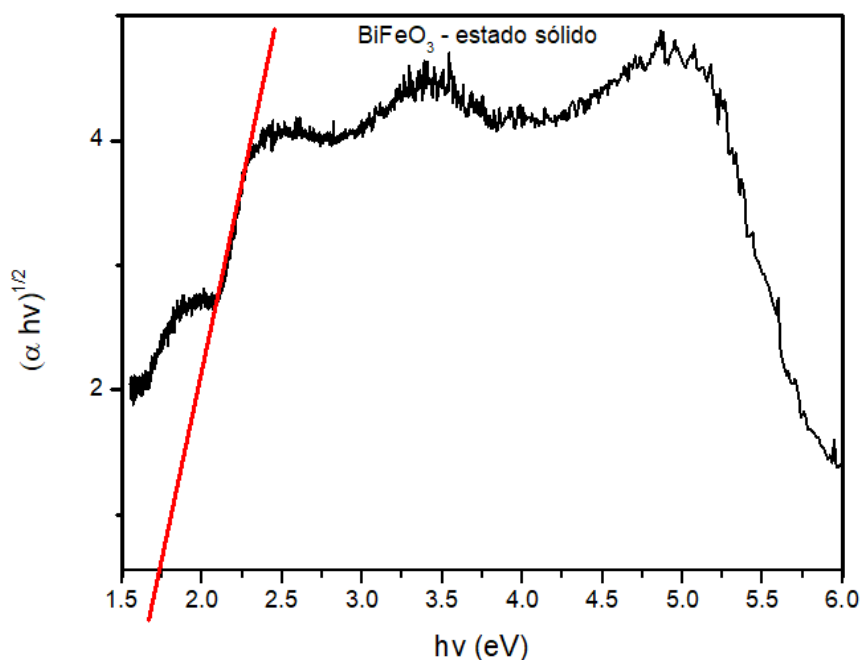
Fonte: A autora

5.1.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa e Cálculos de Bandgap

A partir do espectro de absorbância do BiFeO_3 a energia do gap óptico de banda (E_g) que foi calculado usando o método do *Tauc plot*. O coeficiente de absorção óptico próximo à borda da banda segue a equação:

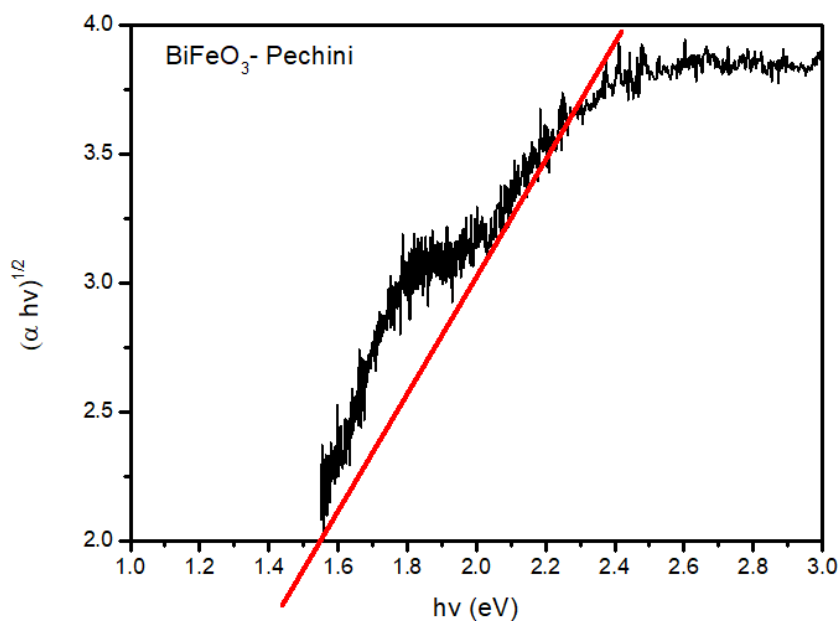
O valor de *bandgap* experimental obtido para o BiFeO_3 foi de 1,7 eV (Figura 17) com a síntese de reação no estado sólido e 1,5 eV com a síntese de Pechini (Figura 18). A variação nos valores de *bandgap* para este material, mesmo sendo pequeno, pode estar relacionada ao uso de diferentes métodos de síntese, obtendo assim a formação de materiais com variação em suas texturas, propriedades e morfologias.

Figura 17 - *Bandgap* calculados pelo método de *Tauc Plot* para BiFeO_3 sintetizada pela reação do estado sólido



Fonte: A autora

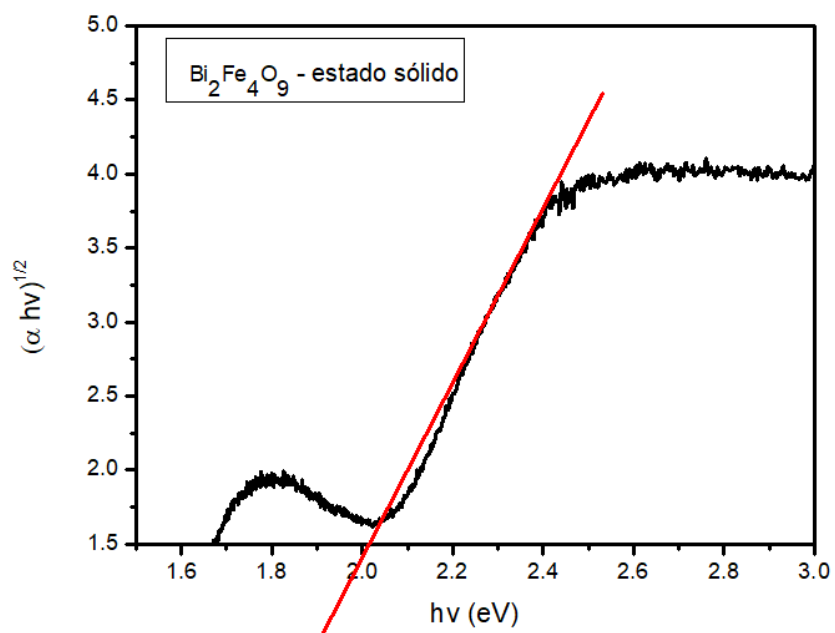
Figura 18 - *Bandgap* calculados pelo método de *Tauc Plot* para BiFeO_3 sintetizada pelo método Pechini



Fonte: A Autora

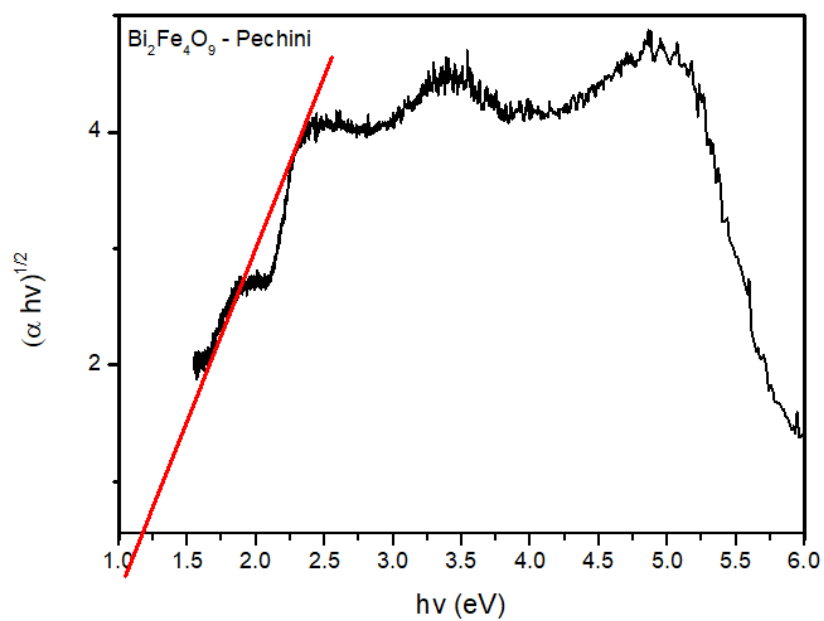
Para as amostras de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a inclinação da parte linear sugere que o *bandgap* do material é estimado em 2,0 eV (Figura 19) para o de estado sólido e 1,1 eV para o método de Pechini (Figura 20). Os resultados obtidos no experimento com o material de estado sólido corroboram com o encontrado com Denrong Cai et. al.(2012), o qual encontrou em seu estudo um espectro e valores de *bandgap* semelhante ao deste trabalho. Porém, não se teve como comparar o valor encontrado pela síntese de Pechini, pois não foi encontrado na literatura trabalhos que elucidassem este valor utilizando esta síntese.

Figura 19 - *Bandgap* calculados pelo método de *Tauc Plot* para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizada pela reação do estado sólido



Fonte: A Autora

Figura 20 - *Bandgap* calculados pelo método de *Tauc Plot* para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizada pelo método de Pechini



Fonte: A autora

Outro ponto importante que foi constatado nos espectros, é a possível interferência das fases dos materiais. Conforme se observou nos dados do refinamento do raio-x, não foi obtido 100% das fases desejadas em nenhum dos materiais, isso pode estar interferindo nos valores do *bandgap*. Um estudo teórico se faz necessário para a elucidação desta interferência.

O *bandgap* é determinado pelas posições da banda de condução e banda de valência, que estão fortemente ligados à estrutura cristalina, composição de fase, tamanho de grão e morfologia. Em algumas situações decorrentes do método de síntese, ocorrem diferentes rearranjos na estrutura cristalina, na qual pode ser observado diferentes valores de *bandgap*, que explica a diferença observada nesta pesquisa (POLLIOTTO et al., 2017).

O *bandgap* é a energia mínima necessária que o elétron precisa passar da banda de valência para a banda de condução. Como os valores obtidos experimentalmente são menores que a energia fornecida pela lâmpada, portanto, há energia suficiente para a excitação eletrônica. Este resultado era esperado de acordo com a literatura e é um ponto positivo, porque a energia necessária para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução, que permite que ocorra o mecanismo de fotocatalise (ILIEV; TOMOVA; BILYARSKA, 2017; KARIM et al., 2018; NAJAFIAN et al., 2018).

Os resultados encontrados são menores que os valores relatados para TiO_2 e ZnO (~3,0 eV), que são os fotocatalisadores mais estudados, o que permite afirmar que os materiais sintetizados são promissores na atuação como fotocatalisadores, apresentam vantagens frente ao TiO_2 e ZnO , principalmente na sob radiação com luz visível, bem como a solar (GUPTA et al., 2011; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

5.1.4 Fisiossorção de N_2

Realizou-se o estudo da área superficial das amostras pastilhadas através da fisiossorção de N_2 juntamente com método de Brunauer-Emmett-Teller. A porosidade é um aspecto importante para a finalidade de uso do material, já que quanto mais poros o mesmo possuir, melhor será a absorção do corante que será utilizado pelo material para sua posterior degradação. O resultado com relação à

área superficial das amostras obtidas pelas duas sínteses é apresentado na Tabela 5.

Tabela 3 - Valores de área superficial obtidos na análise de BET de amostras de ambas as sínteses

Amostra	Área Superficial (m² g⁻¹)
BiFeO ₃ estado sólido	12,312
BiFeO ₃ Pechini	15,221
Bi ₂ Fe ₄ O ₉ estado sólido	12,118
Bi ₂ Fe ₄ O ₉ Pechini	17,360

Fonte: A autora

Como foi possível verificar nas imagens de microscopia as duas amostras sintetizadas pelo método de Pechini apresentaram aspecto mais poroso que as amostras produzidas pelo método de estado sólido, e isso foi confirmado pela análise de fisiossorção para ambos os materiais.

Conseguiu-se um aumento de 24% na área superficial de BiFeO₃ e 43% de Bi₂Fe₄O₉ sintetizada por Pechini, em relação aos mesmos materiais feitos por reação de estado sólido. Provavelmente, este maior valor de área superficial específica obtida pelo método Pechini é resultado da maior quantidade de matéria orgânica usada nesta rota, conduzindo a uma estrutura mais porosa, após o processo de decomposição. Como observado nas imagens de microscopia, os poros formados não são regulares, em função disso não foi possível obter o tamanho e volume dos poros.

Singh et. al. (2018) sintetizou BiFeO₃ pelo método de sol-gel, processo similar a Pechini, e obteve um valor de 14,28 m²g⁻¹ e Yang e colaboradores (2017), realizou esse mesmo teste para amostras de Bi₂Fe₄O₉ sintetizadas por Pechini e obteve um valor de 12,56 m²g⁻¹ de área superficial, logo, nos estudos dos dois autores, os valores são inferiores ao encontrados nesta pesquisa.

Cabe ressaltar ainda, que nessa pesquisa os testes foram realizados com o material em forma de pastilha, o que naturalmente ocorreria uma diminuição da área superficial, porém o resultado se mostrou surpreendente quando comparado ao que está na literatura, que traz amostras em forma de pó. Fato esse, que torna o material mais interessante para a aplicação no processo fotocatalítico, visto que quanto maior a área superficial, maior será a eficiência do processo de fotocatalise.

5.1.5 Potencial Zeta

O potencial Zeta é o efeito causado pela formação de cargas elétricas nas partículas em uma dispersão coloidal aquosa o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão (MAHYAR; BEHNAJADY; MODIRSHAHLA, 2011).

A medida do potencial Zeta corresponde à determinação da carga eletrostática superficial de pequenas partículas sólidas dispersas em água, em que a maioria dos coloides na natureza tem carga negativa (SAHU; BISWAS, 2011). Os resultados obtidos neste estudo encontram-se nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 4 - Valores obtidos na análise de Zeta para amostras de ambas as sínteses do material BiFeO_3

pH	BiFeO_3 - estado solido (mV)	BiFeO_3 - Pechini (mV)
3	7,32	7,46
5	-15,90	-4,75
7	-15,53	-24,34

Fonte: A autora

Tabela 5 - Valores obtidos na análise de Zeta para amostras de ambas as sínteses do material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ - estado sólido (mV)	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ - Pechini (mV)
3	7,93	6,59
5	-15,2	-5,79
7	-18,5	-22,1

Fonte: A autora

O pH é um fator com elevada importância que afeta de modo significativo as propriedades superficiais de qualquer semicondutor em dispersão aquosa. Observa-se que em pH 5 e 7, em ambas as sínteses e materiais, a carga superficial permaneceu negativa. Porém baixando-se o pH para 3 as cargas passaram a ser positivas.

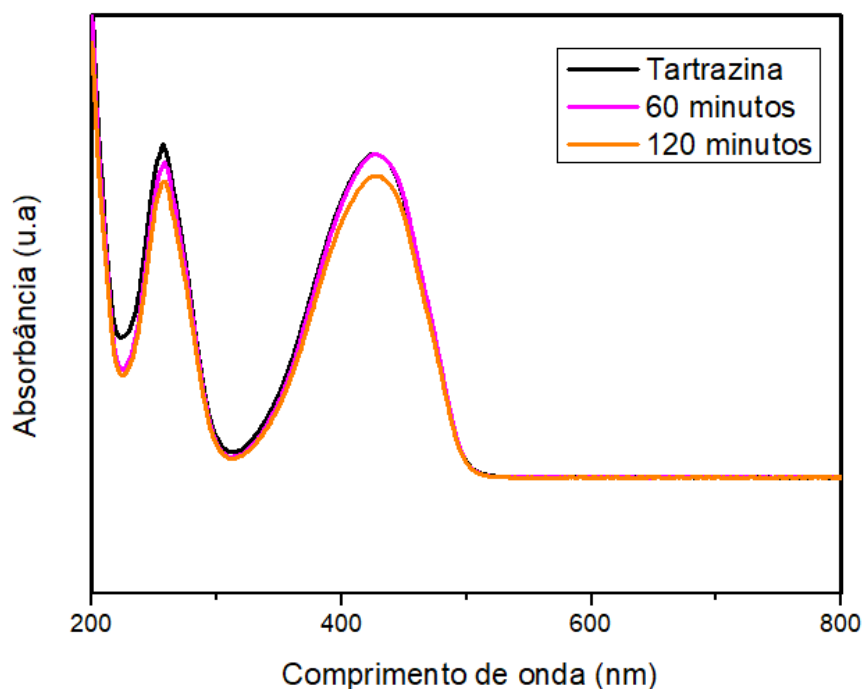
Em pH ácido a superfície do catalisador tende a estar positivamente carregada. As moléculas de tartrazina, corante aniônico altamente solúvel com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, são atraídas eletrostaticamente e são facilmente adsorvidas na superfície do catalisador. Desta maneira, corantes aniônicos são indicados para degradação em meio ácido (DALPONTE et al., 2016; GUPTA et al., 2012; PS; JOSEPH; A, 2013; SOUTSAS et al., 2010). Isso pode ser observado neste trabalho, pois o material apresentou cargas positivas, favorecendo a degradação do corante em estudo.

5.2 TESTES DE DEGRADAÇÃO

5.2.1 Ensaios de Fotólise do Corante tartrazina

A primeira fase do processo foi testar a degradação do corante apenas por fotólise, sem contato algum com nenhum dos semicondutores sintetizados. O ensaio de fotólise permitiu verificar a influência da radiação visível, emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio utilizada, na degradação do corante Tartrazina, sendo este corante conhecido por ser muito resistente a luz, calor e mudanças de pH. O ensaio de fotólise foi é mostrado na figura 21.

Figura 21 - Ensaio de fotólise da solução do Tartrazina (80 mg L⁻¹ e pH 3,0) sob radiação visível



Fonte: A Autora

Em relação ao ensaio de fotólise do Tartrazina, os resultados obtidos indicam uma pequena diminuição da banda na absorção máxima (430 nm), característica do grupo cromóforo do Tartrazina, em 2 horas de reação. Já a banda característica dos grupos aromáticos (260 nm) não sofreu nenhuma alteração significativa. A tabela 8 mostra as porcentagens de diminuição das bandas características do corante durante o ensaio de fotólise.

Tabela 6— Porcentagens de degradação do Tartrazina obtidas pelo ensaio de fotólise sob radiação visível

Tempo (min)	% degradação ($\lambda_{\text{máx}}$ 430 nm)	% degradação ($\lambda_{\text{máx}}$ 260 nm)
60	3,67	1,23
120	7,92	2,57

Fonte: A autora

Sendo assim, nota-se que apenas com a irradiação visível promovida pela lâmpada utilizada foi possível uma diminuição de 7,92 % da banda de absorção característica do grupo cromóforo, representando uma pequena descoloração da

solução, e de 2,57% de diminuição da banda de absorção dos grupos aromáticos presentes na molécula do corante. Sem a presença do catalisador, a degradação ocorre pela incidência da luz diretamente na molécula do corante. Na fotocatalise a radiação atinge o catalisador produzindo os sítios ativos (elétron/lacuna), para então a tartrazina ser adsorvida nestes sítios e o processo de degradação ocorrer (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004). Os resultados obtidos indicam que a presença do semicondutor tem papel fundamental no aumento da eficiência do processo de degradação.

Dalponete et. al. (2016) em seu estudo verificou a degradação de aproximadamente 10% do corante em 160 minutos de reação pelo processo de fotólise, resultado que se assemelha com o encontrado neste trabalho, evidenciando então, que os dados estão de acordo com a literatura.

5.2.2 Fotólise triclosan

Os ensaios de fotólise do triclosan foram realizados durante 10 minutos, sendo retiradas alíquotas a cada 1 minutos, em pH 7,0. Os resultados encontram-se na tabela 9, onde é possível verificar que a radiação visível emitida pela lâmpada não foi suficiente para degradar por completo as moléculas de triclosan.

Tabela 7 – Porcentagens de degradação do Triclosan obtidas pelo ensaio de fotólise sob radiação visível

Tempo (min)	% degradação
10	22,45

Fonte: A autora

Quando a estrutura do triclosan é submetida a processos de fotólise ou fotocatalise, podem ocorrer a formação de dioxinas e fenóis. Liu et al. (2013) utilizaram uma fotólise direta deste composto com irradiação UV, alcançaram uma degradação de 50% em 30 min. No entanto, os pesquisadores encontraram a formação do intermediário 2,7-DCDD, que é um composto mais tóxico do que era inicialmente o triclosan. Ao empregar nanotubos de dióxido de titânio como fotocatalisador combinado com irradiação UV para a degradação, foi alcançado uma

degradação de 67,2% de triclosan em 30 minutos e sem a formação de intermediários tóxicos.

Sendo assim, destaca-se que somente a utilização da fotólise para a degradação do triclosan, não é eficiente, sendo necessário algum método que seja capaz de fornecer energia suficiente para quebrar as ligações da molécula, como por exemplo, o uso de fotocalisadores, bem como minimizar a formação de subprodutos tóxicos.

5.2.3 Fotólise Triclocarban

O ensaio de fotólise realizado permitiu verificar a influência da radiação visível, emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio utilizando o bulbo de vidro, sobre o triclocarban, sendo este corante conhecido por ser muito estável a luz (HALDEN, 2014). Assim como o observado com o triclosan, a fotólise não é um processo efetivo na degradação de triclocarban, onde a porcentagem degradada está descrita na tabela 10.

Tabela 8– Porcentagens de degradação do Triclocarban obtidas pelo ensaio de fotólise sob radiação visível

Tempo (min)	% degradação
10	22,39

Fonte: A autora

Ding et. al. (2015) estudaram a fotólise de triclocarban na mesma concentração e irradiação deste estudo. Os autores conseguiram degradar 39,8% do composto, resultado bem acima do apresentado na tabela anterior. A parit dos dados obtidos, é possível destacar mais uma vez a necessidade da utilização de um semiconductor na degradação do fármaco para a reação ocorrer mais rapidamente. Também é reportado na literatura, que os subprodutos formados no processo de fotólise de triclocarban são altamente tóxicos, logo com a utilização de um fotocatalisador, a formação desses compostos pode ser minimizada (LEHUTSO; DASO; OKONKWO, 2017).

5.2.4 Fotocatálise utilizando BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

5.2.4.2 Degradação do corante tartrazina

Muitos fatores interferem no processo de fotocatálise, por exemplo, massa fotocatalítica, concentração de corante, pH e uso de peróxido de hidrogênio. Entretanto, neste trabalho não foi utilizado o peróxido de hidrogênio, a fim de verificar apenas a influência do fotocatalisador no sistema, elaborou-se um planejamento fatorial 2^2 para avaliar as melhores condições de degradação para os dois materiais, sendo as variáveis descritas na tabela 11.

Tabela 9 – Variáveis do planejamento 2^2 para o corante tartrazina

Concentração inicial de corante	Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (0)	Nível (+)
80 mg L ⁻¹	pH	2,00	3,00	5,00
	Mass (g)	1,0	1,5	2,0

Fonte: A autora

A influência das variáveis (pH e massa de semiconductor) na degradação da tartrazina foi estudada resultando em sete diferentes condições de degradação. Os níveis dos parâmetros estudados foram escolhidos a partir de estudos preliminares de degradação realizados em laboratório. As tabelas 12 e 13 mostram amostras sintetizadas usando reação em estado sólido e o método Pechini, respectivamente, as condições usadas em cada experimento e a porcentagem de descoloração obtida em cada condição. Os resultados indicam que as maiores porcentagens de descoloração foram obtidas usando níveis mais altos de massa de BiFeO_3 e baixos níveis de pH para ambas as sínteses.

Tabela 10 - Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (Estado Sólido). Corante: 80 mg L^{-1} e tempo de reação: 120 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO ₃ massa (g)	
1	2,00 (-)	1,0 (-)	$90,95 \pm 0,30\%$
2	5,00 (+)	1,0 (-)	$73,20 \pm 0,30\%$
3	2,00 (-)	2,0 (+)	$93,09 \pm 0,30\%$
4	5,00 (+)	2,0 (+)	$77,50 \pm 0,30\%$
5	3,00(0)	1,5 (0)	$90,75 \pm 0,30\%$
6	3,00 (0)	1,5 (0)	$90,58 \pm 0,30\%$
7	3,00 (0)	1,5 (0)	$91,15 \pm 0,30\%$

Fonte: A autora

Tabela 11 - Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (método de Pechini). Corante: 80 mg L^{-1} e tempo de reação: 120 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO ₃ massa (g)	
1	2,00 (-)	1,0 (-)	$95,64 \pm 0,90\%$
2	5,00 (+)	1,0 (-)	$97,50 \pm 0,90\%$
3	2,00 (-)	2,0 (+)	$98,64 \pm 0,90\%$
4	5,00 (+)	2,0 (+)	$89,29 \pm 0,90\%$
5	3,00(0)	1,5 (0)	$92,55 \pm 0,90\%$
6	3,00 (0)	1,5 (0)	$90,85 \pm 0,90\%$
7	3,00 (0)	1,5 (0)	$91,15 \pm 0,90\%$

Fonte: A autora

No processo de fotocatalise utilizando $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, os resultados encontram-se na tabela 14 (estado sólido) e 15 (Pechini)

Tabela 12 - Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Estado Sólido). Corante: 80 mg L^{-1} e tempo de reação: 120 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massa (g)	
1	2,00 (-)	1,0 (-)	$70,30 \pm 0,78\%$
2	5,00 (+)	1,0 (-)	$55,20 \pm 0,78\%$
3	2,00 (-)	2,0 (+)	$97,86 \pm 0,78\%$
4	5,00 (+)	2,0 (+)	$62,33 \pm 0,78\%$
5	3,00(0)	1,5 (0)	$76,58 \pm 0,78\%$
6	3,00 (0)	1,5 (0)	$75,77 \pm 0,78\%$
7	3,00 (0)	1,5 (0)	$75,02 \pm 0,78\%$

Fonte: A autora

Tabela 13 - Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ método de Pechini). Corante: 80 mg L^{-1} e tempo de reação: 120 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massa (g)	
1	2,00 (-)	1,0 (-)	$85,64 \pm 0,96\%$
2	5,00 (+)	1,0 (-)	$68,35 \pm 0,96\%$
3	2,00 (-)	2,0 (+)	$99,34 \pm 0,96\%$
4	5,00 (+)	2,0 (+)	$67,98 \pm 0,96\%$
5	3,00(0)	1,5 (0)	$92,85 \pm 0,96\%$
6	3,00 (0)	1,5 (0)	$93,24 \pm 0,96\%$
7	3,00 (0)	1,5 (0)	$91,41 \pm 0,96\%$

Fonte: A autora

Diante dos resultados apresentados, foi possível observar que qualquer um dos materiais, BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, em ambas as sínteses, são eficientes no processo de degradação do corante tartrazina. Porém, o material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini apresentou uma pequena diferença, destacando-se dos demais.

Para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini, obteve-se um valor de *bandgap* inferior comparando com os demais, e como todas as pastilhas foram mantidas sob mesmas condições, o processo de fotocatalise ocorreu de maneira mais satisfatória. Também, como já mencionado, houve diferença na morfologia desta pastilha, apresentando maior quantidade de poros e área superficial, justificando assim a maior taxa de degradação em comparação com os demais.

A análise dos principais efeitos dos fatores e suas interações no processo indicam que, no pH mais ácido (pH 2,0), obteve-se a melhor taxa de degradação. Em pH ácido, a superfície do catalisador tende a ser carregada positivamente. As moléculas de tartrazina, corante aniônico altamente solúvel com grupos sulfônicos de cargas negativas em sua estrutura, são atraídas eletrostaticamente e são facilmente adsorvidas na superfície do catalisador, o que facilita o processo de fotocatalise (CALZA et al., 2017; CHEN et al., 2015; HERRMANN, 2010). Este fator é importante nos processos fotocatalíticos, pois podem afetar as propriedades superficiais do catalisador (GUPTA et al., 2011; LIU; WU; ZHU, 2012).

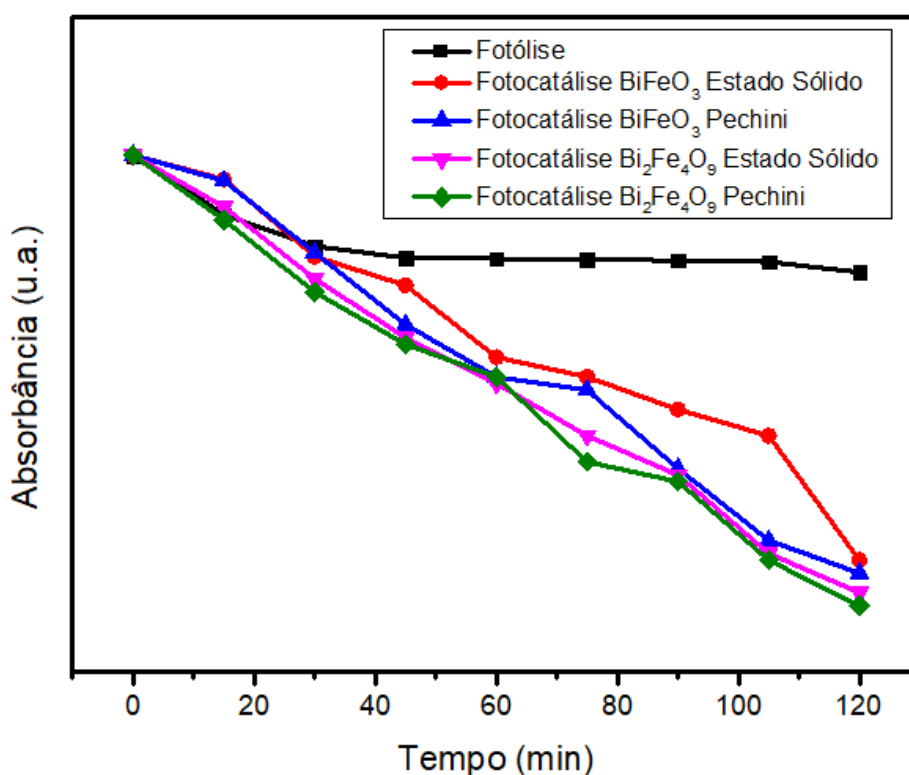
A explicação do efeito do pH é uma tarefa difícil devido aos diversos fatores que são influenciados por este parâmetro. Alguns autores relatam que pH levemente alcalino favorece a degradação de corantes azo aniônicos, porém a grande maioria relata que o aumento do pH também pode prejudicar a fotodegradação deste tipo de corante (GUPTA et al., 2011; LIU et al., 2006; SOUTSAS et al., 2010).

No que diz respeito à massa do catalisador, em todos os experimentos foi verificado que as melhores porcentagens de degradação ocorreram com maior quantidade de semicondutor. A melhor taxa de degradação quando se aumenta a quantidade de material é devido ao aumento dos locais ativos disponíveis na superfície do catalisador para a reação, fazendo com que aumente a eficiência do processo fotocatalítico (NAGARAJA et al., 2012).

Um dos fatores que torna este trabalho inédito, é a não utilização de peróxido de hidrogênio no processo de degradação do corante utilizando BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, porém o H_2O_2 é utilizado em vários outros estudos (GU; SONG; ZHU, 2011; TONG et al., 2013). Com tudo, mesmo modificando o aspecto físico do material, de pó para pastilha, aliado a não utilização do peróxido de hidrogênio, este estudo apresentou resultados interessantes e promissores.

Sendo assim, a figura 22 mostra os resultados de fotólise e do experimento 4 do planejamento fatorial, o qual apresentou a melhor condição do planejamento experimental no processo de fotocatalise do corante tartrazina, em todos os processos analisados.

Figura 22 - Comparativo entre fotólise, fotocatalise BiFeO_3 (estado sólido e Pechini) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (estado sólido e Pechini) do corante tartrazina (80 mg L^{-1} ; pH solução 2,0; 2,0g de fotocatalisador)



Fonte: A

autora

5.2.4.2 Fotocatalise triclosan

Estudos preliminares foram realizados variando os níveis de pH (3,0; 7,0; e 10,0) e variando a massa de catalisador (0,5 g; 1,0 g e 2,0 g). Após os primeiros testes, verificou-se que ambos os fármacos apresentavam uma boa taxa de

degradação em pH 7 e 2,0 de catalisador. Então, para avaliar a influência dessas variáveis, e assim encontrar a região na qual havia uma melhor eficiência na degradação do triclosan e triclocarban, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. Foram estudados dois fatores que contribuem para o processo fotocatalítico, pH da solução e massa do catalisador, assim como o ocorrido com o corante, e estas condições estão descritas na tabela a seguir:

Tabela 14 – Variáveis do planejamento 2^2 para o corante triclosan e triclocarban

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (0)	Nível (+)
pH	3,0	5,0	7,0
Massa (g)	1,0	1,5	2,0

Fonte: A autora

Após estudos preliminares, estipulou-se que o tempo de fotocatalise nos ensaios seria de 10 min, devido este ser o tempo em que seria possível observar diferenças na eficiência quando se muda as condições de reação. Então, para o material BiFeO_3 sintetizado pelo método de estado sólido, foram encontrados os seguintes resultados:

Tabela 15 - Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (método de estado sólido). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO ₃ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	$58,02 \pm 1,01\%$
2	7,0 (+)	1,0 (-)	$57,66 \pm 1,01\%$
3	3,0 (-)	2,0 (+)	$58,64 \pm 1,01\%$
4	7,0 (+)	2,0 (+)	$67,37 \pm 1,01\%$
5	5,0 (0)	1,5 (0)	$40,86 \pm 1,01\%$
6	5,0 (0)	1,5 (0)	$42,70 \pm 1,01\%$
7	5,0 (0)	1,5 (0)	$41,06 \pm 1,01\%$

Fonte: A autora

Já para a amostra de BiFeO₃ sintetizada pelo método de Pechini, os resultados estão descritos na tabela 18.

Tabela 16 - Variáveis, níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (método de Pechini). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO ₃ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	$46,76 \pm 1,21\%$
2	7,0 (+)	1,0 (-)	$63,05 \pm 1,21\%$
3	3,0 (-)	2,0 (+)	$28,41 \pm 1,21\%$
4	7,0 (+)	2,0 (+)	$71,36 \pm 1,21\%$
5	5,0 (0)	1,5 (0)	$40,90 \pm 1,21\%$
6	5,0 (0)	1,5 (0)	$43,24 \pm 1,21\%$
7	5,0 (0)	1,5 (0)	$42,65 \pm 1,21\%$

Fonte: A autora

O triclosan foi submetido a testes de fotocatalise, agora com o material Bi₂Fe₄O₉, e com ambas as sínteses, estado Sólido e Pechini. As condições de planejamento foram mantidas as mesmas e os resultados encontram-se nas tabelas a seguir:

Tabela 17 - Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – estado sólido). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	$49,08 \pm 1,43\%$
2	7,0 (+)	1,0 (-)	$57,25 \pm 1,43\%$
3	3,0 (-)	2,0 (+)	$51,48 \pm 1,43\%$
4	7,0 (+)	2,0 (+)	$84,57 \pm 1,43\%$
5	5,0 (0)	1,5 (0)	$37,08 \pm 1,43\%$
6	5,0 (0)	1,5 (0)	$34,43 \pm 1,43\%$
7	5,0 (0)	1,5 (0)	$34,79 \pm 1,43\%$

Fonte: A autora

Tabela 18 - Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – Pechini). Triclosan: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	$41,10 \pm 1,81\%$
2	7,0 (+)	1,0 (-)	$57,48 \pm 1,81\%$
3	3,0 (-)	2,0 (+)	$74,99 \pm 1,81\%$
4	7,0 (+)	2,0 (+)	$91,77 \pm 1,81\%$
5	5,0 (0)	1,5 (0)	$42,89 \pm 1,81\%$
6	5,0 (0)	1,5 (0)	$41,13 \pm 1,81\%$
7	5,0 (0)	1,5 (0)	$39,27 \pm 1,81\%$

Fonte: A autora

Observando as tabelas apresentadas para a degradação, é possível verificar que o fator mais significativo, é o que possui pH e massa de catalisador em nível alto (pH 7,0 e 2,0 g de catalisador) degradado pelo método de Pechini, para ambos os materiais, BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Em função disso, optou-se por utilizar nos procedimentos futuros de fotocatalise com o BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ em pH 7,0 e com 2,0 g do catalisador. Assim como no ocorrido com o corante, o material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini apresentou as melhores condições de degradação do triclosan.

Como mencionado anteriormente, o pH é um fator importante nos processos fotocatalíticos, pois alguns autores dizem que, este influencia diretamente na carga superficial do catalisador (que em condições alcalinas o BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ estão carregados negativamente) e também no composto de estudo, que nas mesmas condições fica em sua forma aniônica (SON; KHIM; ZOH, 2010; WU et al., 2009; ZHU et al., 2005).

Poderiam ocorrer repulsões entre catalisador e triclosan devido as suas cargas, mas como demonstra o resultado, esta influência não foi suficiente para causar danos superiores aos ganhos que as condições trouxeram. Além disto, condições alcalinas podem ainda favorecer a geração de íons hidroxila, que são fundamentais para a interação com o catalisador e por fim gerar os radicais que irão realizar os processos de degradação (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; LIU; ZHAO; TERASHIMA, 2014).

Trabalhos envolvendo degradação de triclosan com os materiais BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ são escassos na literatura, especialmente os que falam de quantidade de material usada na reação. Porém, a massa do semiconductor também pode influenciar na degradação, ou seja, aumentando ou diminuindo a velocidade da degradação do composto a ser submetido ao processo de fotocatalise. A quantidade adicionada é diretamente relacionada à área superficial de atividade do catalisador, logo quanto maior, maior o número de locais ativos para a geração de radicais hidroxilas (BARKA et al., 2014; WANG et al., 2003; WU et al., 2009).

Segundo Henrique et. al. (2019), o material BiFeO_3 possui propriedades eletrônicas e ópticas adequadas para aplicação tecnológica e ainda sugere esse material como candidato em potencial para aplicações em tratamento de efluentes em função do *bandgap* relativamente baixo. Contudo, os valores de massa efetiva dos portadores de carga para alguns materiais sugere que o processo de

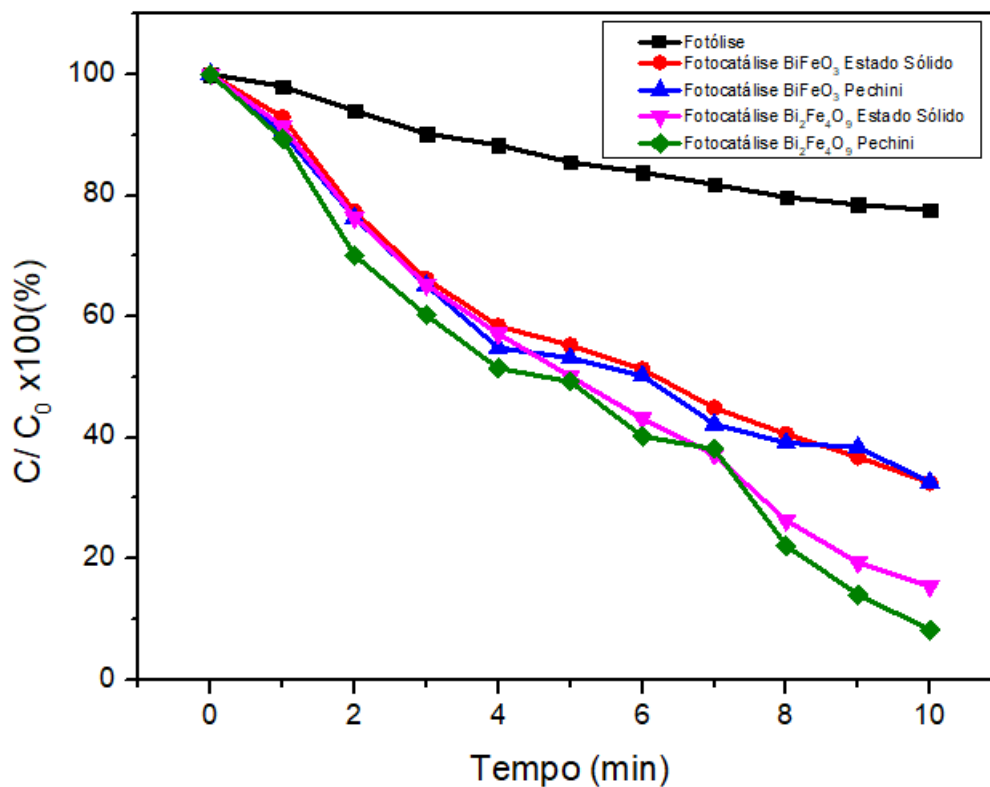
recombinação eletrônica ocorra rapidamente, dificultando sua aplicação em processos fotocatalíticos, explicando então, um dos motivos que para os três contaminantes testados, o material BiFeO_3 apresentou uma taxa de degradação inferior.

Song et. al. (2012) investigou o processo de degradação de triclosan utilizando BiFeO_3 , porém com o semicondutor sob a forma de pó e presença de H_2O_2 . Os autores conseguiram uma taxa de 82% de degradação, no caso maior que a encontrada nesse trabalho. Mas como mencionado, o autor utilizou H_2O_2 , o que favorece o processo e explica essa diferença.

Até o momento, dados envolvendo degradação de triclosan utilizando $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ não são encontrados na literatura, porém o comportamento do material se mostrou o mesmo observado na degradação do corante, ou seja, apresentou a maior taxa de degradação devido ao seu baixo valor de *bandgap* aliado a sua diferença de morfologia.

A figura 23 mostra os resultados de fotólise e fotocátalise (melhor condição do planejamento experimental) para o triclosan em todos os processos analisados.

Figura 23 – Comparativo entre fotólise, fotocatalise BiFeO_3 (estado sólido e Pechini) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (estado sólido e Pechini) para triclosan



Fonte: A autora

5.2.4.2 Fotocatalise triclocarban

Os ensaios de triclocarban seguiram as mesmas condições trabalhadas nos ensaios de triclosan, sendo aplicadas as mesmas variáveis no planejamento experimental. Os resultados de fotocatalise de triclocarban encontram-se nas tabelas abaixo.

Tabela 19- Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (BiFeO₃ – estado sólido). Triclocarban: 10 mg L⁻¹ e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO ₃ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	75,45± 3,49%
2	7,0 (+)	1,0 (-)	63,05±3,49%
3	3,0 (-)	2,0 (+)	68,98± 3,49%
4	7,0 (+)	2,0 (+)	95,81± 3,49%
5	5,0 (0)	1,5 (0)	74,66± 3,49%
6	5,0 (0)	1,5 (0)	81,58± 3,49%
7	5,0 (0)	1,5 (0)	79,03± 3,49%

Fonte: A autora

Tabela 20 - Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 (BiFeO₃ – Pechini). Triclocarban: 10 mg L⁻¹ e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	BiFeO ₃ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	80,46 ± 2,55%
2	7,0 (+)	1,0 (-)	73,67 ± 2,55%
3	3,0 (-)	2,0 (+)	69,78 ± 2,55%
4	7,0 (+)	2,0 (+)	98,82± 2,55%
5	5,0 (0)	1,5 (0)	78,56 ± 2,55%
6	5,0 (0)	1,5 (0)	80,73 ± 2,55%
7	5,0 (0)	1,5 (0)	83,55 ± 2,55%

Fonte: A autora

Já para os resultados obtidos no processo de fotocatálise utilizando $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, os resultados são:

Tabela 21 - Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – Estado Sólido). Triclocarban: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	$80,46 \pm 2,23\%$
2	7,0 (+)	1,0 (-)	$73,67 \pm 2,23\%$
3	3,0 (-)	2,0 (+)	$69,78 \pm 2,23\%$
4	7,0 (+)	2,0 (+)	$98,81 \pm 2,23\%$
5	5,0 (0)	1,5 (0)	$92,53 \pm 2,23\%$
6	5,0 (0)	1,5 (0)	$93,05 \pm 2,23\%$
7	5,0 (0)	1,5 (0)	$88,94 \pm 2,23\%$

Fonte: A autora

Tabela 22 - Variáveis níveis e percentual de valores de degradação para o planejamento fatorial 2^2 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – Pechini). Triclocarban: 10 mg L^{-1} e tempo de reação: 10 min

Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ massa (g)	
1	3,0 (-)	1,0 (-)	$78,25 \pm 2,20\%$
2	7,0 (+)	1,0 (-)	$75,50 \pm 2,20\%$
3	3,0 (-)	2,0 (+)	$64,39 \pm 2,20\%$
4	7,0 (+)	2,0 (+)	$99,94 \pm 2,20\%$
5	5,0 (0)	1,5 (0)	$91,27 \pm 2,20\%$
6	5,0 (0)	1,5 (0)	$90,82 \pm 2,20\%$
7	5,0 (0)	1,5 (0)	$87,25 \pm 2,20\%$

Fonte: A autora

Repetindo o mesmo comportamento já observado nos processos de fotocatalise do corante tartrazina e do triclosan, o material que apresentou a maior taxa de degradação foi $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini, onde obteve-se 99.94% de degradação.

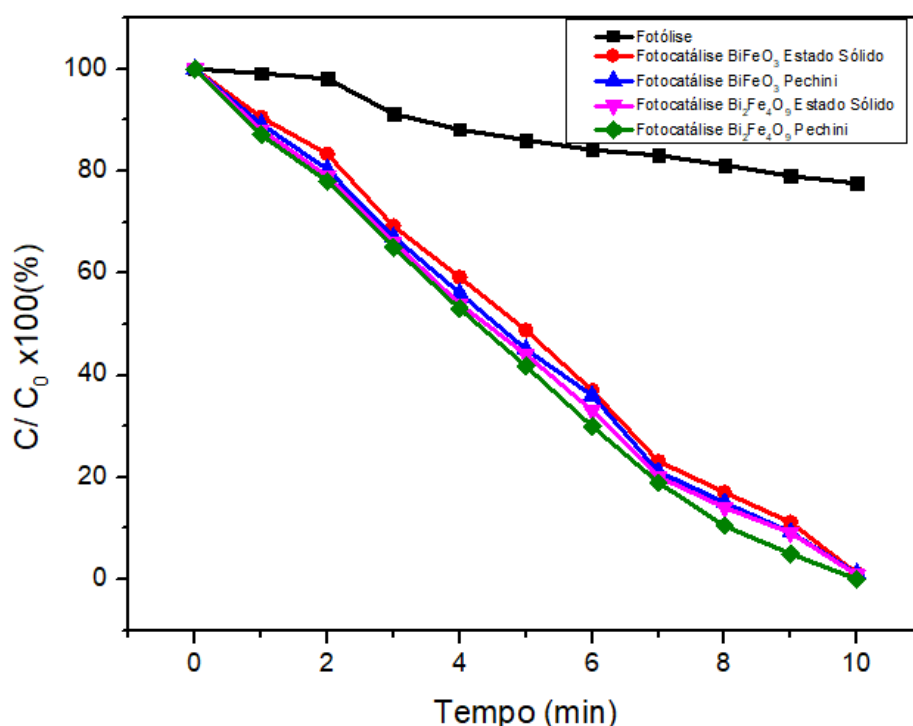
Devido à toxicidade, carcinogenicidade e bioacumulação do triclocarban, existe uma grande dificuldade de degradação das moléculas do composto através de tratamento biológico convencional em estações de tratamento industrial e/ou esgoto doméstico. Durante a última década, os processos oxidativos avançados têm sido amplamente utilizados para degradar poluentes orgânicos em águas residuais, no entanto há poucos estudos que relatam a degradação do triclocarban. Normalmente, o processo envolvido nestas pesquisas é o eletro-Fenton e ozonização, demonstrando que existe boa eficiência de remoção quando aplicado esses processos, deixando uma lacuna a ser preenchida pela comunidade científica (SIR et al., 2007).

Jiang (2014) degradou triclocarban utilizando o processo *Fenton-like* e conseguiu degradar 94% do contaminante em 6 horas de reação. Já Ding (2013) em

seu trabalho degradou triclocarban utilizando TiO_2 , e obteve uma taxa de degradação de 99% com irradiação ultravioleta e após 10 minutos de reação. Ambos os autores conseguiram resultados de degradação com pH 3,0 e sob irradiação ultravioleta, resultado diferente do encontrado neste estudo, onde as melhores condições foram obtidas em pH 7,0 com 10 minutos de reação, tornando esse resultado interessante, já que se o processo fosse utilizado em escala industrial, não seria necessário a mudança de pH do processo, tornando-o mais barato e menos trabalhoso. Assim como ocorreu com o triclosan, não há relatos na literatura de processo de fotocatalise envolvendo triclocarban e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, tornando esse estudo promissor.

Como demonstrado com o corante e triclosan, a figura 24 mostra os resultados de fotólise e fotocatalise do triclocarban, também referente à melhor condição do planejamento experimental para todos os processos analisados.

Figura 24 – Comparativo entre fotólise, fotocatalise BiFeO_3 (estado sólido e Pechini) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}__9$ (estado sólido e Pechini) para triclocarban

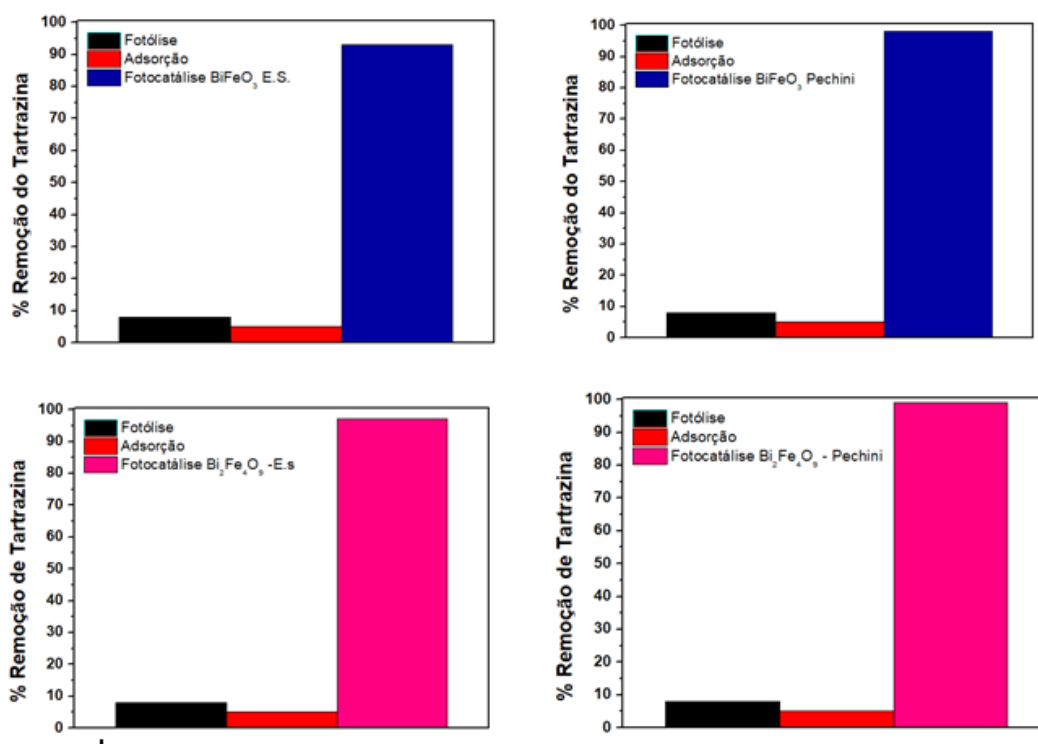


Fonte: A autora

5.2.4.2 Teste de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados com o material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini. O primeiro ensaio avaliou a capacidade de adsorção do corante tartrazina (80 mg L^{-1} pH 2,0) por contato da solução do mesmo com a matriz. Fazendo um acompanhamento da absorbância durante 120 minutos de contato, foi possível verificar (Figura 25) que ocorreu processo de adsorção, porém que o mesmo não foi significativo.

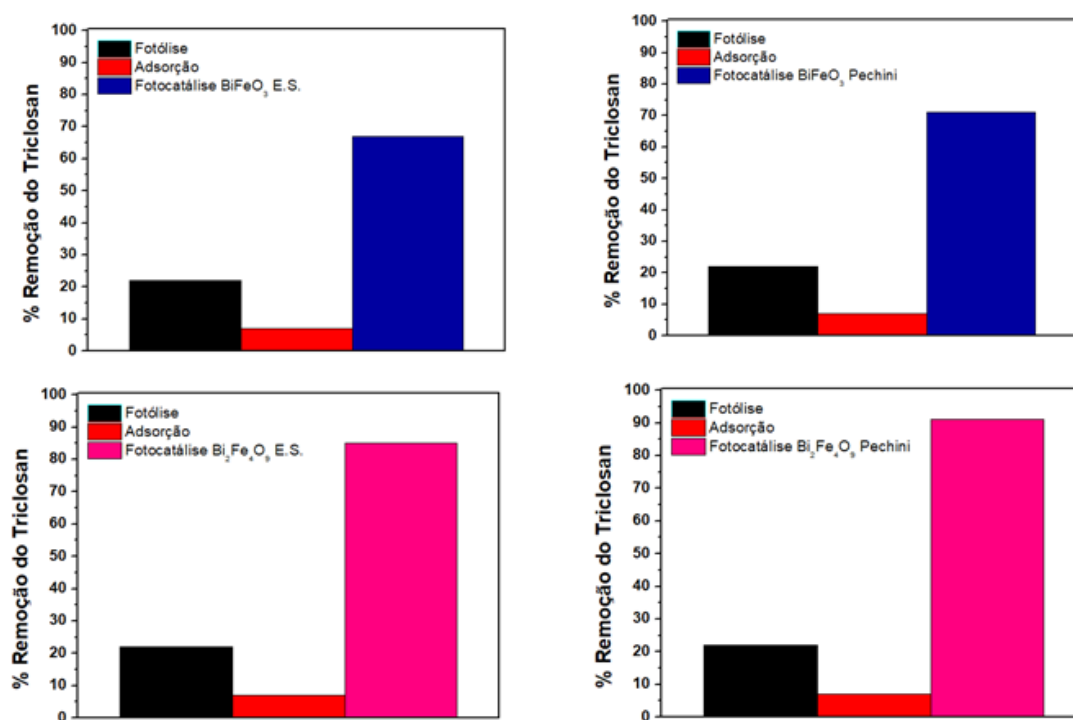
Figura 25 – Ensaio de adsorção do corante tartrazina na pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$



Fonte: A Autora

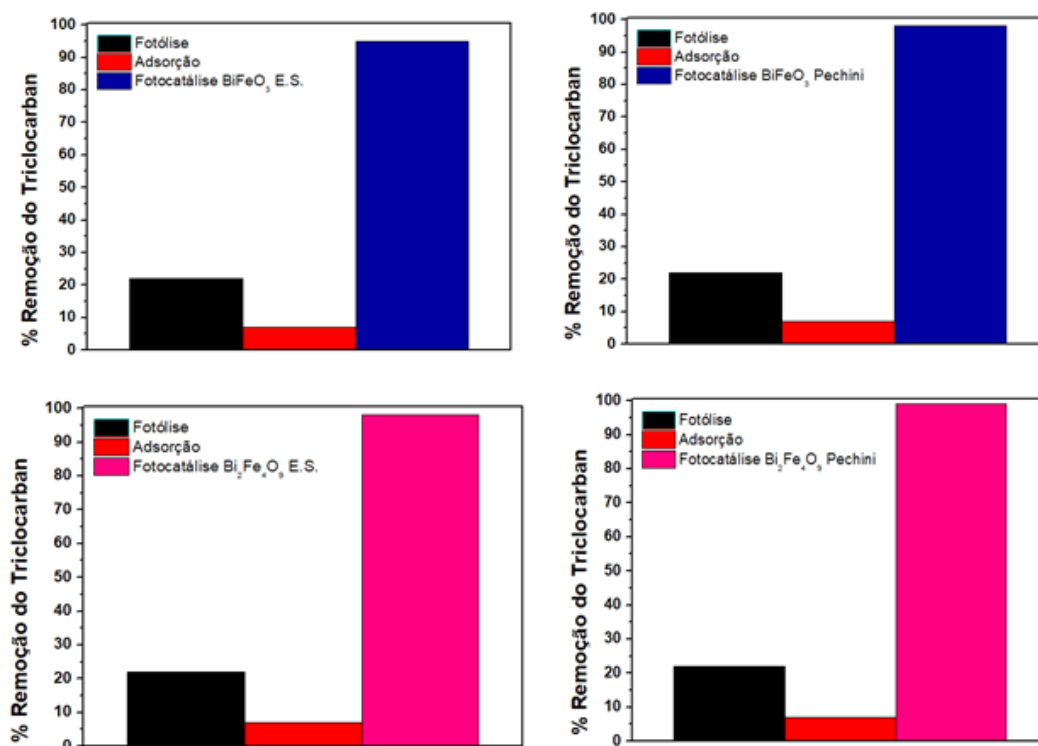
O segundo e terceiro ensaio foram com os compostos triclosan e triclocarban (10 mg L^{-1} , pH 7,0), onde permaneceram em contato com a pastilha durante 10 minutos, e o mesmo resultado foi observado, não houve diferença significativa (figura 24 e 25 respectivamente). Não é interessante que moléculas dos compostos fiquem adsorvidas no material como um todo.

Figura 26 – Porcentagem referente ao ensaio de adsorção do triclosan na pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$



Fonte: A Autora

Figura 27 – Porcentagem referente ao ensaio de adsorção do triclocarban na pastilha de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$



Fonte: A Autora

Acredita-se que o mecanismo envolvido neste fenômeno seja o seguinte: o corante e os fármacos são adsorvidos à cerâmica e então os processos oxidativos da fotocatalise atuam na degradação tanto de moléculas na fase líquida quanto em parte das moléculas adsorvidas, liberando alguns sítios ativos.

Adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, onde uma substância presente em um fluido passa a ser transferida e acumulada na interface de outra substância. O que foi adsorvido passa de soluto a adsorbato e quem recebe esse acúmulo é então chamado de adsorvente. A adsorção pode ser dividida em física ou química. A física é causada principalmente pelas forças de van der Waals, trata-se de um processo reversível e pode formar várias camadas de adsorbato. Já a ligação química é causada por ligações covalentes, é irreversível e forma apenas uma camada (RAJESHWAR et al., 2008).

Os processos heterogêneos dependem ainda da adsorção de reagentes na superfície, nos sítios ativos da superfície do catalisador, e da dessorção de produtos formados. Após ocorrer a reação, os produtos são dessorvidos e novas espécies podem adsorver nos sítios ativos, por isso, as características da superfície e

estrutura do catalisador afetam fortemente a eficiência e estabilidade de catalisadores (AJMAL; MAJEED; MALIK, 2014) .

Smaniotto et.al.(2009) diz que a adsorção superficial do corante no semiconductor se faz necessária para que a degradação ocorra, pois esse é um dos principais pré-requisitos para a eficiência das reações fotocatalíticas, porém não é interessante que ele fique impregnado na estrutura do material

5.3 TESTES DE ECOTOXICIDADE

5.3.1 Amostras de Corante Tartrazina

5.3.1.1 Testes de Toxicidade *Lactuca sativa* (Alface)

Os testes de toxicidade são empregados para avaliar a qualidade ambiental. Também permitem utilizar plantas que são consideradas eficientes para avaliar e monitorar a toxicidade dos poluentes. A principal vantagem é a grande variedade das formas de avaliar a toxicidade como o alongamento das raízes, taxa de germinação, aspectos bioquímicos além de apresentar baixo custo (BIANCHI et al., 2016).

Os testes iniciais de sensibilidade com *Lactuca sativa* foram realizados com o corante tartrazina em pH 2,0 . Os ensaios foram realizados para amostras iniciais, ou seja, sem passar por nenhum tratamento, após fotólise e processo de fotocatalise, utilizando BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ambos sintetizados por Pechini) nas melhores condições obtidas pelo planejamento experimental. Os resultados estão descritos na Tabela 25.

Tabela 23 – Resultado de fitotoxicidade do corante Tartrazina

Amostra	Comprimento radícula (cm)	ICR	IG%	Efeito Crescimento Radicular
Controle negativo	2,55 ± 0,35	-	100	
Tartrazina Inicial	-	-	0,00	Inibição
Tartrazina Fotólise	2,27 ± 0,61	0,89	100	SE
Tartrazina Fotocatálise BiFeO₃	2,22 ± 0,67	0,87	100	SE
Tartrazina Bi₂Fe₄O₉	2,15 ± 0,59	0,84	100	SE

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

Fonte: A autora

A avaliação da germinação de *Lactuca sativa* e o desenvolvimento de raízes e brotos são indicadores representativos da capacidade de estabelecimento e desenvolvimento de plantas em meios potencialmente tóxicos. É importante ressaltar que as plantas são amplamente sensíveis a fatores externos adversos nos primeiros dias de desenvolvimento e que vários processos fisiológicos podem ser afetados por substâncias tóxicas e, assim, alterar a sobrevivência e o desenvolvimento normais das plantas. Se aceita que a toxicidade de efluentes de carga orgânica se deva à presença de compostos fenólicos. No entanto, outros constituintes, como aldeídos e álcoois, também têm um efeito fitotóxico (GARCIA et al., 2009).

Ao observar os resultados, foi possível avaliar que as sementes de alface não são capazes de se desenvolver na presença do corante, uma vez que todas as amostras apresentaram crescimento e desenvolvimento radicular.

Barbosa et. al. (2019) verificou a toxicidade do corante tartrazina frente à *Lactuca sativa*. Os autores determinaram que as amostras não influenciaram no crescimento e germinação, resultado que se assemelha ao encontrado nesse trabalho, não apresentando toxicidade.

No que se refere as amostras que sofreram o processo de fotocatalise, com ambos os materiais, o resultado também se mostrou satisfatório, com um índice de crescimento de 100%, dentro do que é considerado sem efeito. (Garcia et. al. 2009) também usou sementes de *Lactuca sativa* para avaliar a variação da toxicidade na fotodegradação (TiO_2 / H_2O_2) de corantes têxteis em efluentes reais, resultando em uma inibição relativa do crescimento radicular de 49,29% antes do tratamento, sendo reduzida para 25,12% após o tratamento.

Santos e colaboradores (2018) estudaram também a toxicidade de amostras de corantes alimentícios que sofreram processo de degradação utilizando TiO_2 e verificaram uma taxa de crescimento de aproximadamente 52% das sementes. Resultados estes, bem diferentes ao encontrados neste trabalho, já que para as amostras testadas com BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, os índices se mantiveram em 100%, evidenciando que não existem compostos tóxicos que afetariam o processo de germinação das sementes de *Lactuca sativa*.

5.3.1.2 Ecotoxicidade aguda para *Daphnia magna*

A oxidação parcial de contaminantes orgânicos pode produzir substâncias mais tóxicas, portanto os parâmetros globais como carbono orgânico total (COT) e descolorimento são insuficientes para avaliar a biocompatibilidade do efluente tratado antes que este possa ser descarregado nos corpos d'água ou transferido para um tratamento biológico. Neste ponto, a avaliação dos produtos de transformação e a toxicidade ganha importância no que se prolonga a compreensão da eficiência global de processos oxidativos avançados para a degradação de poluentes industriais. Notoriamente, a importância dos produtos de transformação do ponto de vista ecotoxicológico está cada vez mais atraindo o interesse da comunidade acadêmica (KARCI; ARSLAN-ALATON; BEKBOLET, 2013) .

O bioensaio utilizando como organismo teste a *Daphnia magna* foi realizado de acordo com o método proposto pela ABNT (NBR 12713: 2016) para toxicidade aguda, avaliando a imobilidade dos organismos e o fator de toxicidade.

As amostras que foram submetidas aos ensaios com *Daphnia magna* estavam nas mesmas condições do ensaio anterior. Os ensaios foram realizados em

triplicatas de 10 organismos por replica e em cada teste, e encontram-se na tabela 26.

Tabela 24- Resultado ecotoxicidade corante tartrazina

Amostra	Resultado FT (% diluição)	Conclusão
Tartrazina Inicial	8 (12,5)	Tóxico
Tartrazina Fotólise	2 (50)	Tóxico
Tartrazina Fotocatálise BiFeO ₃ (síntese Pechini)	2 (50)	Tóxico
Tartrazina Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (síntese Pechini)	2 (50)	Tóxico

Fonte: A autora

Os resultados demonstram toxicidade das amostras antes e após o tratamento de fotólise e fotocatalise. É possível verificar que antes do tratamento, a amostra apresentou fator 8 de toxicidade e após os processos de degradação, houve uma diminuição do fator de toxicidade, no caso para 2. Este resultado por mais que ainda seja considerado tóxico, se apresenta satisfatório, visto que houve um decréscimo de 75% no fator de toxicidade inicial, indicando que apesar da alta degradação obtida no processo existe ainda presente em solução compostos orgânicos que são tóxicos para essa espécie. Uma alternativa para conseguir chegar no valor considerável não toxico, no caso menor que 1, seria deixar a solução mais um tempo no reator, e assim posteriormente repetir os ensaios e verificar a ocorrência da diminuição ou não do fator de toxicidade.

Dehghan et.al. (2016), investigaram a toxicidade de soluções de corantes após o processo fotocatalítico utilizando ZnO. Os autores observaram que, a toxicidade após os processos de fotocatalise está relacionada à produção de compostos tóxicos intermediários, e consequentemente a morte de *Daphnia Magna*. O resultado deste estudo corrobora com o apresentado pelo autor, e ainda sugere que houve a formação de subprodutos de degradação tóxicos, em concentrações em que o organismo testado foi sensível.

5.3.2 Amostras de Triclosan

5.3.2.1 Testes de Toxicidade *Lactuca sativa* (Alface)

Os ensaios de fitotoxicidade realizados no presente trabalho tiveram como objetivo avaliar a germinação e o alongamento das radículas, a fim de verificar a presença de alterações devido a efeitos tóxicos causados pelo substrato testado.

Os testes iniciais de sensibilidade com *Lactuca sativa* (Alface) foram realizados com triclosan em pH 7,0 e concentração de 10 mg L⁻¹. Os ensaios foram realizados para amostras iniciais, ou seja, sem passar por nenhum tratamento, após fotólise e processo de fotocatálise, utilizando BiFeO₃ e Bi₂Fe₄O₉ nas melhores condições obtidas pelo planejamento experimental. Os resultados estão descritos na Tabela 27.

Tabela 25 - Resultado de fitotoxicidade do triclosan

Amostra	Comprimento radícula (cm)	ICR	IG%	Efeito Crescimento Radicular
Controle negativo	2,55 ± 0,35	-----	100	I
Triclosan Inicial	0,50 ± 0,25	0,20	82,20	I
Triclosan Fotólise	0,84 ± 0,26	0,33	95,60	I
Triclosan fotocatálise BiFeO ₃	2,62 ± 0,60	1,03	100	SE
Triclosan Bi ₂ Fe ₄ O ₉	2,71 ± 0,50	1,06	100	SE

Legenda: (DP) Desvio Padrão; (ICR) Índice de Crescimento Relativo; (IG%) Índice de Germinação; (I) Inibição; (SE) Sem Efeito.
Fonte: A Autora

Para as amostras de triclosan já é possível verificar inibição no crescimento radicular da semente, na amostra inicial e na fotólise. Já para o processo de fotocatálise isso não ocorreu. O triclosan na sua forma inicial, ou seja, sem sofrer nenhum processo de fotodegradação já se mostrou tóxico para diversos organismos aquáticos afetando biomarcadores ligados ao estresse oxidativo e genotoxicidade e

possuindo ecotoxicidade aguda e crônica (LIANG et al., 2013; PUSCEDDU, 2016). No processo de fotólise o triclosan pode-se gerar subprodutos de maior toxicidade, tais como os clorofenóis e as dioxinas, como a 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina (2,8-DCDD), composto quimicamente estável e reconhecidamente supressor de respostas de anticorpos, justificando assim a inibição no crescimento das sementes.

Já para os testes envolvendo as amostras da fotocatalise, conseguiu-se manter o crescimento sem inibição, logo é possível concluir que os produtos formados a partir do processo fotocatalítico não apresentam nível de toxicidade que afete o crescimento das sementes.

5.3.2.2 Ecotoxicidade aguda para *Daphnia magna*

As amostras de triclosan também foram submetidas ao teste de ecotoxicidade aguda para *Daphnia magna* e os resultados encontram-se a seguir:

Tabela 26 – Resultado de ecotoxicidade de Triclosan

Amostra	Resultado FT (% diluição)	Conclusão
Triclosan Inicial	32 (3,125)	Tóxico
Triclosan Fotólise	4 (25)	Tóxico
Triclosan Fotocatalise BiFeO ₃	1 (100)	Não Tóxico
Triclosan Bi ₂ Fe ₄ O ₉	1 (100)	Não Tóxico

Fonte: A autora

Os resultados observados corroboram com os encontrados nos ensaios de *Lactuca sativa*, onde as amostras iniciais e de fotólise apresentaram toxicidade, enquanto as amostras obtidas por fotocatalise não apresentaram. Este resultado é muito interessante, já que o tempo de reação foi de 10 minutos, ou seja, em pouco tempo conseguiu-se uma ótima taxa de degradação, além de não apontar a formação de subprodutos sensíveis ao organismo testado.

Segundo Peng (2013), o triclosan causa danos nas membranas celulares da *Daphnia Magna* causando estresse oxidativo. A literatura também traz que este composto tem potencial de perturbação endócrina onde podem ocorrer mudanças diretas no desenvolvimento do ovo, logo apresentar uma alternativa para tratamento

de efluentes que consegue expressar um resultado de não toxicidade do produto formado, se torna altamente atrativo e promissor (GIUDICE; YOUNG, 2010).

Niu et. al. (2015) degradou triclosan utilizando Au–Cu₂O como semicondutor e analisou os produtos gerados na fotocatalise. Os autores não fizeram ensaios toxicológicos, somente a identificação dos compostos, e com isso verificaram a formação de uma classe de compostos conhecidos por serem tóxicos e carcinogênicos, em 18 minutos de reação.

Song et. al. (2012), degradaram triclosan utilizando BiFeO₃, e adicionaram EDTA a fim de reduzir a formação de produtos tóxicos. O resultado dos autores foi satisfatório, porém enaltece ainda mais o encontrado neste trabalho, já que se conseguiu um dado promissor quanto a toxicidade encontrada.

5.3.3 Amostras de Triclocarban

5.3.3.1 Testes de Toxicidade *Lactuca sativa* (Alface)

Os ensaios com triclocarban ocorreram nas mesmas condições descritas para triclosan, e os resultados para toxicidade frente à *Lactuca sativa* encontram-se na tabela 27.

Tabela 27 – Resultado de fitotoxicidade do triclocarban

Amostra	Comprimento radícula (cm)	ICR	IG%	Efeito Crescimento Radicular
Controle negativo	2,55 ± 0,35	-----	100	-
Triclocarban Inicial	1,62 ± 0,66	0,63	100	I
Triclocarban Fotólise	-	-	0,00	I
Triclocarban Fotocatálise BiFeO ₃	2,23 ± 0,63	0,87	100	SE
Triclocarban Bi ₂ Fe ₄ O ₉	2,30 ± 0,64	0,90	100	SE

Legenda: (ICR) Índice de Crescimento Relativo; (IG%) Índice de Germinação; (I) Inibição; (SE) Sem Efeito.

Fonte: A autora

Observa-se que o triclocarban inicial e fotólise apresentaram inibição no crescimento reticular das sementes, enquanto as amostras obtidas por fotocatalálise não, o que se assemelha com o triclosan. Esse resultado se apresenta positivo, visto que existe na literatura vários autores citando a toxicidade do triclocarban antes de sofrer qualquer processo de degradação e até mesmo depois desse processo. Porém, também como já foi citado em outros momentos deste documento, isso não significa que o produto gerado após as reações de fotocatalálise não sejam tóxicos, somente que não interferiram no crescimento do organismo testado.

Krisdawati (2018) estudou a biodegradação de triclocarban com a utilização de inoculantes e a toxicidade do produto obtido sobre o feijão mungo (*Vigna radiata*). Os autores verificaram uma redução significativa do peso das plantas e altura em 53% e 23%, respectivamente, além de danos nas raízes como a diminuição do comprimento e área da seção transversal. Resultado diferente do encontrado nesse trabalho, já que as plantas expostas ao produto de fotólise e fotocatalálise não apresentaram inibição em seu crescimento.

Rosser et. al. (2014) testou a toxicidade do triclosan e triclocarban em rabanete, cenoura, soja, alface, trigo e milho, e observou uma tendência de aumento

da inibição de crescimento da parte aérea e raiz com aumento da exposição ao triclocarban foi observada em plantas de alface, mas as diferenças entre as exposições não foram significativas, devido ao fato das plantas estarem em biossólidos, ou seja, em solo previamente tratado. Os autores citam que, a exposição ao triclocarban pode ser prejudicial e causar dano às plantas.

5.3.3.2 Ecotoxicidade aguda para *Daphnia magna*

No que diz respeito aos ensaios com *Daphnia magna*, os resultados encontram-se na tabela 30.

Tabela 28 – Resultados de ecotoxicidade de triclocarban

Amostra	Resultado FT (% diluição)	Conclusão
Triclocarban Inicial	64 (1,56)	Tóxico
Triclocarban Fotólise	32 (3,125)	Tóxico
Triclocarban Fotocatálise BiFeO ₃	16 (6,25)	Tóxico
Triclocarban Bi ₂ Fe ₄ O ₉	8 (12,5)	Tóxico

Fonte: A Autora

Consegue-se observar, a partir dos resultados obtidos, que o triclocarban em sua forma inicial apresenta um fator de toxicidade bem elevado e que diminui consideravelmente conforme sobre os processos de fotólise e fotocatalise, em especial a amostra degradada com Bi₂Fe₄O₉, que apresenta redução de 87,5% de toxicidade.

Satyro e colaboradores (2017) realizaram a fotólise, desinfecção de águas residuais e ecotoxicidade do triclosan com *Daphnia similis* e concluíram que o composto é altamente prejudicial para a biota aquática. Os autores trabalharam com concentração inferior a deste estudo, e ainda assim verificaram os efeitos crônicos na reprodução dos organismos.

Apesar de ainda se apresentar toxico, frente à *Daphnia magna*, o resultado encontrado neste trabalho é promissor, visto que o tempo de reação foi de 10 minutos, logo se aumentasse esse tempo, a tendência seria que esse valor

descesse ainda mais. Esses dados enfatizam a necessidade de um processo de tratamento adequado que gera subprodutos menos tóxicos para a biota aquática.

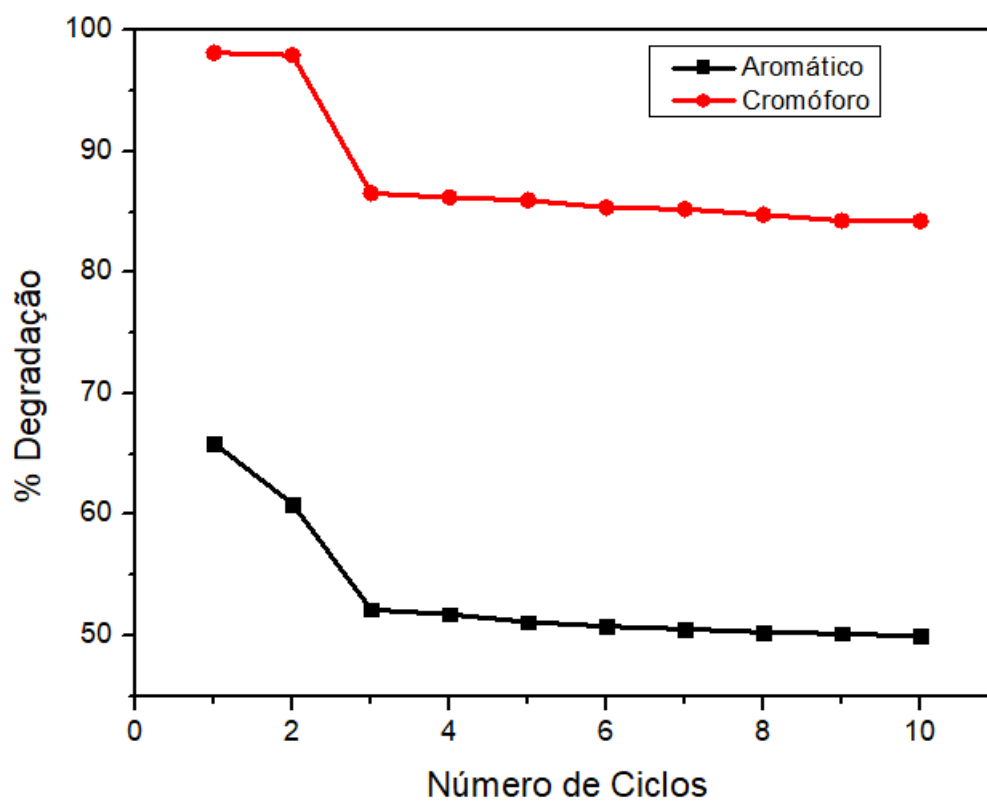
Como observado, todos os resultados de fitotoxicidade e ecotoxicidade foram satisfatórios para os três compostos, porém esses dados não excluem a realização de uma análise complementar, como por exemplo, a cromatografia gasosa associada a espectroscopia de massas. Já foi mencionado algumas vezes, que dados envolvendo a degradação desses compostos e sua toxicidade é escassa na literatura, logo são estudos preliminares que necessitam de maior aprofundamento, especialmente na elucidação dos produtos gerados no processo de fotólise e de fotocatalise, bem como seu mecanismo de ação.

5.4 REÚSO DA PASTILHA APÓS 10 DEGRADAÇÕES

Outro estudo ainda não demonstrado na literatura, é a eficiência de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ em forma de pastilhas, frente à vários processos de degradação, simulando o que aconteceria se fosse utilizado numa indústria. Apesar da solução utilizada até o momento neste estudo conter somente o corante (o que facilita o processo de fotocatalise, pois não existe a presença de outros interferentes) consegue-se ter uma ideia do comportamento deste material.

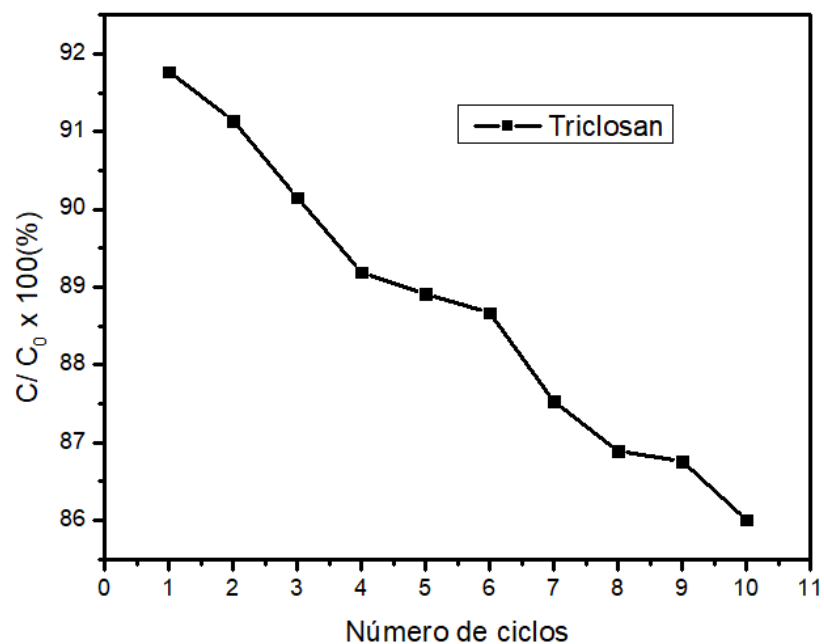
A partir do que se foi observado, os resultados com a pastilha sintetizada pelo método de Pechini, apresentou um processo mais rápido e eficiente. Com o intuito de saber como seria o comportamento do por repetidos períodos, testou-se o mesmo processo dez vezes para cada um dos contaminantes estudados. O resultado está expresso nas figuras a seguir:

Figura 28 – Porcentagem de degradação após 10 utilizações de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pechini) referente ao corante tartrazina



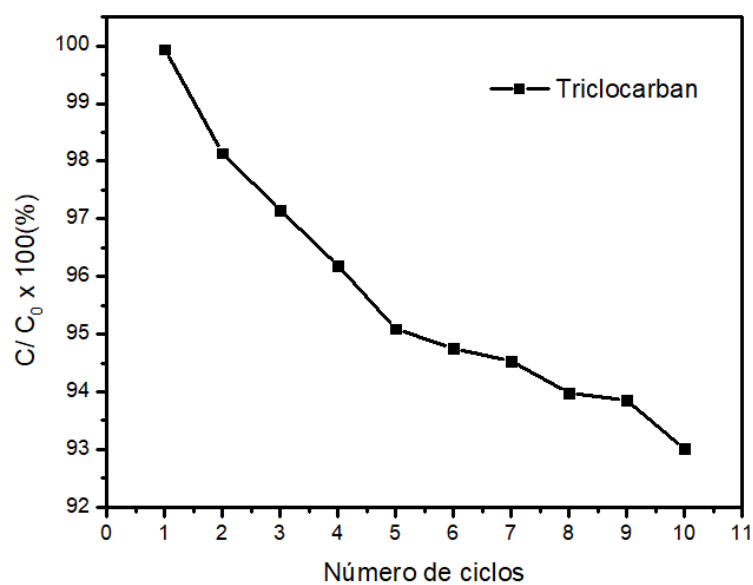
Fonte: A autora

Figura 29 – Porcentagem de degradação após 10 utilizações de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pechini) referente a Triclosan



Fonte: A autora

Figura 30 – Porcentagem de degradação após 10 utilizações de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Pechini) referente ao triclocarban



Fonte: A autora.

Após repetido o processo de degradação dez vezes, consegue-se observar que o material manteve os parâmetros observados quando o teste ocorreu pela primeira vez, confirmando que a degradação ocorreu de forma efetiva em todas as repetições, com uma taxa acima de 80% de degradação após os 10 ensaios.

Além da atividade fotocatalítica, a reutilização de fotocatalisadores é outro fator crucial para sua aplicação prática. Mushtaq et.al (2018) utilizou BiFeO_3 em seu processo fotocatalítico, degradando o corante Rodamina B. Os autores reutilizaram o material em cinco ciclos, e verificaram que o mesmo se manteve estável durante esses processos. Porém, o material apresentava-se na forma de pó, o que dificultava a retirada do mesmo da solução degradada.

Já Teixeira et.al. (2016) sintetizou nanopartículas de TiO_2 , imobilizou em polímero e degradou o corante azul de metileno. O semicondutor imobilizado possui a facilidade de sua retirada da solução do corante, porém o material manteve somente 20% de eficiência. Xian et.al. 2016, sintetizou $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pelo método hidrotermal, e conseguiu 74% de degradação de corante azul de metileno e conseguiu manter essa mesma porcentagem após três ciclos.

Os resultados encontrados neste estudo se mostraram mais eficientes que os apontados pelos autores citados, pois um dos fatores importantes era a utilização do material em forma de pastilhas, que pudesse ser reutilizado, sem perda de eficiência. Pelos dados apresentados, verifica-se que a perda de área superficial natural ocorrida pela mudança do aspecto físico do material, de pó para pastilha, não atrapalhou o processo e o mesmo se manteve efetivo.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo sintetizou-se BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ usando a reação convencional de estado sólido e o método de Pechini. As amostras foram caracterizadas usando difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Fisiossorção de N_2 e Análise de Potencial Zeta.

Foi possível observar através do DRX e do seu refinamento, que as condições de síntese utilizadas são satisfatórias, visto a elevada porcentagem de pureza obtida em cada procedimento. Também foi constatado a diferença morfológica de cada material, frente a rota de síntese utilizada.

Destaca-se que BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizados pelo método de Pechini, apresentam menor energia de *bandgap*, tornando-os materiais atrativos para ensaios fotocatalíticos com a utilização da luz solar. Além disso, observou-se maior área superficial e elevada formação de poros no material pastilhado, o que é extremamente positivo.

No que se refere ao processo de fotocatalise heterogênea, os dois materiais, sintetizados pelos dois métodos se mostram eficientes em todos os ensaios realizados. Porém, os sintetizados pelo método de Pechini, devido às características mencionadas no paragrafo anterior, demonstraram uma maior atividade fotocatalítica.

O material BiFeO_3 sintetizado por estado sólido apresentou aproximadamente 93% de degradação do corante tartrazina, 67% do triclosan e 95% do triclocarban. O mesmo material sintetizado pelo método de Pechini apresenta 98% de degradação do corante tartrazina, 71% do triclosan e 98% do triclocarban.

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado por estado sólido, apresenta 97% de degradação do corante tartrazina, 67 % do triclosan e 84 % triclocarban. Já $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pela rota de Pechini, se mostrou ainda mais eficiente, onde traz 99% de degradação de tartrazina, 91% do triclosan e 99% do triclocarban. Resultados esses, que indicam, que o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado por Pechini, se apresenta como o melhor semicondutor dentre os testados.

Devido a esses dados, esse material foi escolhido para ensaios de adsorção dos três contaminantes testados, bem como sua reutilização. Para todos os ensaios de adsorção foi possível verificar que existe uma adsorção não significativa, porém necessária para que o processo de fotocatalise ocorra de maneira satisfatória. Já quanto a reuso das pastilhas, foi comprovado que o material permanece estável e eficiente frente à 10 testes, o que torna o material promissor para uma possível aplicação industrial.

Como não foi possível verificar quais são os produtos da reação de fotocatalise de todos os testes, foram realizados ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade das soluções. Em todos os ensaios, reduziu-se a toxicidade, quando comparada com as soluções sem nenhum tipo de tratamento, porém as soluções que tiveram o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ como semicondutor durante a fotocatalise, foram as que apresentaram os melhores resultados, evidenciando que o material é um bom fotocatalisador, além de produzir subprodutos de menor toxicidade em relação aos organismos testados.

Inicialmente, o norte desta pesquisa era sintetizar e pastilhar um material que, apresentasse características mais próximas possíveis dos semicondutores utilizados na literatura e que estão sob a forma de pó. Com os dados obtidos, foi possível conseguir tal fato, logo conclui-se então, que o material $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sintetizado pelo método de Pechini foi o melhor fotocatalisador dentre os materiais, se mostrando eficiente para uma futura aplicação industrial.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar ensaios de cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massas para verificar os produtos oriundos da fotocatalise;
- Realizar testes fotocatalíticos com luz solar;
- Elucidar o mecanismo de reação de degradação;
- Verificar a taxa de mineralização das amostras;
- Realizar testes em efluentes reais;
- Realizar testes em maiores escalas, simulando o que ocorre na indústria.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (*Cladocera*, *Crustacea*), 2016.

AJMAL, A. et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, N. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **RSC Advances**, vol.4, p. 37003–37026, 2014.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**. **J Hazard Mater.**, v. 170, p.520-529, 2009.

ALI, M. H. H.; AL-AFIFY, A. D.; GOHER, M. E. Preparation and characterization of graphene – TiO₂ nanocomposite for enhanced photodegradation of Rhodamine-B dye. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 44, n. 4, p. 263–270, dez. 2018.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, vol. 27, p. 818-824, 2004.

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, set. 2013.

ARIAS-CAVIERES, A. et al. Triclosan Impairs Hippocampal Synaptic Plasticity and Spatial Memory in Male Rats. **Frontiers in Molecular Neuroscience** v. 11, n. November, p. 1–13, 2018.

BARBOSA, A. A. et al. Kinetic study of dye removal using TiO₂ supported on polyethylene terephthalate by advanced oxidation processes through neural networks. **Water Science & Technology**, v. 79, p. 1134–1143, 2019

BARAKAT, M. A. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. **Journal of Hydro-Environment Research**, v. 5, n. 2, p. 137–142, 2011.

BARKA, N. et al. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7 p. 752–757, 2014.

BENDZ et. al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the

environment, a case study: H²oje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 195-204, 2005.

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

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

BERGAMONTI, L. et al. 3D printed chitosan scaffolds: A new TiO₂ support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water. **Water Research**, v. 163, p. 114841, 2019.

BYBERG, R. et al. Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 3570–3581, 2013.

BIANCHI, J. et al. Chemosphere Induction of mitotic and chromosomal abnormalities on *Allium cepa* cells by pesticides imidacloprid and sulfentrazone and the mixture of them. **Chemosphere**, v. 144, p. 475–483, 2016.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Informe Técnico nº. 30, de 24 de julho de 2007. Considerações sobre o corante amarelo tartrazina**. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/30_240707.htm.

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

CAI, D. et al. Oriented growth of Bi₂Fe₄O₉ crystal and its photocatalytic activity. **Procedia Engineering**, v. 27, n. 2011, p. 577–582, 2012.

CALZA, P. et al. Assessment of the abatement of acelsulfame K using cerium doped ZnO as photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 471–477, 2017.

CAREGHINI, A. et al. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5711–5741, 2015.

CASANOVA MONTEIRO, F. et al. Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 390–396, dez. 2018.

CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. **Advanced Materials**, v. 21, n. 24, p. 2463–2485, 2009.

CHEBLI, D. et al. Supported photocatalysis as a pre-treatment prior to biological

degradation for the removal of some dyes from aqueous solutions; acid red 183, Biebrich Scarlet, methyl red sodium salt, orange II. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 555–563, 2010.

CHEN, L. et al. TiO_2 photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 115–122, 2015.

CHEREDNICHENKO, G. et al. Triclosan impairs excitation-contraction coupling and Ca^{2+} dynamics in striated muscle. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, p. 14158–14163, 2012.

CONAMA. CONAMA 430 Efluente. **Diário Oficial da União**, p. 8, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução Conama N° 357, De 17 De Março De 2005* (Retificada). n. 204, 2005.

CUI, Z. et al. Effect of Experimental Parameters on the Hydrothermal Synthesis of Bi_2WO_6 Nanostructures. **Nanoscale Research Letters**, v. 190, p.1-9, 2016.

DALPONTE, I. et al. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO_2 imobilizado em esferas de alginato. **Química Nova**, v. 39, p. 1165–1169, 2016.

DAMODAR, R. A.; YOU, S. J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 44–49, 2010.

DEHGHANI, M. H. et al. Investigating the toxicity of acid dyes from textile effluent under UV/ZNO process using *Daphnia magna*. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 51, p. 24359–24367, 2016.

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

DING, S.; WANG, X.; JIANG, W. Photodegradation of the antimicrobial triclocarban in aqueous systems under ultraviolet radiation. **Environ Sci Pollut Res.**, v. 20, p. 3195–3201, 2013.

DING, S. L. et al. Influence of pH, inorganic anions, and dissolved organic matter on the photolysis of antimicrobial triclocarban in aqueous systems under simulated sunlight irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 5204–5211, 2015.

DOS SANTOS, A. J. et al. Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant. **Chemosphere**, v. 210, p. 1137–1144, 2018.

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

2014.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, p. 29–38, 2005.

FAN, J. et al. Adsorption and biodegradation of dye in wastewater with Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) core–shell bio-nanocomposites. **Chemosphere**, v. 191, p. 315–323, jan. 2018.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504–511, ago. 2000.

FREITAS, A. S. Tartrazine: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, p. 65–72, 2014.

FU, Z. et al. Biaxial stress-induced giant bandgap shift in BiFeO₃ epitaxial films. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 6, p. 37–39, 2012.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1–21, jun. 2000.

GARCÍA-ZALETA, D. S. et al. Solid solutions of La-doped BiFeO₃ obtained by the Pechini method with improvement in their properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 9225–9233, 2014.

GARCIA, J. C. et al. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂ /H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1–12, mar. 2008.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GIUDICE, B. D.; YOUNG, T. M. The antimicrobial triclocarban stimulates embryo production in the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, p. 966–970, 2010.

GLUGOSKI, L. P.; DE JESUS CUBAS, P.; FUJIWARA, S. T. Reactive Black 5 dye degradation using filters of smuggled cigarette modified with Fe³⁺. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 6143–6150, 2017.

GOMES, L. M. Estudo da Otimização do Processo Fenton. p. 106, 2009.

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

GU, L.; SONG, F.; ZHU, N. Applied Catalysis B: Environmental An innovative electrochemical degradation of 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid in the presence of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. v. 110, p. 186–194, 2011.

GUO, J. H. et al. Determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 15, p. 3038–3043, 2009.

GUPTA, V. K. et al. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 1062–1067, jul. 2011.

GUPTA, V. K. et al. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO_2/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 12–17, 2012.

HALDEN, R. U. On the Need and Speed of Regulating Triclosan and Triclocarban in the United States. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 3603–3611, 14 abr. 2014.

HALDEN, R. U.; PAULL, D. H. Co-occurrence of triclocarban and triclosan in U.S. water resources. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 1420–1426, 2005.

HASS, E. et al. Bentonite clay modified with Nb_2O_5 : An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112084–112093, 2020.

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

HEIDLER, J.; SAPKOTA, A.; HALDEN, R. U. Partitioning, persistence, and accumulation in digested sludge of the topical antiseptic triclocarban during wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 3634–3639, 2006.

HENRIQUE, L. et al. Magnetic, electronic, ferroelectric, structural and topological analysis of evidences of magnetoelectric coupling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 480, p. 199–208, 2019.

HERRMANN, J. Chemistry Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 216, p. 85–93,

2010.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69–96, 1995.

HOLGUÍN, A. R. et al. Thermodynamic study of the solubility of Triclocarban in ethanol + propyleneglycol mixtures. **Química Nova**, v. 35, p. 280–285, 2012.

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

IHLEFELD, J. F. et al. Optical band gap of BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 2006–2009, 2008.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L. Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO₃/TiO₂/reduced graphene oxide photocatalysts under UV. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 351, p. 69–77, 2017.

JIANG, J. et al. Synthesis and characterization of wafer-like BiFeO₃ with efficient catalytic activity. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 1779–1785, 2011.

JIANG, W. Q.; JIANG, C. C.; MENG, X. Enhancement of antimicrobial triclocarban ultrasonic- degradation by fenton-like. **Advanced Materials Research**, v. 1030–1032, p.382–386 2014

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; BEKBOLET, M. Advanced oxidation of a commercially important nonionic surfactant: Investigation of degradation products and toxicity **Journal of Hazardous Materials**, v.263, p. 275–282, 2013.

KARIM, S. A. et al. Visible light photocatalytic activity of PAN-CNTs/ZnO-NH₂ electrospun nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 650–655, 2018.

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

KIBOMBO, H. S. et al. Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO₂ aerogel supports for enhanced photocatalytic pollutant degradation. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 269, p. 49–58, 2013.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1–14, 2004.

KOSERA, V. S. et al. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 344, p.184–191, 2017.

KRISDAWATI, M.; PIAPUKIEW, J.; VANGNAI, A. S. Efficiency of the formulated plant-growth promoting *Pseudomonas fluorescens* MC46 inoculant on triclocarban treatment in soil and its effect on *Vigna radiata* growth and soil enzyme activities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 883–892, 2018.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78–82, 2002.

LAM, S.; SIN, J.; MOHAMED, A. R. A newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review. **Materials Research Bulletin**, v. 90, p.15-30, 2016.

LEHUTSO, R. F.; DASO, A. P.; OKONKWO, J. O. Occurrence and environmental levels of triclosan and triclocarban in selected wastewater treatment plants in Gauteng Province, South Africa. **Emerging Contaminants**, v. 3, p. 107–114, 2017.

LI, M. et al. FD&C Yellow No. 5 (Tartrazine) Degradation via Reactive Oxygen Species Triggered by TiO₂ and Au/TiO₂ Nanoparticles Exposed to Simulated Sunlight. **J. Agric. Food Chem.**, v. 5, p. 12052-12060, 2014.

LIANG, X. et al. Chemosphere Assessment of toxic effects of triclosan on the swordtail fish (*Xiphophorus helleri*) by a multi-biomarker approach. **Chemosphere**, v. 90, p. 1281–1288, 2013.

LIMA, G. G. C. et al. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 22–27, 2014.

LIU, C. et al. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV / TiO₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 191–195, 2006.

LIU, Z.; QI, Y.; LU, C. High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, p. 380–384, 2010.

LIU, Z.; WU, B.; ZHU, Y. Microwave hydrothermal synthesis of Bi₂Fe₄O₉ crystals with visible light photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, p. 474–478, 2012.

LIU, B.; ZHAO, X.; TERASHIMA, C. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.16, p. 8751–8760, 2014.

LU, H.; MA, H.; TAO, G. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, p. 854–857, 2009.

LV, W. et al. Chemosphere Methyl-triclosan binding to human serum albumin : Multi-spectroscopic study and visualized molecular simulation. **Chemosphere**, v. 93, p. 1125–1130, 2013.

MAHYAR, A.; BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N. Enhanced Photocatalytic Degradation of C . I . Basic Violet 2 Using TiO_2 – SiO_2 Composite Nanoparticles. **Photochemistry and Photobiology**, v.87, p. 795–801, 2011.

MARQUES, F.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 10 fev. 2017.

MARTY, J.; MOREIRA, J.C.; SIM, E. Contaminantes Emergentes. v. 733, n. 51, p. 1–13, 2011.

MILLER, T. R. et al. Fate of Triclosan and Evidence for Reductive Dechlorination of Triclocarban in Estuarine Sediments. **Environmental science & technology**, v. 42, p. 4570–4576, 2008.

MIRANDA, L. D. L. et al. Hydrotalcite- TiO_2 magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 225–235, 2015

MISHRA, A.; MEHTA, A.; BASU, S. Clay supported TiO_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6088–6107, out. 2018.

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

MPOUNTOUKAS, P. et al. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 2934–2944, out. 2010.

MUSHTAQ, B. F. et al. Piezoelectrically Enhanced Photocatalysis with BiFeO_3 Nanostructures for Efficient Water Remediation. **Iscience**, v. 4, p.236-246, 2018.

NAGARAJA, R. et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. **Powder Technology**, v. 215–216, p. 91–97, 2012.

NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

NAJAFIAN, H. et al. Fabrication of nanocomposite photocatalyst $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_3\text{ClO}_4$ for removal of acid brown 14 as water pollutant under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**,v. 361, p. 2210-2220, 2018.

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

NIU, J. et al. Photocatalytic reduction of triclosan on Au – Cu₂O nanowire arrays as plasmonic photocatalysts under visible light irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 17421-17428, .2015.

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

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

OLIVEIRA, D. F. M. et al. Dyes and Pigments Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 563–572, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123–130, 2013.

ORTIZ-QUIN, J. L. et al. Easy Synthesis of High-Purity BiFeO₃ Nanoparticles : New Insights Derived from the Structural, Optical, and Magnetic Characterization. **Inorg. Chem**, v. 52, p. 10306-10317, 2013.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, jul. 2001.

PENG, Y.; LUO, Y. Toxic effects of Triclosan on the detoxification system and breeding of *Daphnia magna*. **Ecotoxicology**. v. 8, p. 1384–1394, 2013.

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

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. Chemosphere Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. **Chemosphere**, v. 95, p. 478–485, 2014.

POLLITTO, V. et al. The photoactive nitrogen impurity in nitrogen-doped zirconium titanate (N-ZrTiO₄): A combined electron paramagnetic resonance and density functional theory study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 13062–13071, 2017.

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

PS, H.; JOSEPH, L.; A, D. Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Environmental Engineering and Ecological Science**, v. 2, p. 2, 2013.

PUSCEDDU, F. H. Environmental risk assessment of triclosan and ibuprofen in marine sediments using individual and sub-individual endpoints. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 272-283, 2016.

PYCKE, B. F. G. et al. Human Fetal Exposure to Triclosan and Triclocarban in an Urban Population from Brooklyn, New York. **Environ Sci Technol.**, v. 48, p.8831-8838, 2015.

QIAO, X. et al. Faster photodegradation rate and higher dioxin yield of triclosan induced by cationic surfactant CTAB. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 210–214, jun. 2014.

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

RAJESHWAR, K. et al. Reviews Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry**, v. 9, p. 171–192, 2008.

RAMIREZ, F. E. N. et al. Magnetic and transport properties assisted by local distortions in $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, p. 405–413, 2015.

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

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Chemosphere Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water: A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

RIZZO, L. et al. Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis : UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, p. 979–988, 2009.

RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. E. et al. Bioresource Technology Re-inoculation strategies enhance the degradation of emerging pollutants in fungal bioaugmentation of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v.168, p. 1–10, 2014.

ROSSER, R. Y. A. N. S. P. et al. Toxicity of biosolids-derived triclosan and triclocarban to six crop species. **Environmental Toxicology**, v. 33, p. 1840-1848, 2014.

SAHNOUN, S. et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, p. 391–398, 2018.

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

SAHU, M.; BISWAS, P. Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 1–14, 2011.

SATYRO, S. et al. Triclocarban: UV photolysis, wastewater disinfection, and ecotoxicity assessment using molecular biomarkers. **Environ Sci Pollut Res Int**, v. 24, p. 16077-16085, 2017.

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

SILVA, M. C. et al. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Quimica Nova**, v. 35 p. 889–894, 2012.

SINGH, D. et al. Efficient synthesis of BiFeO_3 by the microwave-assisted sol-gel method: “A” site influence on the photoelectrochemical activity of perovskites. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 1017–1027, 2018.

SIR, I. et al. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5493–5503, 2007.

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

SON, H.; KHIM, J.; ZOH, K. Degradation of Triclosan in the Combined Reaction of Fe and UV-C: Comparison with the Fenton and Photolytic Reactions. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 29, p. 415–420, 2010.

SONG, Z. et al. Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 379–387, 2012.

SOUTSAS, K. et al. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 345–350, jan. 2010.

SRINIVASAN, S.; SADASIVAM, S. K. Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 180–191, 2018.

TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, W. F. **CADERNO TEMÁTICO**. v. 03, 2004.

TEIXEIRA, S. et al. Applied Surface Science Reusability of photocatalytic TiO_2 and ZnO nanoparticles immobilized in poly (Vinylidene difluoride) - co -trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016.

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

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 1144–1159, 2014.

TIZAOUI, C.; GRIMA, N.; HILAL, N. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Degradation of the antimicrobial triclocarban (TCC) with ozone. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 50, p. 637–643, 2011.

TOHIDI, F.; CAI, Z. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. **Process Biochemistry**, c. 51, p. 1069-1077, 2016.

TONG, T. et al. Synthesis and Photocatalytic Property of Preferred-oriented $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Crystals by Using Different Organic Additives. **Ferroelectrics**, v. 453, p. 93–99, jan. 2013.

WANG, C. et al. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, v. 52, p. 1225–1232, 2003.

WANG, C. et al. Materials Characterization Porous graphitic carbon nitride nanosheets by pre-polymerization for enhanced photocatalysis. **Materials Characterization**, v. 139, p. 89–99, 2018a.

WANG, G. et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activities of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts. **Materials Research Bulletin**, v. 104, p. 104–111, 2018b.

WANG, S. et al. Chemosphere Removal and reductive dechlorination of triclosan by *Chlorella pyrenoidosa*. **Chemosphere**, v. 92, p. 1498–1505, 2013.

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

WANG, Y. et al. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ thin films as novel visible-light-active photoanodes for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p. 9537-954, 2019.

WELSCH, T. T.; GILLOCK, E. T. Triclosan-resistant bacteria isolated from feedlot and residential soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 46, p. 436–440, 2011.

WU, R. et al. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos : Parameter study and reaction pathways. **Journal of Hazardous Materials**,

v. 162, p. 945–953, 2009.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Chemosphere Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1-17, 2014.

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

YANG, H. et al. A novel approach to prepare $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ flower-like spheres with enhanced photocatalytic performance. **Scientific Reports**, v.7, p. 1–11, 2017.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182–186, fev. 2012.

YUEH, M.; TUKEY, R. H. Triclosan : A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 56, p.251-272. 2016.

YUN, H. et al. Fate, risk and removal of triclocarban: a critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 387, p. 121944, 2019.

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

ZHANG, M. et al. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 809–812, jan. 2011a.

ZHANG, Y. et al. Cooperative adsorbent based on mesoporous SiO_2 for organic pollutants in water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 43, p. 17283, 2011b.

ZHANG, H. et al. Enhanced photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ catalysts with EDTA modification. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, p. 481–485, 2015.

ZHAO, J. et al. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 388–391, 2011.

ZHAO, Y. et al. Intrinsic electric field assisted polymeric graphitic carbon nitride coupled with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ heterostructure nanofibers toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 16913–16926, 2016.

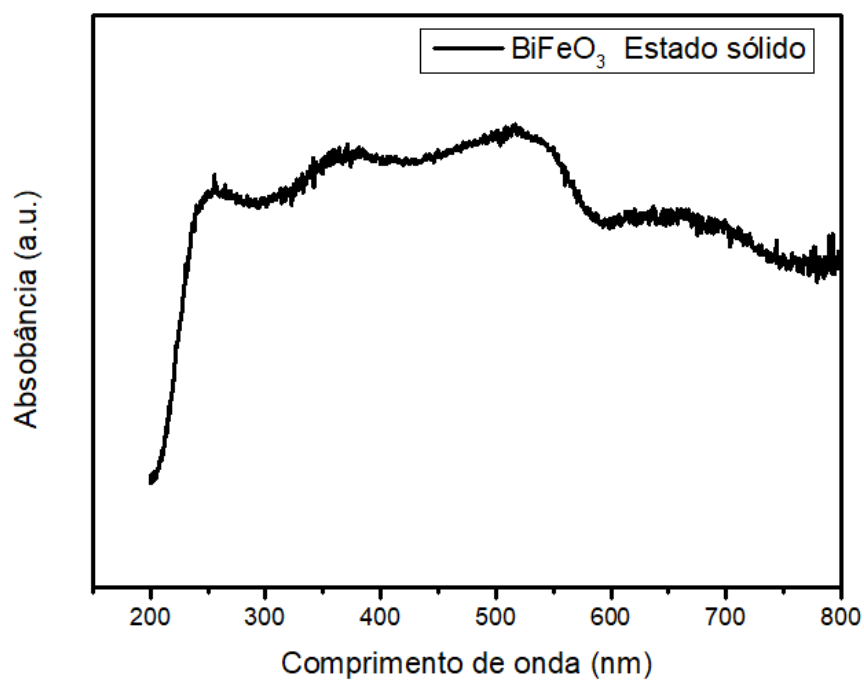
ZHU, X. et al. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO_2 particles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 229, p. 95–105, 2005.

ZUCCATO, E. et al. Pharmaceuticals in the Environment in Italy: Causes, Occurrence, Effects and Control. **Environmental Science and Pollution Research** v. 13, p. 15–21, 2006.

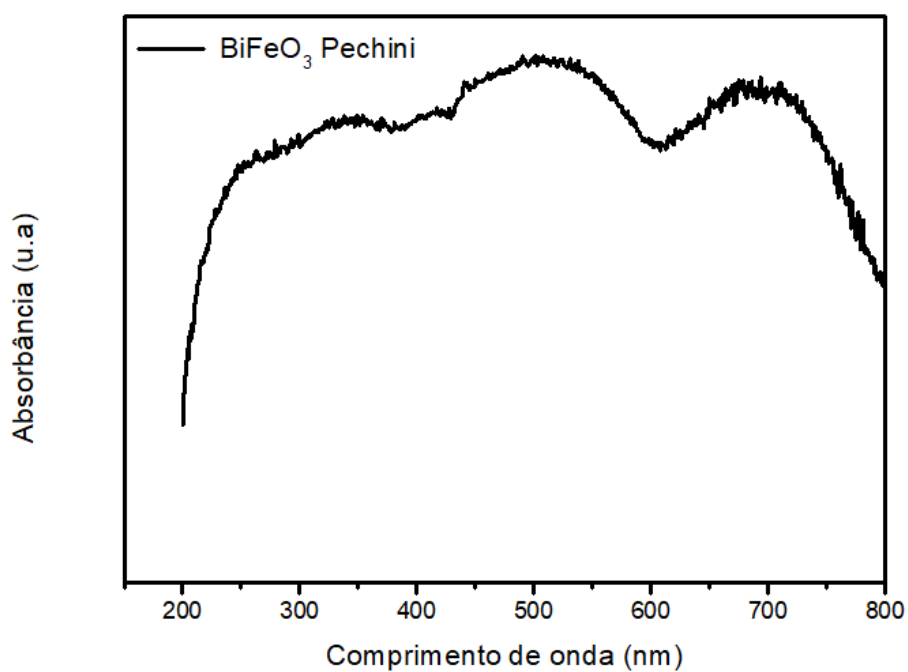
ZÜLAL, A. Ş. et al. Effects of tartrazine on proliferation and genetic damage in human lymphocytes. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 27, p. 370-375, 2017.

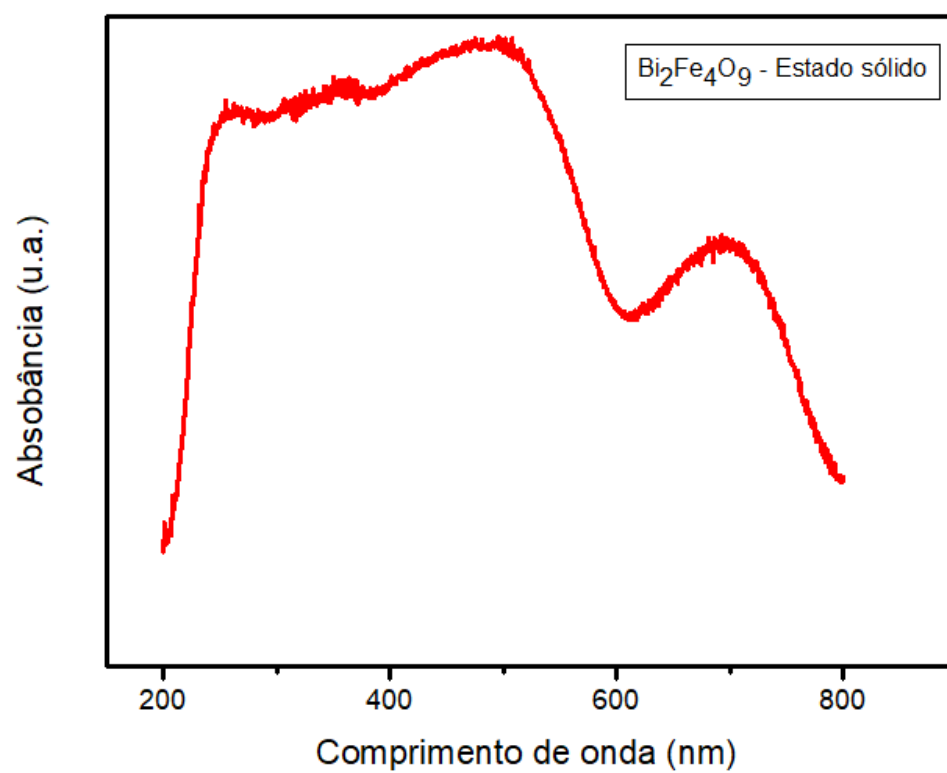
APENDICE A: RESULTADOS DE ANÁLISES COMPLEMENTARES

Ensaio espectroscópico de BiFeO_3 estado sólido



Ensaio espectroscópico de BiFeO_3 Pechini



Ensaio espectroscópico de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ estado sólido

Ensaio espectroscópico de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Pechini