

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NO TRATAMENTO DO CORANTE RODAMINA B – USO DE CATALISADOR DE TiO₂ SOB RADIAÇÃO UV

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS APPLIED IN THE TREATMENT OF RODAMINE B DYE- THE USE OF TiO₂ CATALYST UNDER UV RADIATION

Jorge David Alguiar Bellido¹; Maysa Martins Almeida²; Anna Luisa Silva Cotta³; Júlia Paula Oliveira Júlio⁴; Carlos Alberto Santos Vaz⁵

- 1 Doutor em Ciências em Físico-Química, USP, 2008. Professor da Universidade Federal de São João del Rei -- UFSJ. Ouro Branco, MG. jorgeb@ufsj.edu.br.
- 2 Graduada em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, 2017. Ouro Branco, MG. maysa_1993@yahoo.com.br.
- 3 Graduada em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, 2017. Ouro Branco, MG. annaluisacotta@yahoo.com.br.
- 4 Graduada em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, 2017. Ouro Branco, MG. julia_paula@outlook.com.br.
- 5 Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, 2017. Ouro Branco, MG. carlosvaztm@gmail.com.

Recebido em 19/10/2017; Publicado em 23/06/2019

RESUMO: Os efluentes dos processos de tingimento na indústria têxtil apresentam uma complexa composição, incluindo principalmente corantes de diferente natureza química, portanto o tratamento destes tem como finalidades necessárias a remoção da cor e a degradação dos compostos orgânicos presentes. Dessa forma, este projeto teve por objetivo apresentar uma alternativa frente ao descarte de efluentes têxteis, usando como modelo o corante rodamina B, um corante resistente à fotodegradação natural. O projeto consistiu na construção de um reator fotocatalítico usando uma placa de vidro jateada e impregnada com catalisador de TiO₂. Essa placa foi fixada com inclinação estabelecida. Além disso, foram utilizadas duas lâmpadas germicidas de radiação UV e potência de 15 W. Foram analisados a influência da concentração inicial, tempo de residência no reator e pH da solução para remoção de cor do corante. A descoloração da solução foi acompanhada pela medida da absorbância das amostras coletadas durante o ensaio. A eficiência do reator foi avaliada em relação à descoloração da solução. Os melhores resultados foram obtidos para uma solução de 7,80 mg L⁻¹ a pH 5.0 foi tratada por 430 min alcançando um 97,84% de descoloração.

PALAVRAS-CHAVE: Rodamina B. Reator fotocatalítico. Catalisador de TiO₂. Descoloração. Efluente têxtil.

ABSTRACT: The effluents from the dyeing processes in the textile industry have a complex composition, including mainly dyes of different chemical nature, so the treatment of these has the necessary purposes of removing the color and the degradation of the organic compounds present. In this way, this project aimed to present an alternative to the disposal of textile effluents, using as a model the rhodamine B dye, a dye resistant to natural photodegradation. The project consisted in the construction of a photocatalytic reactor using a blasted glass plate and impregnated with TiO₂ catalyst, It was fixed in a pre-established inclination, besides that, two germicide UV lamps at 15 W were employed. The influence of the initial concentration, residence time in the reactor and pH of the solution for color removal of the dye were analyzed. Solution discoloration was followed by absorbance

measurement of the sample solution collected along the assay. The reactor efficiency was evaluated in relation to the discoloration of the sample solution. Best results were achieved when a solution of 7.80 mg L⁻¹ at pH 5.0 was treated for 430 min reaching 97.84% of discoloration.

KEYWORDS: Rhodamine B dye. Photocatalytic reactor. TiO₂ catalyst. Discoloration. Textile effluent.

1 INTRODUÇÃO

A decomposição de corantes a partir de águas residuais têxteis é reconhecida como um importante tratamento ambiental devido ao seu potencial de toxicidade e coloração (ZHOU *et al.*, 2015). São efluentes que possuem alta concentração de sólidos suspensos (SS), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), alta temperatura, acidez, basicidade e outras substâncias solúveis (BEKBOLET, 1997). Vários processos de métodos físicos, químicos e biológicos foram investigados para o tratamento desses efluentes nas últimas décadas (HAYAT *et al.*, 2015; CARDOSO; BESSEGATO; ZANONI, 2016; JEGATHEESAN *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2016). Dentre essas abordagens, a fotodegradação é considerada uma tecnologia promissora porque é um tratamento versátil, de baixo custo e ambientalmente benigno para a maioria dos poluentes. Em relação aos fotocatalisadores, o TiO₂ tem sido considerado um dos materiais mais preferidos devido à sua disponibilidade, baixo custo, alta estabilidade e menor toxicidade (SUN *et al.*, 2017).

A fotocatalise heterogênea na superfície do semicondutor é uma das áreas amplamente crescentes para pesquisas, principalmente para casos como a degradação de poluentes na água ou no ar. A afirmação acima refere-se a duas reações que ocorrem simultaneamente, a oxidação e a redução. Ambos os fenômenos devem ser equilibrados precisamente para obter uma atividade fotocatalítica efetiva. Esses dois fenômenos procedem através da absorção da luz ultravioleta correspondente ao intervalo de banda. Na superfície de um semicondutor

(TiO₂) o fóton provoca uma transição eletrônica gerando lacunas na banda de valência e elétrons depositados na banda de condução. Quando uma molécula de água entre em contato com o par elétron/lacuna na superfície exposta, o potencial gerado é suficiente para gerar radicais •OH⁻ (hidroxila) a partir destas moléculas adsorvidas na banda de valência. O OH⁻ oxida moléculas orgânicas na presença de TiO₂ e elétrons na banda de condução reagem com O₂ do ar para formar radical •O₂⁻ que, por sua vez, promove o processo de redução (MISHRA *et al.*, 2017).

O descarte de efluentes contendo corantes em corpos hídricos é uma considerável fonte de poluição estética e de eutrofização, podendo originar subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa (SHEN *et al.*, 2008). Dentre esses corantes, o rodamina B é altamente resistente à degradação fotoquímica, sendo considerado um corante estável devido à sua estrutura química, a qual apresenta ligações fortes e assim, elevada resistência à degradação fotoquímica natural, com uma redução de concentração de apenas 20% após dois meses de exposição à luz solar (NUNES, 2011; PEREIRA, 2013).

Nos estudos de Filho e colaboradores (2014) foi utilizado um reator de leito fixo de filme fino para tratamento de águas de lavagem gerada na produção de biodiesel, através da fotocatalise heterogênea com o TiO₂ como catalisador e lâmpadas germicidas como radiação artificial. O sistema de batelada consistia na recirculação do efluente por 4 horas em que se trabalhou utilizando diferentes vazões.

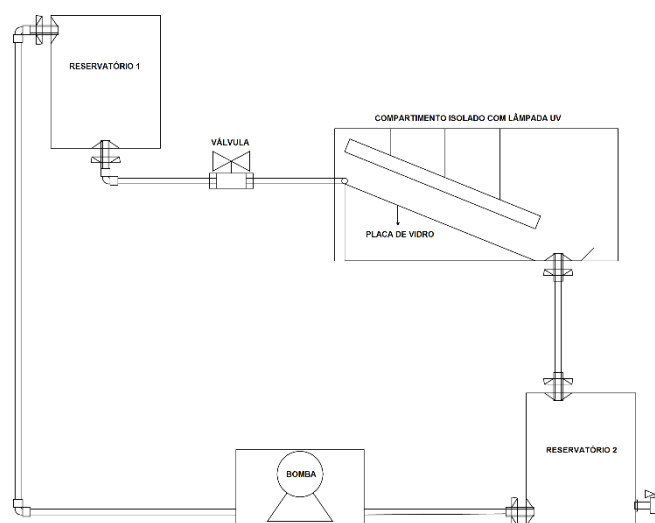
Com base nos fatos acima, o presente trabalho teve como objetivo estudar o uso de um reator fotocatalítico contínuo com radiação ultravioleta usando como catalisador TiO_2 na descoloração do corante rodamina B, bem como a influência dos parâmetros de concentração, pH da solução utilizada e tempo de duração dos ensaios fotocatalíticos.

2 EXPERIMENTAL

2.1 MONTAGEM DO FOTORREATOR

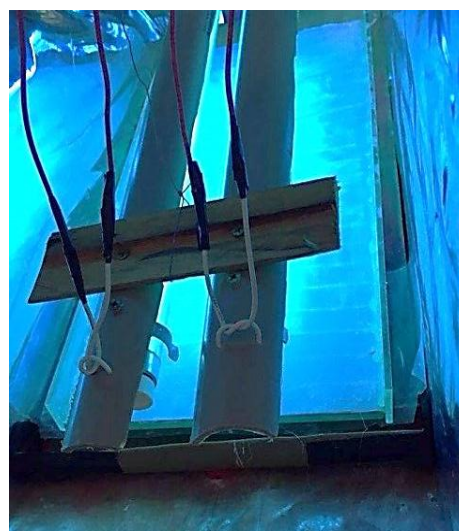
O reator foi construído baseado no modelo feito por Filho e colaboradores (2014), porém remodelado para escala laboratorial. Sua dimensão foi definida por uma placa de vidro de 8 mm de espessura e 20 cm x 45 cm, na qual foi impregnado o catalisador (TiO_2). A radiação ultravioleta utilizada foi uma radiação artificial emitida por 2 lâmpadas germicidas de 15 W de potência cada, com comprimento de onda de 254 nm, a qual tinha uma distância de 11 cm da solução em fluxo. Ele foi isolado com uma caixa de madeira para evitar interferências externas bem como a propagação da luz, em que a parte interna foi revestida com papel alumínio para potencializar o efeito da concentração da radiação. A placa de vidro foi disposta inclinada (ângulo de 20°) de modo que a gravidade auxiliasse no escoamento da solução. Esse sistema foi interligado a dois reservatórios; o primeiro continha a solução a ser tratada e o segundo recebia a solução tratada que era recirculada, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2. Para que a solução fosse homogênea distribuída ao longo da placa de vidro foi utilizada uma tubulação de 20 cm com orifícios de 2 mm igualmente espaçados longitudinalmente (1 cm de distância) e o fluxo de solução foi regulado com o auxílio de uma válvula globo.

Figura 1 - Esquema do fotorreator



Fonte - Próprio autor.

Figura 2 - Vista interna do reator



Fonte - Próprio autor.

2.2 PREPARAÇÃO DA PLACA DE VIDRO E IMPREGNAÇÃO DO CATALISADOR

A placa de vidro, previamente jateada a fim de se obter uma superfície rugosa, foi inicialmente lavada com água e tratada com uma solução de NaOH 4 mol L^{-1} (Synth) por 24 h. Em seguida, foi aplicado um banho de HCl 2 mol L^{-1} (Synth) por 2 h e

finalmente enxaguada com água deionizada. A impregnação do catalisador foi obtida através de adesivos dupla face que foram inseridos longitudinalmente ao longo de toda a placa, esta que anteriormente foi sujeita a uma etapa de limpeza conforme descrito acima e essencial para se obter uma boa aderência entre os materiais. Após a preparação da placa de vidro, foi realizada a calcinação de 20 g de TiO_2 em uma mufla a 450 °C por 30 min. Em seguida, ele foi espalhado em fina camada sobre a placa, que foi então lavada com água destilada para retirar o excesso e seca com o auxílio de um fluxo de ar quente. A Figura 3 mostra a placa de vidro pronta para ser utilizada nos ensaios de fotodegradação.

Figura 3 - Placa de vidro com o catalisador TiO_2 suportado



Fonte - Próprio autor.

2.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As medidas das concentrações das soluções de rodamina B tratadas foram efetuadas através de curvas de calibração construídas pelo método de padronização externa. A matriz dos padrões foi a

solução tampão fosfato, NaH_2PO_4 e K_2HPO_4 (Synth), de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ajustado para pH 8,0. Os padrões de rodamina B foram produzidos a partir da diluição da solução estoque do corante até as concentrações desejadas, variando de 0,06 a $0,60 \text{ mg L}^{-1}$. Todas as leituras foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS Micronal modelo AJX-1600, no comprimento de onda de máxima absorbância da amostra, 553 nm.

2.4 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO

Os ensaios consistiram na circulação de 4,0 L da solução de rodamina B pelo fotoreator, preparada a partir da diluição do corante em solução tampão fosfato. A primeira sequência de medidas foi feita com o intuito de avaliar o efeito da concentração da rodamina B, mantendo o pH 8,0. Identificando-se a amostra de concentração inicial que teve maior eficiência de descoloração, realizou-se a segunda sequência de experimentos para avaliar a influência do pH no tratamento da solução. Os parâmetros e a nomenclatura dos experimentos estão identificados na Tabela 1. As medidas de absorbância das amostras foram realizadas no início e no final de cada ensaio.

Tabela 1 - Parâmetros dos experimentos realizados

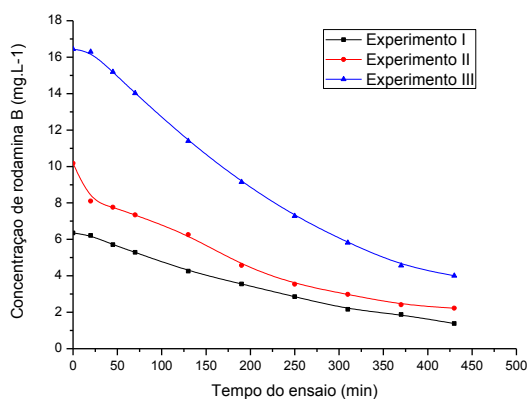
Experimento	Concentração Inicial	pH
I	$6,35 \text{ mg L}^{-1}$	8,0
II	$10,17 \text{ mg L}^{-1}$	8,0
III	$16,44 \text{ mg L}^{-1}$	8,0
IV	$7,80 \text{ mg L}^{-1}$	5,0
V	$6,62 \text{ mg L}^{-1}$	11,0

Fonte - Próprio autor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra a curva de descoloração obtida para os experimentos I, II e III, em que o pH se manteve constante igual a 8,0. As concentrações das soluções ao longo dos ensaios de descoloração foram calculadas através da equação da reta obtida nas curvas de calibração da padronização externa.

Figura 4 - Curva de descoloração do corante rodamina B para os Experimentos I, II, III de pH 8,0 e concentrações iniciais de 6,35 mg L⁻¹; 10,17 mg L⁻¹ e 16,44 mg L⁻¹, respectivamente



Fonte - Próprio autor.

A remoção de cor (X) foi calculada conforme a Equação 1,

$$X = \frac{C_0 - C_1}{C_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

Em que C_0 = concentração da solução antes da realização do ensaio de descoloração (mg L⁻¹), C_1 = concentração após o ensaio de descoloração (mg L⁻¹).

Os valores de remoção de cor obtidos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Remoção de cor obtida nos experimentos I, II e III de fotodegradação da solução de rodamina B, sob luz UV e com o uso do catalisador TiO₂ impregnado sobre uma placa de vidro

Experimento	Concentração Final	Remoção de cor
I	1,38 mg L ⁻¹	78,29%
II	2,22 mg L ⁻¹	78,14%
III	4,00 mg L ⁻¹	75,67%

Fonte - Próprio autor.

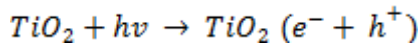
Através da Figura 4 e da Tabela 2 é possível constatar que não houve uma variação significativa entre os valores de remoção de cor para os experimentos I e II, tais dados apresentaram uma remoção de cor de aproximadamente 78%. A solução com maior concentração de Rodamina B obteve uma menor percentagem de remoção de cor, sendo de 75,67%.

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato, conforme visto na Figura 4; entretanto, após atingir certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo. Isso também pode depender do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais (ZHOU *et al.*, 2015).

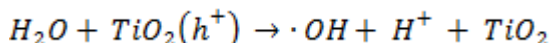
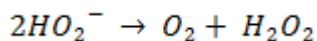
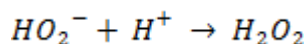
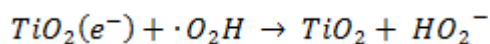
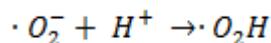
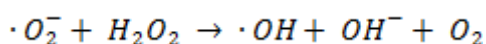
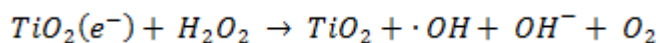
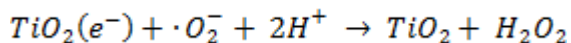
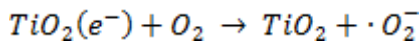
A cinética de fotomineralização, ou seja, a degradação de moléculas orgânicas em compostos inócuos como CO₂ e água, depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do TiO₂. Nota-se também que o espectro de absorção do poluente pode afetar drasticamente a cinética da fotocatalise. Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele vai recobrir o TiO₂ significativamente, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador. Com isso, a cinética de

fotomineralização vai se desviar do esperado, produzindo um decréscimo da taxa com o aumento da concentração do poluente (AL-KAHTANI, 2017). Assim, isso explica a menor taxa de descoloração obtida para a solução com maior de concentração de rodamina B.

Rodamina B foi escolhido por não se degradar sob irradiação solar e ser quimicamente estável. Assim, todas as alterações na concentração do corante foram atribuídas à fotoatividade do semicondutor (GINTER; PIWONSKI, 2018). Esse é fotoativado sob iluminação UV e um elétron migra da banda de valência para a banda de condução, criando o par e/lacuna, como na reação:

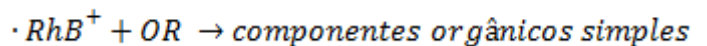
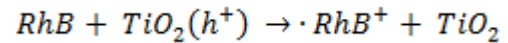


As etapas seguintes de formação de radicais hidroxilas ($\cdot OH$), radicais superóxido ($\cdot O_2^-$) e radicais hidroperoxila ($\cdot O_2H$) (GINTER; PIWONSKI, 2018), ocorrem conforme as reações:



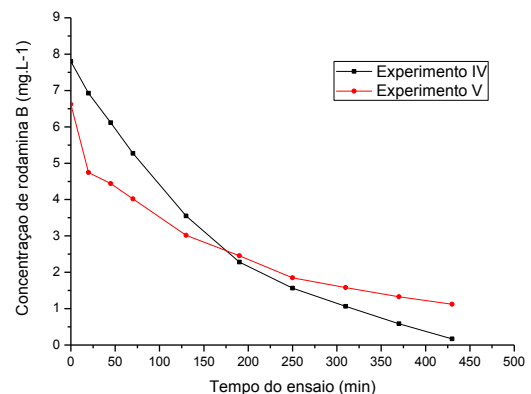
O mecanismo de fotodegradação da rodamina B é possível por duas rotas: (a) fotosensibilizada e (b) quimissorção de diferentes grupos funcionais na superfície do fotocatalisador. Sob iluminação UV, os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e radicais superóxido ($\cdot O_2^-$) geram o radical catiônico do corante rodamina B

($\cdot RhB^+$). Consequentemente, a estrutura conjugada é degradada completamente devido ao forte efeito das espécies de oxigênio reativo (OR) (GINTER; PIWONSKI, 2018).



A Figura 5 mostra a curva de descoloração obtida para os experimentos IV e V, em pH 5,0 e 11,0, respectivamente.

Figura 5 - Curva de descoloração do corante rodamina B para os experimentos IV e V, de pH 5,0 e 11,0, respectivamente



Fonte - Próprio autor.

Os processos oxidativos avançados, um ramo da fotocatalise, podem sofrer alterações em função do pH por uma série de motivos: Ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência (GÁLVEZ; RODRIGUEZ; GASCA, 2001). Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor como o TiO_2 , é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do *band-gap*, resultando na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que leva à formação de pares de elétron/lacuna (e^-/h^+). Essas espécies podem se

recombinar, o que resulta na liberação de calor ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações redox. A eficiência dos processos de oxirredução está ligada ao processo de recombinação e^-/h^+ , então, quanto menor a recombinação, maior a eficiência do semicondutor e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador (NUNES, 2011). No preparo da solução de rodamina B com pH 5,0, foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) para ajustar o pH desejado. O H_2SO_4 em solução pode se dissociar em íons $2H^+$ e SO_4^{2-} , sendo o SO_4^{2-} um forte aceptor de elétrons, o que contribuiu para evitar o fenômeno de recombinação do par e^-/h^+ , aumentando assim a taxa de descoloração da solução de rodamina B com pH 5,0.

Além disso, o corante rodamina B é classificado como catiônico, então quanto maior a carga negativa na superfície do catalisador maior será a interação eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície (SINDHUJA; RAVICHANDRAN; SEELAN, 2018). Os experimentos de remoção de cor foram avaliados em pH 11,0 e em pH 5,0, sendo o pH ácido o que apresentou maior eficiência na degradação do corante.

Sendo assim, a atividade fotocatalítica na degradação do corante rodamina B está associada com o comportamento de recombinação do par $e^-/lacuna$, que está diretamente relacionado com a energia de *band-gap*, quanto menor a energia de *band-gap* maior é a taxa de recombinação, e também dependente do pH da solução.

A Tabela 3 apresenta um quadro comparativo entre os resultados obtidos na realização dos experimentos I, IV e V.

Tabela 3 - Remoção de cor obtida nos experimentos I, IV e V de fotodegradação da solução de Rodamina B, sob luz UV e com o uso do catalisador TiO_2 impregnado sobre uma placa de vidro

Experimento	pH	Concentração Final	Remoção de cor
I	8,0	1,38 mg L ⁻¹	78,29%
IV	5,0	0,17 mg L ⁻¹	97,84%
V	11,0	1,12 mg L ⁻¹	83,09%

Fonte - Próprio autor.

A Figura 6 mostra as alíquotas recolhidas da solução de rodamina B, no início e no final dos ensaios de descoloração I, IV e V, como apresentados acima. Dessa forma, a metodologia mostrou resultados significativos na degradação do corante rodamina B nas condições estudadas.

Figura 6 - Descoloração da solução de rodamina B ao longo dos experimentos: I, IV e V, respectivamente



Fonte - Próprio autor.

A viabilidade e a eficiência de um reator fotocatalítico dependem fortemente da distribuição da irradiação da luz, determinada através de fatores como tipo de lâmpada, geometria do sistema reator-lâmpada, propriedades óticas do meio, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação, de modo a maximizar a ativação das partículas de catalisador (NUNES, 2011). No trabalho realizado esperava-se que os resultados significativos fossem obtidos em tempos menores de ensaio, porém

foram necessários 430 min para atingir uma eficiência de aproximadamente 97%. O grande tempo dos ensaios pode ter sido provocado pela baixa potência da fonte de radiação UV utilizada e pode ser melhorado pelo uso de lâmpadas com maior intensidade de radiação.

A estrutura morfológica do catalisador também influencia a eficiência do reator. O desempenho do TiO₂ empregado depende da sua fase cristalina, tamanho de partícula e porosidade. Ele tem três fases: Anatase, rutilo e brookite, as quais possuem diferentes energias de *band-gap* e atividade química (TSAI; TENG, 2004; TSAI; TENG, 2006). A variação na temperatura de calcinação do TiO₂ e a variação do pH na etapa de preparo podem influenciar as propriedades do fotocatalisador. Sendo que a fase anatase apresenta uma fotoatividade maior que a fase rutilo (JIMENEZ-RELINQUE; CASTELLOTE, 2018; TSAI; TENG, 2004; TSAI; TENG, 2006).

O TiO₂ utilizado no reator foi calcinado a uma temperatura de 450 °C, que corresponde à formação da fase anatase do TiO₂ (JIMENEZ-RELINQUE; CASTELLOTE, 2018).

4 CONCLUSÃO

A degradação fotocatalítica do corante rodamina B foi eficiente através do sistema de fotorreator montado, obtendo-se uma remoção de cor máxima de 97,84% para a solução com concentração inicial de 7,80 mg L⁻¹ em pH 5,0. Contudo, foi necessário um

grande tempo de ensaio para que se obtivessem resultados satisfatórios, o que pode estar relacionado com a baixa potência das lâmpadas germicidas utilizadas. Através do trabalho proposto foi possível verificar nos ensaios de fotodegradação que quanto menor a concentração inicial da solução maior a remoção de cor e que em pHs ácidos a interação eletrostática entre a molécula e o semiconductor é maior, bem como a dependência da eficiência de um reator fotocatalítico com a fonte de radiação empregada, tempo do ensaio e estrutura do reator são fatores que afetam fortemente a reação de fotocatalise heterogênea.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem em especial ao professor orientador por todo direcionamento e apoio, aos técnicos do laboratório de Engenharia Química do *campus* por toda paciência e atenção.

Os autores agradecem à FAPEMIG (processo, APQ-03361-15) e ao CNPq (processo: 485252/2013-9) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AL-KAHTANI, A. A. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in wastewater using gelatin/CuS/PVA nanocomposites under solar light irradiation. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 8, p. 66-82, 2017.

BEKBOLET, M. Photocatalytic bactericidal activity of TiO₂ in aqueous suspensions of E. Coli. **Water Science and Technology**, v. 35, p. 95-100, 1997.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. Efficiency comparison of ozonation photolysis,

photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39-46, 2016.

FILHO, H. T. A. *et al.*. Fotocatálise heterogênea (tio₂/uv) aplicada no tratamento de águas de lavagem de biodiesel. In: **XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campina Grande, 2014.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte**. In: M. A. BLESÁ. La Plata, p. 51-76, 2001.

GINTER, J.; PIWONSKI, I. Evaluation of the synergistic effect between slow photons and electron trapping on the photocatalytic properties of TiO₂ photonic crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 107, p. 100-110, 2018.

HAYAT, H. *et al.* Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149-153, 2015.

JEGATHEESAN, V. *et al.* Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: a critical review. **Bioresource technology**, v. 204, p. 202-212, 2016.

JIMENEZ-RELINQUE, E.; CASTELLOTE, M. Hydroxyl radical and free and shallowly trapped electron generation and electron/hole recombination rates in TiO₂ photocatalysis using different combinations of anatase and rutile. **Applied Catalysis A, General**, v. 565, p. 20-25, 2018.

MISHRA, A. *et al.* Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: a comparison study of different type of clays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 574-580, 2017.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PEREIRA, A. R. S. **Preparação e estudo da atividade fotocatalítica de titânia pura e dopada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2013.

SHEN, Y. *et al.* Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge. **Ener. Convers. and Manag.**, v. 49, p. 2254-2263, 2008.

SINDHUJA, E.; RAVICHANDRAN, K.; SEELAN, K. S. Cost-effective fabrication of (g-C₃N₄ + Mo) added photostable ZnO thin films for enhanced visible light responsive photocatalytic dye degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 103, p. 299-308, 2018.

SOARES, P. A. *et al.* Assessment of AOPs as a polishing step in the decolourisation of bio-treated textile wastewater: technical and economic considerations. **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, v. 317, p. 26-38, 2016.

SUN, H. *et al.* High photodegradation ability of dyes by Fe(III)-tartrate/TiO₂ nanotubular photocatalyst supported via photo-fenton reaction. **Chemistry**, v. 334, p. 20-25, 2017.

TAI, C. C.; TENG, H. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 367-373, 2006.

TAI, C. C.; TENG, H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4352-4358, 2004.

ZHOU, Q. *et al.* Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: a review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 22-35, 2015.