

USO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM SEMICONDUTORES BASEADOS EM HIDROTALCITA E DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES COM CORANTES

USE OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS WITH SEMICONDUCTORS BASED ON HYDROTALCITE AND TITANIUM DIOXIDE FOR THE TREATMENT EFFLUENTS WITH DYES

Andressa Franco Denti; Gabriela Mesquita Bruel; Rogério Marcos Dallago; Juliana Steffens

Departamento de Engenharias e Ciência da Computação - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Erechim, RS, Brasil

E-mails: andressa.franco98@hotmail.com; gabi.mesquita.brueel@gmail.com; julisteffens@uricer.edu.br; dallago@uricer.edu.br

RESUMO

Efluentes com corantes quando liberados no ambiente podem gerar danos aos ecossistemas, impedindo o acesso da luz e assim prejudicando diversos processos ambientais. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi realizar uma revisão bibliográfica a respeito do uso de processos fotocatalíticos heterogêneos baseados em compósitos hidróxidos duplos lamelares (HDL)-TiO₂ no tratamento de águas residuais com corantes. Atualmente os principais meios para o tratamento de corantes é o uso de processos físico-químicos adsorptivos, entretanto, alguns corantes apresentam alta estabilidade ao meio, dificultando a total remoção sem o emprego de processos avançados. Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma alternativa eficaz devido ao seu alto potencial redox, onde a fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ apresenta vantagens devido a sua ótima atividade fotocatalítica, menor toxicidade e custos em comparação aos demais semicondutores disponíveis. Entre os desafios deste processo está o baixo potencial adsorptivo do TiO₂, devido a sua baixa área e porosidade, dessa forma, a incorporação em suportes argilosos, como a hidrotalcita, torna-se uma possibilidade para aprimorar as propriedades do semicondutor e assim melhorar o processo de fotocatalise.

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado, Fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, hidrotalcita, corantes.

ABSTRACT

Effluents with dyes when released into the environment can cause damage to ecosystems, preventing access to light and thus harming various environmental processes. Thus, the aim of the present study was to carry out a literature review on the use of heterogeneous photocatalytic processes based on double lamellar hydroxide (HDL)-TiO₂ composites in the treatment of wastewater with dyes. Currently, the main means for the treatment of dyes is the use of physicochemical adsorption processes, however, some dyes have high stability in the medium, making it difficult to remove them without the use of advanced processes. Advanced oxidative processes (AOPs) emerge as an effective alternative due to their high redox potential, where heterogeneous photocatalysis using TiO₂ has advantages due to its excellent photocatalytic activity, lower toxicity and costs compared to other available semiconductors. Among the challenges of this process is the low adsorptive potential of TiO₂, due to its low area and porosity, thus, the incorporation in clayey supports, such as hydrotalcite, becomes a possibility to improve the properties of the semiconductor and thus improve the photocatalysis process.

Keywords: Advanced oxidative process, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, hydrotalcite, dyes.

1. INTRODUÇÃO

Aproximadamente um milhão de toneladas de corantes são produzidas anualmente, sendo 15% destes, são dispostos como poluentes em efluentes provenientes de atividades industriais. Quando liberados no ambiente podem gerar danos aos ecossistemas, uma vez que a cor conferida na água restringe o acesso da luz solar no interior dos sistemas aquosos (SHEN et al., 2021; SAEED et al., 2022).

O tratamento de efluentes contaminados por corantes pode incluir metodologias biológicas e físico-químicas. Os processos biológicos são muitas vezes praticados devido ao baixo custo e pela praticidade, entretanto possuem limitações como o maior tempo de operação e a alta sensibilidade as condições experimentais, não sendo eficientes para altas concentrações de corantes (LIN e MEHRVAR 2018). Os processos físico-químicos podem ser feitos através da adsorção, osmose reversa, precipitação, oxidação, coagulação e floculação, mas também apresentam desvantagens uma vez que produzem uma poluição secundária causada pelos produtos utilizados, além da infraestrutura necessária para a aplicação (JAIN et al., 2021). Dessa forma, os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam-se como uma promissora alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, devido à alta eficiência na remoção de carga orgânica em relação aos demais métodos disponíveis (DENG e ZHAO 2015; SAEED et al., 2022).

Os POAs destacam-se entre os métodos químicos de tratamento de efluentes orgânicos pela alta eficiência de mineralização e rápida taxa de reação, sem poluições secundárias (SGROI, SNYDER e ROCCARO, 2021; MA et al., 2021). As técnicas consistem no emprego de radicais livres (hidroxila, sulfato, persulfato, hipoclorito entre outros), sendo o radical hidroxila o mais utilizado. Esses radicais são altamente reativos e, ao reagir com o oxigênio, desencadeiam uma série de reações de degradação gerando espécies inertes (ARIMI, 2017). Entre os POAs mais empregados em processos de degradação estão a fotocatalise heterogênea, foto-fenton e ozonização (ARAÚJO et al., 2021).

A fotocatalise consiste na reação química induzida pela absorção de fótons por um material sólido, sendo observadas cinco etapas: *i)* transferência dos contaminantes para a superfície do fotocatalisador; *ii)* adsorção dos contaminantes na superfície; *iii)* ativação fotônica e degradação dos componentes adsorvidos; *iv)* dessorção do produto da reação; *v)* remoção do produto da reação da superfície do fotocatalisador (RUEDA-MARQUEZ et al., 2020).

Entre os materiais mais empregados nas reações fotocatalíticas estão os semicondutores de banda larga, como o TiO_2 e o ZnO . As características do material condutor determinarão a absorção de fótons para a seguinte produção de carga, recombinação e migração (BOYJOO et al., 2017).

O TiO_2 é o fotocatalisador mais amplamente utilizado na fotocatalise heterogênea, em função da sua não toxicidade, estabilidade química e baixo custo (GUO et al., 2019). O processo empregando UV- TiO_2 está entre os processos oxidativos avançados mais eficazes, gerando $\text{OH}^\bullet$ a partir da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, com condições experimentais amplas. Esse processo é geralmente realizado sob condições ambientais com oxigênio atmosférico como agente oxidante. Assim, os processos fotocatalíticos empregando o TiO_2 podem ser aplicados a diversos campos e atividades (AL-MAMUN et al., 2019).

Quando o TiO_2 é irradiado com fótons a um determinado comprimento de onda, sofre uma excitação eletrônica, onde os elétrons em sua banda de valência são promovidos a banda de condução, assim se tornando um oxidante ou um redutor efetivo. Entretanto, a dificuldade de recuperar as nanopartículas de TiO_2 e o acúmulo que pode resultar no entupimento dos reatores, podem limitar sua aplicação (HUANG et al., 2013), além da alta hidrofilicidade que impede poluentes orgânicos hidrofóbicos de atingir sua superfície. Uma alternativa para minimizar estas limitações está na utilização de suportes para as nanopartículas de TiO_2 (MIRANDA et al., 2015).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos porosos de elevada área superficial que contém grupos hidroxila, sendo uma boa alternativa de dispersantes para nanopartículas de dióxido de titânio, além da estrutura lamelar possuir capacidade de melhorar o acesso aos locais de adsorção onde ocorrem as reações de fotocatalise (HUANG et al., 2013; MIRANDA et al., 2015).

Seftel et al. (2015), sintetizaram nanocompósitos com HDL e TiO_2 e avaliaram a atividade fotocatalítica de fenol e azul de metileno sob iluminação UV e Visível, onde os resultados indicaram a eficiência dos nanocompósitos na degradação fotocatalítica. Suh et al. (2019), produziram materiais de adsorção-fotocatalise baseados em HDL- TiO_2 para o tratamento de água empregando laranja de metila e ácido 2,4-diclorofenoxiacético. A incorporação do fotocatalisador resultou em um desempenho adsorptivo superior em relação as HDLs sem o dióxido de titânio.

Tendo em vista a relevância do assunto, e a necessidade de maior conhecimento sobre processos para remoção de corantes em águas residuárias, o presente estudo objetivou realizar uma revisão bibliográfica a respeito do emprego da fotocatalise heterogênea utilizando compostos baseados em HDL-TiO₂ no tratamento de águas residuais contaminadas com corantes.

2. METODOLOGIA

A metodologia para a elaboração da revisão bibliográfica baseou-se na análise de livros e artigos científicos a partir das bases de dados e sites de busca: ACS Publications, Google Scholar, Scielo, Science Direct, Springer e Wiley Online Library, em língua inglesa e portuguesa, no período de 2012 a 2022, sem desconsiderar publicações relevantes de anos anteriores.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Corantes

A coloração é a percepção gerada pela interpretação cerebral de estimulação ocular pela luz, por isso, dependendo do observador a assimilação de cor pode variar. A diferença entre corante e pigmento estará relacionada à sua solubilidade. Enquanto pigmentos são sólidos coloridos, fluorescentes ou incolores, permanecendo praticamente insolúveis no meio incorporado onde as propriedades físicas das partículas (tamanho e forma) correspondem à coloração. Os corantes são compostos solúveis coloridos, onde a estrutura química presente definirá suas propriedades de cor (GÜRSES et al., 2016; TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020). Compostos empregados como corantes baseiam-se em dois componentes principais: cromóforos, grupos funcionais (O=(C₆H₄)=O, -C=O, -N=N- e -NO₂) responsáveis pelo tingimento e auxocromos (-SO₃H, -NH₃, -OH e -COOH), grupos auxiliares que formam sais e radicais solubilizantes, que intensificam a coloração (SHARMA, SHARMA e SONI, 2021).

Pigmentos e corantes podem ser inorgânicos e orgânicos (naturais e sintéticos). O maior grupo de substâncias corantes são os orgânicos sintéticos, amplamente utilizados pelas indústrias têxteis, de curtimento, impressão e papel, farmacêutica, cosmética e alimentícia, também podendo ser empregados na forma de substâncias farmacologicamente ativas (EFSA et al., 2017). Esses corantes podem ser diferenciados de acordo com suas propriedades físicas, como estrutura cromogênica, solubilidade e estabilidade. As duas principais formas de classificação de corantes são com base em seus cromógenos (acridina, antraquinona, azina, azo, difenilmetano, ftalocianina, indigoide, metina, nitro, nitroso, oxazina, tiazina, trifenilmetano e xanteno) ou pela aplicação (ácido, básico, cuba, direto, disperso, fibra, mordente e reativo) (GÜRSES et al., 2016).

Cada corante possui uma classificação no Índice de Cores, em inglês *Colour Index* (C.I.) que compreende o nome genérico (classe de uso, cor e um número único) e o número de constituição do índice de cores (I.C. seguido por cinco algarismos únicos para cada composto), além do número de registro (CAS) (TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020). Há ainda para os corantes utilizados nas indústrias de alimentos a classificação por um número E, que caracteriza cada aditivo alimentar (OPLATOWSKA-STACHOWIAK e ELLIOTT, 2017).

Os corantes também podem ser classificados como catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os catiônicos compreendem os corantes básicos, carregam uma carga positiva em sua molécula, sendo solúveis em água e produzindo cátions coloridos em solução, enquanto os aniônicos compreendem os corantes diretos, ácidos e reativos, dependendo de um íon negativo em sua estrutura (SALLEH et al., 2011). Por exemplo, o azul de metileno (Figura 1a) é um corante catiônico caracterizado pela classificação *Color Index* como C.I. azul básico 9 e C.I. 52015 com número CAS de 61-73-4. O índigo carmim (Figura 1b) é um corante aniônico caracterizado pela classificação *Color Index* como C.I. azul ácido 74 e C.I. 73015, com número CAS de 860-22-0, E132.

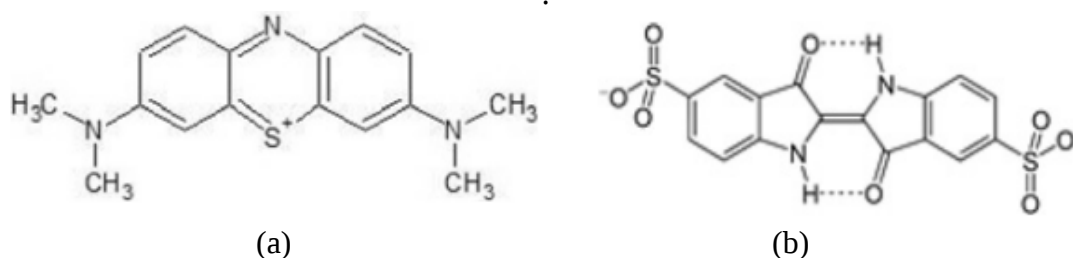


Figura 1. Fórmulas estruturais (a) Azul de Metileno e (b) Índigo Carmim
Fonte: TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK (2020).

Em indústrias têxteis, farmacêuticas, alimentícias e de papel e celulose corantes sintéticos são amplamente empregados nos processos de produção. As indústrias têxteis geram grandes volumes e água ao longo das etapas de fixação, tingimento e lavagem, que devido à alta solubilidade dos contaminantes corantes, possuem dificuldade no tratamento desses efluentes por procedimentos convencionais (SHINDHAL et al., 2021).

Entre os principais responsáveis pela presença de efluentes com contaminantes corantes no ambiente destacam-se a indústria têxtil (54%), de tingimento (21%), de papel e celulose (10%), curtume e tintas (8%) e tinturaria e manufatura (7%). Esses resíduos contêm grande quantidade de produtos químicos, causando danos ao ambiente devido a sua toxicidade. Quando descartados em fontes de água, aumentam a turbidez formando uma camada na superfície devido a menor densidade ($0,8 \text{ kg/m}^3$) em relação a água ($1,0 \text{ kg/m}^3$), impedindo a penetração da luz solar necessária para a manutenção dos ecossistemas aquáticos, além de impossibilitar o consumo devido a toxicidade dos compostos presentes.

Os efluentes têxteis contêm altos níveis de demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), corantes e sais dissolvidos, dessa forma para a liberação destes efluentes a legislação internacional apresenta padrões que devem ser seguidos em relação a DBO ($<30 \text{ mg/L}$), DQO ($<50 \text{ mg/L}$), cor ($<1 \text{ ppm}$), pH (entre 6 e 9), sólidos suspensos ($<20 \text{ mg/L}$), temperatura ($<42 \text{ }^\circ\text{C}$) e poluentes tóxicos, que não devem estar presentes na disposição (BALLAV et al., 2018; MANAVI, KAZEMI e BONAKDARPOUR, 2017; MOJSOV et al, 2016). Assim, uma metodologia de tratamento ideal para a remoção desses contaminantes deve ser capaz de remover grandes quantidades em um curto espaço de tempo, sem a produção de poluidores secundários (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018). A Tabela 1 apresenta alguns métodos disponíveis para a remoção de cor em efluentes industriais. É importante salientar que em muitos casos é aplicada a combinação de dois ou mais desses processos para atingir uma melhor eficiência de descontaminação de efluentes (HOLKAR et al., 2016; SAMSAMI et al., 2020).

Diversas metodologias podem ser aplicadas para a remoção de corantes em meio aquoso, como estratégias aplicando adsorção, redução química, filtração por membrana, coagulação e floculação, foto-oxidação, tratamentos biológicos aeróbicos e anaeróbicos, troca iônica, ozonização e degradação fotocatalítica. Apesar dos tratamentos adsorptivos e de degradação catalítica se destacarem no tratamento de efluentes industriais de corantes, a degradação fotocatalítica apresenta diversas vantagens, como a possibilidade de implementação de recursos renováveis como a luz solar, a simplicidade de operação, as altas taxas de remoção alcançadas e a mineralização completa de corantes (DIN et al., 2021).

Tabela 1. Tipos de tratamento e metodologias empregadas para a remoção de cor em efluentes.

Tratamento	Fundamentação	Metodologias	Aplicação	Referência
Biológico	Conversão de resíduos em produtos mais simples e inofensivos. Emprega uma ampla gama de microrganismos para degradar diferentes poluentes presentes nas águas residuais. O tratamento biológico é um método de baixo custo e ambientalmente amigável. Esse processo produz menos lodo e exige menor quantidade de reagentes químicos, sendo economicamente viável. Processos biológicos removem apenas a matéria dissolvida nos efluentes. A eficiência de remoção é influenciada pela razão de carga orgânica/corante e a concentração de microrganismos, temperatura, e oxigênio presente no sistema, além do maior tempo necessário e espaço para o tratamento.	Biodegradação por bactérias	Tratamento de corantes azo (Azul reativo 4, vermelho de metila, tartrazina, amarelo alizarina R, verde brilhante, pararosanilina, vermelho brilhante 3B-A, violeta direto 51) por <i>B. brevis</i> , <i>B. coagulans</i> , <i>L. macrolides</i> , <i>L. fusiformis</i> e <i>B. subtilis</i> .	EL-RAHIM et al., 2021
		Biodegradação por algas	<i>C. vulgaris</i> empregada na degradação de laranja disperso 2RL, amarelo reativo 3RN e preto reativo NN.	EL-SHEEKH, ABOU-EL-SOUOD e EL ASRAG, 2018
		Biodegradação por Fungos	Tratamento de corantes azo (Azul reativo 4, vermelho de metila, tartrazina, amarelo alizarina R, verde brilhante, pararosanilina, vermelho brilhante 3B-A, violeta direto 51) por <i>A. niger</i> , <i>A. terreus</i> , <i>A. oryzae</i> e <i>A. fumigatus</i> .	EL-RAHIM et al., 2021
		Biodegradação por leveduras	<i>Meyerozyma guilliermondii</i> aplicada na degradação de vermelho ácido B (ARB).	LI et al., 2022
		Biodegradação por Enzimas	Lacase empregada na degradação de efluente industrial contendo uma mistura de corantes azo.	SRIDHARAN et al., 2021
Físico	Baseiam-se em mecanismos de transferência de massa. Apresentam geralmente baixo custo, design simples, fácil operação, alta eficiência, menor necessidade de produtos químicos. Entretanto, oferecem baixa eficiência de descoloração para os efluentes com corantes reativos e de cuba, além da geração de grandes quantidades de lodo. Processos empregando adsorventes apresentam eficiência para efluentes com baixas cargas de contaminantes, enquanto processos de filtração devem levar em consideração o alto custo inicial e uma possível incrustação das membranas pelos corantes insolúveis em água (corante índigo, por exemplo).	Adsorção	Adsorção de corantes orgânicos de águas residuais por materiais carbônicos porosos dopados com metais; Adsorção de corantes usando argilas e argilas modificadas; Adsorção de corantes violeta de metila, vermelho allura e vermelho congo em carvão ativado preparado a partir de carboximetilcelulose.	XIAO et al., 2021; KAUSAR et al., 2018; WANG et al., 2021
		Filtração por membranas	Tratamento de efluentes com corantes por fotocatalise híbrida e separação por membrana; Membrana de sulfeto de polifenileno (PPS) modificada aplicada em azul de metila (MLB) e rodamina B (RhB).	XU et al., 2018; CHEN et al., 2020
Químico	Os poluentes são removidos através da alteração da composição molecular do efluente utilizando produtos específicos em seu processo, como agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação e redução. Estes são os métodos mais usados de degradação de corantes devido à sua facilidade de aplicação, tendo a capacidade de degradar os efluentes corantes, parcial ou totalmente nas condições ambiente. Podem ser mais caros em relação aos tratamentos biológicos e físicos, devido a exigência de equipamentos adequados e reagentes empregados, além da possível formação de poluidores secundários	Processos oxidativos avançados	Cavitação hidrodinâmica (HC) e processos avançados como peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂), Fenton, foto-Fenton, fotocatalise (irradiação UV e combinação com TiO ₂) para a remoção de corante misto (azul de metileno, Metil laranja e Rodamina-B) de meio aquoso.	KUMAR et al., 2018
		Coagulação-floculação	Cloreto poliférrico (PFC) e sulfato poliférrico (PFS) para tratamento de águas residuais com corantes; Coagulação e floculação por lodo de estação de tratamento de água (ETA) para o tratamento de ácido vermelho 94, ácido amarelo 1, verde direto 26 e azul reativo 21.	GAO et al., 2019; SHANKAR et al., 2028
		Eletroquímica	Oxidação eletroquímica empregada para tratar efluentes de corantes bio-refratários (índigo carmin, vermelho de alizarina e alaranjado de metila) com ânodo de PbO ₂ /Ti.	WANG et al., 2020

Fonte: Os autores.

3.2. Fotocatálise heterogênea com semicondutor de TiO_2

Os POAs têm se destacado no tratamento de efluentes orgânicos devido ao seu alto potencial redox. Os radicais hidroxila são as espécies reativas principais formadas nos POAs convencionais, sendo responsáveis pela degradação dos contaminantes (WANG e WANG, 2020). De acordo com os diferentes métodos para a produção dos agentes oxidativos, podem-se classificar os POAs como oxidação fenton, fotocatalise, eletroquímica e ozonização (WANG e ZHUAN, 2020).

Os POAs de fotocatalise podem ser homogêneos e heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida. Nesse processo, o fotocatalisador converte energia luminosa em energia química, degradando os poluentes (LONG et al., 2020; ANTONOPOULOU et al., 2021). A implementação de técnicas fotocatalíticas heterogêneas apresenta vantagens como o uso de recursos sustentáveis, como a luz solar, altas taxas de reação, baixo consumo de energia e possibilidade de aplicação em condições mais brandas em relação às tecnologias convencionais como adsorção, separação por membrana e sedimentação química (WANG et al., 2022).

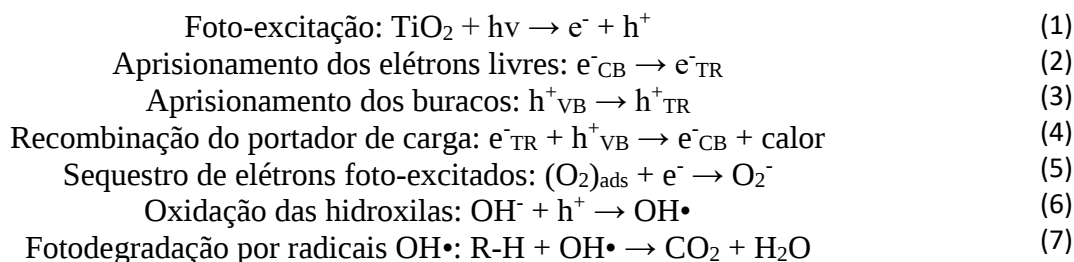
Diversos materiais já foram analisados quanto a sua atividade fotocatalítica, como nanopartículas de CdS, BiVO_4 , ZnO e AgCl. O material mais amplamente empregado é o TiO_2 , devido a sua ótima atividade fotocatalítica, estabilidade por longos períodos, alta foto-reatividade e menor toxicidade e custos em comparação aos demais semicondutores disponíveis (ISAIFAN et al., 2017). Esses semicondutores conseguem degradar os contaminantes e microrganismos em efluentes através do processo de fotocatalise heterogênea, convertendo a energia de fótons em energia química, apresentando um alto potencial de aplicação no tratamento de águas residuais, principalmente contaminantes orgânicos, os mineralizando em CO_2 e água e eliminando completamente os contaminantes (DI MAURO et al., 2017; AHMED e HAIDER, 2018).

A energia do bandgap (E_{bg}) define o semicondutor que poderá ser ativado pela luz em diferentes comprimentos de onda. O TiO_2 tem sido muito empregado devido a sua atividade fotocatalítica em luz UV e visível. O TiO_2 pode ser encontrado em três tipos de estruturas cristalinas: bruquita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal), obtidas a partir da temperatura de calcinação (IBRAHIM et al., 2020). As diferentes fases do TiO_2 apresentam variação na E_{bg}, por exemplo, a fase anatase apresenta E_{bg} = 3.2 eV, equivalente a um comprimento de onda de excitação de 388 nm, capaz de absorver a luz perto da faixa de UV, enquanto a fase rutilo apresenta E_{bg} = 3.0 eV com comprimento de onda de 410 nm, que absorve a luz visível (FATIMA et al., 2019). A fase bruquita é a menos estudada devido à baixa atividade fotocatalítica em relação com as fases anatase, que apresenta a maior atividade, seguida pela fase rutilo. Amostras de TiO_2 podem possuir uma mistura de fases, apresentando variação na atividade fotocatalítica.

A fase rutilo é termodinamicamente estável quando em condições ambientais, enquanto a fase anatase transforma-se em rutilo em altas temperaturas. A fase anatase pode ser sintetizada em temperaturas abaixo de 40 °C, onde o tamanho em nanoescala apresenta melhores atividades de fotocatalise uma vez que aumenta o número de poros e as interações sólido-sólido, dessa forma, quando a temperatura é aumentada (acima de 300°C) o TiO_2 apresenta uma piora na sua atividade fotocatalítica (TSENG et al., 2006; PAWAR, SENDOĞDULAR e GOUMA, 2018).

O processo de fotocatalise heterogênea começa pela capacidade de semicondutores de gerar portadores de carga através da irradiação de luz seguida pela formação de radicais livres, que leva a uma série de reações conduzindo a degradação dos poluentes orgânicos em CO_2 e água. Esse mecanismo baseia-se em uma cadeia de reações oxidativas e redutivas na superfície do fotocatalisador. Em semicondutores, as bandas de energia mais baixas ocupadas e as mais altas desocupadas são divididas por um bandgap. Quando a energia luminosa apresenta uma energia de fóton igual ou superior a energia do bandgap do semicondutor na sua superfície, os elétrons da banda de valência são foto-excitados e promovidos a banda de condução, deixando uma banda de valência não preenchida que, se impedida a sua recombinação (por exemplo, pela adsorção de um poluente), há o desencadeamento de uma série de reações como é apresentado nas Equações 1 a 7. Este processo começa com a transferência de massa

dos contaminantes orgânicos para a superfície do catalisador, onde ocorre a adsorção do poluente no fóton ativado, seguida pela geração de radicais OH e H₂O₂ e pela degradação química dos poluentes. Posteriormente ocorre a dessorção dos produtos intermediários ou finais da superfície do fotocatalisador. Por fim, há a transferência dos produtos para o meio. Os radicais OH formados na Equação 6 reduzem os contaminantes orgânicos em compostos intermediários, que são degradados pela mesma reação até que dióxido de carbono e água sejam formados como subproduto, como mostra a Equação 7 (CHONG et al., 2010; AHMED e HAIDER, 2018).



Onde: e^-_{TR} = elétron da banda de valência aprisionado na superfície; h^+_{TR} = buraco na banda de condução; h^+_{VB} = buraco na banda de valência; e^-_{CB} = elétron da banda de condução.

A eficiência da fotocatalise de óxidos semicondutores pode ser influenciada por alguns fatores, como o aumento da intensidade da fonte de luz que resulta na melhora na carga de separação, a natureza do fotocatalisador devido ao número de fótons absorvidos na superfície, além de propriedades morfológicas como tamanho de partícula e forma, o aumento da temperatura que pode diminuir a eficiência do processo fotocatalítico devido a dessorção dos poluentes e a quantidade de fotocatalisador, em uma concentração suficiente para que ocorra a reação mas sem impedir a difusão da luz que desfavorece o processo (PAWAR, SENDOĞDULAR e GOUMA, 2018).

A aplicação da fotodegradação com semicondutores na degradação de poluentes orgânicos apresenta diversas vantagens, entre elas destaca-se a mineralização completa da matéria dentro de poucas horas em condições ambiente, sem a formação de produtos secundários tóxicos (SEYEDI, SAIDI e SHEIBANI, 2018; IKRAM et al., 2020; RAFIQ et al., 2021). A Tabela 2 apresenta algumas aplicações da fotocatalise heterogênea empregando semicondutores de TiO₂ no tratamento de efluentes com corantes.

Tabela 2. Aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO₂ no tratamento de efluentes com corantes.

Objetivo	Resultado	Referência
Síntetizar nanofotocatalisadores a partir da dispersão de TiO ₂ em zeólita (ZSM-5/TiO ₂) para a degradação de azul de metileno.	A maior eficiência de degradação fotocatalítica UV foi obtida para nanofotocatalisador com a incorporação de 0,5% de nanopartículas de níquel e temperatura de calcinação de 600 °C, com uma degradação de 99,80%.	BADVI e JAVANBAKHT, 2021
Avaliar a remoção de cor de um efluente de indústria têxtil empregando fotocatalise heterogênea com irradiação UV-visível (UV-vis) usando um catalisador composto de TiO ₂ suportado em hidrotalcita e dopado com óxido de ferro (HT/Fe /TiO ₂).	Foram obtidas degradações de 96% para o compósito HT/Fe/TiO ₂ e 88% para o TiO ₂ não modificado.	ARCANJO et al., 2018
Imobilizar TiO ₂ em fase mista anatase e rutilo em esferas de vidro e ferro e avaliar seu potencial de fotodegradação em efluente têxtil sintético.	Foi obtido um grau de eficiência de fotodegradação do corante de 64,0% em 4 h, a eficiência de degradação não foi alterada significativamente no segundo ciclo, comprovando a possibilidade de reuso.	CHAIRUNGSRI et al., 2022
Sintetizar um material compósito à base de Ni-TiO ₂ e argila Montmorilonita (Ni-TiO ₂ /CMMT) para avaliação do desempenho fotocatalítico sob irradiação de luz visível para remoção de corante de Orange Reactive 84 (RO 84).	Com base no teste de desempenho do fotocatalisador, o compósito reduziu significativamente a quantidade de corante RO 84, com eficiência de mudança de cor de 63,66% para um tempo de contato de 45 min.	NATSIR et al., 2021
Incorporar TiO ₂ fotocatalítico em matriz PVDF-co-HFP para posterior avaliação dessas membranas na remoção de vermelho do Congo (CR) e azul de metileno (MB) de um sistema de efluentes de uma indústria têxtil sintética .	Foram obtidas eficiências de remoção de ~100% dos corantes CR e MB nas condições otimizadas, demonstrando a adequação das membranas preparadas para o tratamento de águas residuais têxteis e suas propriedades de limpeza UV.	YADAV et al., 2021

Fonte: Os autores.

A fotocatalise heterogênea está entre os POAs mais promissores no tratamento de efluentes, entretanto, entre os desafios ainda existentes para a implementação desta técnica em grande escala está o alto custo de semicondutores, além de lacunas ainda presentes no completo entendimento dos mecanismos e cinéticas termodinâmicas de fotocatalise. Desta forma, torna-se necessário o estudo abrangente da fundamentação das tecnologias de fotocatalise para o desenvolvimento de estratégias visando o aprimoramento da aplicação em diferentes poluentes orgânicos industriais (WANG et al., 2022).

Entre as limitações que dificultam a aplicação do TiO_2 , pode-se citar a baixa capacidade de adsorção devido a pequena área e porosidade, alta tendência de agregação e dificuldade de recuperação pela formação de uma suspensão coloidal em meio aquoso. Dessa forma, medidas para superar essas limitações incluem a dopagem com metais e o emprego de suportes como sílica, carvão ativado, zeólitas e argilas, melhorando a capacidade de adsorção e reduzindo a tendência a acumulação, bem como fornecendo um aumento na área superficial e porosidade. Dentre estes materiais, as argilas se destacam pelo seu baixo custo, baixa toxicidade, alta disponibilidade, porosidade, estabilidade química e resistência mecânica (MISHRA, MEHTA e BASU, 2018).

3.3. Hidrotalcita

Diversos materiais naturais ou sintéticos podem ser utilizados como adsorventes no tratamento de resíduos industriais. Exemplos como carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono, zeólitas, polímeros e argilas já foram reportados na remoção de corantes. Por causa do baixo custo, alta estabilidade, alta área de superfície, facilidade de síntese, capacidade de reutilização e baixa toxicidade, além das camadas carregadas positivamente que aderem a capacidade de troca aniônica, os compostos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas ou hidrotalcitas, tornam-se uma boa alternativa para a adsorção de diversos contaminantes (ALMOISHEER et al., 2019).

HDLs são materiais bidimensionais (2D) nanoestruturados (Figura 2), com uma composição química usualmente descrita como $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_{(x)}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} são os cátions bivalentes (por exemplo, Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} etc.) e trivalentes (por exemplo, Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , V^{3+} , etc.), enquanto A^{n-} serão os ânions nas intercamadas, como ânions inorgânicos (NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , etc.), orgânicos (HCOO^- , RCO_2^- , etc.), íons complexos e íons poliméricos. O valor de 'x' será a razão entre $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ e 'm' representa o número de moléculas de água adsorvidas entre as camadas, a qual pode ser removida sem degradar a estrutura (SCARPELLINI et al., 2014; DAUD et al., 2019; PAN et al., 2020).

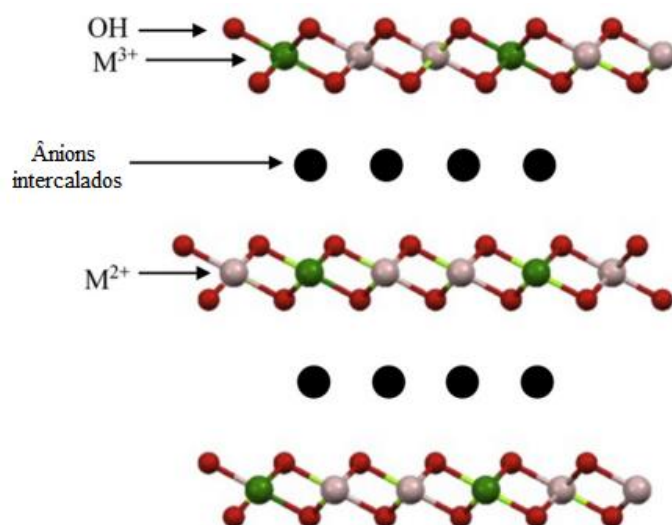


Figura 2. Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL).
Fonte: MACHADO, FREITAS e WYPYCH (2020), adaptado.

A atividade fotocatalítica de compósitos é afetada pelo método de preparação. Quando uma solução de um sal metálico com uma solução alcalina é misturada, os cristais de HDL formam-se e permitem que uma combinação com diferentes materiais ocorra, sem que isso comprometa sua estrutura ou função. Entre os semicondutores fotocatalíticos típicos, o TiO_2 e o Cu_2O já foram relatados como centros de nucleação para o processo de síntese de hidrotalcitas, visando a melhora da performance fotocatalítica (BIAN et al, 2021).

Os materiais compósitos de TiO_2 e argilas agem por um mecanismo de adsorção, degradação e liberação, onde os poluentes são adsorvidos ao suporte de argila sendo degradados em moléculas menores pelos radicais foto-gerados, sendo liberados logo em seguida. Para este processo é necessário que os fotocatalisadores apresentem alta porosidade, desta forma, permitindo o transporte dos contaminantes para dentro da estrutura TiO_2 /argila e acelerando a mineralização. Com uma maior área superficial é possível que um aumento na adsorção das moléculas poluentes, que entram em contato com os sítios ativos do fotocatalisador, além de permitir que a luz empregada atinja áreas mais amplas para a foto-excitação dos elétrons (DLAMINI, MAUBANE-NKADIMENG e MOMA, 2021). Estudos empregando materiais modificados com HDL- TiO_2 para a aplicação em fotocatalise visando o tratamento de poluentes orgânicos já foram relatados por Wang et al. (2019), na degradação de tolueno com uma eficiência de 92% e Song et al. (2020), na degradação de tetraciclina, com uma taxa de degradação de 72%.

Na remoção de corantes, Miranda et al. (2015), sintetizaram fotocatalisadores magnéticos de HT/ TiO_2 /Fe e HT/ TiO_2 /Fe modificado com dodecilsulfato de sódio (DS), para a avaliação da remoção de azul de metileno em solução aquosa. Foram obtidos resultados de até 96% de degradação do corante azul de metileno utilizando o compósito HT-DS/ TiO_2 /Fe em 120 min, com uma viável reaplicação do fotocatalisador por pelo menos quatro ciclos. Ma et al. (2017), avaliaram a decomposição fotocatalítica do Vermelho do Congo sob irradiação de luz visível usando hidróxidos duplos lamelares de MgZnCr-TiO_2 . Foram obtidos resultados de até 98% de degradação do corante em 40 min, onde o compósito desenvolvido se manteve estável por até cinco ciclos. Qiu et al. (2018) desenvolveram um material fotocatalisador de TiO_2 /Mg-Al HDL e avaliaram seu desempenho fotocatalítico na degradação de alaranjado de metila por espectrofotômetro UV-Vis. Os resultados indicaram que sob irradiação UV o compósito apresentou a maior eficiência de degradação, com uma remoção de até 90% em 60 min de reação.

O desenvolvimento de compósitos baseados em argilas e TiO_2 destacam-se entre as tendências recentes de processos fotocatalíticos devido ao papel desempenhado na melhoria do desempenho das partículas de TiO_2 na remoção de contaminantes. Embora a fase cristalina anatase do TiO_2 seja considerada como um fotocatalisador ideal, estudos indicam que esse material quando incorporado a compósitos argilosos obtêm resultados ainda mais satisfatórios, uma vez que apresentam uma melhoria na capacidade de adsorção e na estabilidade, que permite um tempo de contato suficiente entre os centros ativos do TiO_2 e os poluentes, além de melhorar a dispersão das partículas e evitar possíveis aglomerações. Além dos métodos de síntese dos compósitos e o uso de pré-tratamentos que também pode influenciar nas características físico-químicas que são esperadas para o fotocatalisador, destaca-se a importância de explorar sistemas que otimizem o processo de degradação visando a máxima remoção dos contaminantes para aumentar a possibilidade de aplicação desses materiais em sistemas de tratamento de efluentes orgânicos reais (DLAMINI, MAUBANE-NKADIMENG e MOMA, 2021).

4. CONCLUSÃO

O processo de tratamento de efluentes começa geralmente com um pré-tratamento, visando a redução dos sólidos em suspensão. Em seguida no tratamento primário são empregados processos de flotação e sedimentação para a remoção dos sólidos dissolvidos. No tratamento secundário ocorre a degradação biológica anaeróbica ou aeróbica, para oxidar a carga orgânica. Por fim, o tratamento terciário consiste nos processos avançados, muito empregados para resíduos recalcitrantes, que possuem

alta estabilidade ao meio e dessa forma apresentam grande resistência a diversas metodologias de tratamento.

Os POAs se tornam uma alternativa para o tratamento de diversos contaminantes orgânicos devido ao seu alto potencial redox. A fotocatalise heterogênea apresenta vantagens em relação as demais técnicas de tratamento de efluentes, como o uso de recursos sustentáveis, como a luz solar, altas taxas de reação e baixo consumo de energia, além da possibilidade de aplicação em condições mais brandas em relação às tecnologias convencionais. Geralmente neste processo é utilizado como semicondutor o TiO_2 , devido a sua excelente atividade fotocatalítica.

O emprego de suportes para o TiO_2 pode ser uma alternativa viável pois desta forma é possível melhorar a performance adsorptiva do semicondutor, fase essencial para a fotocatalise. Para a otimização dos resultados de degradação dos contaminantes também é necessário o uso de processos de síntese que atribuam aos compósitos às características e propriedades necessárias para a máxima remoção dos contaminantes e a possibilidade de aplicação em sistemas de tratamento de efluentes reais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, Syed Nabeel; HAIDER, Waseem. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018.

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>

AL-MAMUN, M. R. et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>

ALMOISHEER, Noha et al. Adsorption and anion exchange insight of indigo carmine onto CuAl-LDH/SWCNTs nanocomposite: kinetic, thermodynamic and isotherm analysis. **RSC advances**, v. 9, n. 1, p. 560-568, 2019.

<https://doi.org/10.1039/C8RA09562K>

ANTONOPOULOU, Maria et al. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of the total environment**, v. 765, p. 144163, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>

ARAÚJO, Bruna Aline et al. Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, p. e27210414253-e27210414253, 2021.

<http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i4.14253>

ARCANJO, Gemima Santos et al. Heterogeneous photocatalysis using TiO_2 modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of environmental management**, v. 211, p. 154-163, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.033>

ARIMI, Milton M. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.02.001>

BADVI, Khadije; JAVANBAKHT, Vahid. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124518, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124518>

BALLAV, Niladri et al. L-cysteine doped polypyrrole (PPy@ L-Cyst): a super adsorbent for the rapid removal of Hg²⁺ and efficient catalytic activity of the spent adsorbent for reuse. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 621-630, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.093>

BIAN, Xuanang et al. Layered double hydroxide-based photocatalytic materials toward renewable solar fuels production. **InfoMat**, v. 3, n. 7, p. 719-738, 2021.

<https://doi.org/10.1002/inf2.12192>

BOYJOO, Yash et al. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical engineering journal**, v. 310, p. 537-559, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>

CHAIRUNGSRI, Woottikrai et al. Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate. **Chemosphere**, v. 286, p. 131762, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131762>

CHEN, Hao et al. Coupling of self-supporting geopolymer membrane with intercepted Cr (III) for dye wastewater treatment by hybrid photocatalysis and membrane separation. **Applied Surface Science**, v. 515, p. 146024, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146024>

CHONG, Meng Nan et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

DAUD, Muhammad et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)–Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 110989, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110989>

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>

DI MAURO, Alessandro et al. Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2017.

<https://doi.org/10.1038/srep40895>

DIN, Muhammad Imran et al. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies-a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>

EFSA, European Food Safety Authority et al. Dyes in aquaculture and reference points for action. **EFSA Journal**, v. 15, n. 7, 2017.

<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4920>

EL-RAHIM, Wafaa M. et al. Biodegradation of azo dyes by bacterial or fungal consortium and identification of the biodegradation products. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 47, n. 3, p. 269-276, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.ejar.2021.06.002>

EL-SHEEKH, Mostafa M.; ABOU-EL-SOUOD, Ghada W.; EL ASRAG, Hayam A. Biodegradation of some dyes by the green Alga *Chlorella vulgaris* and the Cyanobacterium *Aphanocapsa elachista*. **Egyptian Journal of Botany**, v. 58, n. 3, p. 311-320, 2018.

<https://dx.doi.org/10.21608/ejbo.2018.2675.1145>

FATIMA, Rida et al. Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems. **Journal of cleaner production**, v. 231, p. 899-912, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.292>

GAO, Jian-yang et al. Synergistic coagulation of bauxite residue-based polyaluminum ferric chloride for dyeing wastewater treatment. **Journal of Central South University**, v. 26, n. 2, p. 449-457, 2019.

<https://doi.org/10.1007/s11771-019-4017-7>

GUO, Qing et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019.

<https://doi.org/10.1002/adma.201901997>

GÜRSSES, Ahmet et al. Classification of dye and pigments. In: **Dyes and pigments**. Springer, Cham, 2016. p. 31-45.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2

HOLKAR, Chandrakant R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>

HUANG, Zhujian et al. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246, p. 70-78, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.016>

IBRAHIM, Nur Syuhada et al. A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28553-28565, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.233>

IKRAM, M. et al. 2D chemically exfoliated hexagonal boron nitride (hBN) nanosheets doped with Ni: synthesis, properties and catalytic application for the treatment of industrial wastewater. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 9, p. 3525-3528, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01439-2>

ISAIFAN, Rima J. et al. Improved self-cleaning properties of an efficient and easy to scale up TiO₂ thin films prepared by adsorptive self-assembly. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2017.

<https://doi.org/10.1038/s41598-017-07826-0>

JAIN, Keerti et al. Nanotechnology in wastewater management: a new paradigm towards wastewater treatment. **Molecules**, v. 26, n. 6, p. 1797, 2021.

<https://doi.org/10.3390/molecules26061797>

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>

KAUSAR, Abida et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>

KUMAR, M. Suresh et al. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 250-256, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.004>

LI, Jiamin et al. Efficient decolorization and detoxification of azo dyes by a halotolerant yeast *Meyerozyma guilliermondii* A3 with relatively low external carbon source. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102810, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102810>

LIN, Yi Ping; MEHRVAR, Mehrab. Photocatalytic treatment of an actual confectionery wastewater using Ag/TiO₂/Fe₂O₃: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p. 409, 2018.

<https://doi.org/10.3390/catal8100409>

LONG, Zeqing et al. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of hazardous materials**, v. 395, p. 122599, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>

MA, Chi et al. Photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation using MgZnCr-TiO₂ layered double hydroxide. **Chemosphere**, v. 168, p. 80-90, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.063>

MA, Dengsheng et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>

MACHADO, João Pedro Elias; DE FREITAS, Rilton Alves; WYPYCH, Fernando. Layered clay minerals, synthetic layered double hydroxides and hydroxide salts applied as pickering emulsifiers. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 10-20, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.007>

MANAVI, Narges; KAZEMI, Amir Sadegh; BONAKDARPOUR, Babak. The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 375-384, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.155>

MIRANDA, Liany DL et al. Hydrotalcite-TiO₂ 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.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.051>

MISHRA, Amit; MEHTA, Akansha; BASU, Soumen. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 5, p. 6088-6107, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.029>

MOJSOV, Kiro D. et al. The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents. **Advanced technologies**, v. 5, n. 1, p. 81-86, 2016.

<https://doi.org/10.5937/savteh1601081M>

NATSIR, Muhammad et al. Effects of Ni-TiO₂ pillared Clay-Montmorillonite composites for photocatalytic enhancement against reactive orange under visible light. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 8, p. 3378-3388, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s10904-021-01980-9>

OPLATOWSKA-STACHOWIAK, Michalina; ELLIOTT, Christopher T. Food colors: Existing and emerging food safety concerns. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 57, n. 3, p. 524-548, 2017.

<https://doi.org/10.1080/10408398.2014.889652>

PAN, Duo et al. Research progress in the field of adsorption and catalytic degradation of sewage by hydrotalcite-derived materials. **The Chemical Record**, v. 20, n. 4, p. 355-369, 2020.

<https://doi.org/10.1002/tcr.201900046>

PAWAR, Milind; SENDOĞDULAR, Topcu S.; GOUMA, Perena. A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, 2018.

<https://doi.org/10.1155/2018/5953609>

QIU, Mande et al. Preparation and Properties of Supported Mg-Al Hydrotalcite Layered Composite Photocatalyst. **Chemistry Research Journal**, v. 3, n. 4, p. 116-122, 2018.

<http://chemrj.org/download/vol-3-iss-4-2018/chemrj-2018-03-04-116-122.pdf>

RAFIQ, Asma et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 97, p. 111-128, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>

RUEDA-MARQUEZ, Juan José et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>

SAEED, Muhammad et al. Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 293-311, 2022.
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-16389-7>

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>

SAMSAMI, Shakiba et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process safety and environmental protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>

SCARPELLINI, D. et al. Morphology of Zn/Al layered double hydroxide nanosheets grown onto aluminum thin films. **Microelectronic Engineering**, v. 126, p. 129-133, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.07.007>

SEFTEL, E. M. et al. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂/LDH clay nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 252, p. 120-127, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.030>

SEYEDI, Neda; SAIDI, Kazem; SHEIBANI, Hassan. Green synthesis of Pd nanoparticles supported on magnetic graphene oxide by *Origanum vulgare* leaf plant extract: catalytic activity in the reduction of organic dyes and Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 1, p. 277-288, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s10562-017-2220-4>

SGROI, Massimiliano; SNYDER, Shane A.; ROCCARO, Paolo. Comparison of AOPs at pilot scale: Energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere**, v. 273, p. 128527, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128527>

SHARMA, Jyotshana; SHARMA, Shubhangani; SONI, Vineet. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, p. 101802, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>

SHANKAR, Shiva Y. et al. Utilization of water treatment plant (WTP) sludge for pretreatment of dye wastewater using coagulation/flocculation. In: **Advances in Waste Management**. Springer, Singapore, 2019. p. 107-121.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-0215-2_8

SHEN, Zhen et al. Tuning the concentration of surface/bulk oxygen vacancies in CeO₂ nanorods to promote highly efficient photodegradation of organic dyes. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 8, p. 2524-2528, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.01.044>

SHINDHAL, Toral et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, v. 12, n. 1, p. 70-87, 2021.
<https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>

SONG, Zhenzhen et al. Reinforce of hydrotalcite-like loaded TiO₂ composite material prepared by Ti-bearing blast furnace slag for photo-degradation of tetracycline. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101399, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101399>

SRIDHARAN, Rajalakshmi et al. Integrated approach on azo dyes degradation using laccase enzyme and Cu nanoparticle. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 1-12, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s42452-021-04164-9>

SUH, Min-Jeong et al. Titanium dioxide-layered double hydroxide composite material for adsorption-photocatalysis of water pollutants. **Langmuir**, v. 35, n. 26, p. 8699-8708, 2019.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00539>

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the total environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>

TSENG, Yao-Hsuan et al. Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity. **Nanotechnology**, v. 17, n. 10, p. 2490, 2006.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/10/009>

WANG, Huifeng et al. Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 128116, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128116>

WANG, Huijie et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178-214, 2022.

[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)

WANG, Jiade et al. Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 230, p. 115851, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115851>

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>

WANG, Jianlong; ZHUAN, Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>

WANG, Luyao et al. Synthesis of Ag/AgCl-modified TiO₂/MgAl-layered double hydroxide nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 383, p. 111973, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111973>

XIAO, Wei et al. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124773, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>

XU, Yan et al. Mussel-inspired modification of PPS membrane to separate and remove the dyes from the wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 371-382, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.048>

YADAV, Anshul et al. Photocatalytic TiO₂ incorporated PVDF-co-HFP UV-cleaning mixed matrix membranes for effective removal of dyes from synthetic wastewater system via membrane distillation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105904, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105904>