

Degradação Fotocatalítica de Corante Alimentício Azorrubina e Monitoramento de Redução de Toxicidade

Danilo Rodrigues de Souza*, Jacques Antonio de Miranda, Karla Renata Ribeiro, Ana Maria Mapeli, David de Jesus Santos.

Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centro de Ciências Exatas e das Tecnologias, Rua Professor José Seabra de Lemos, 316, Bairro Recanto dos Pássaros, CEP: 47.808-021, Barreiras – BA, Brasil.

Article history: Received: 02 March 2015; revised: 18 November 2015; accepted: 09 December 2015. Available online: 09 February 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v1i1.717>

Abstract: In present work, samples of the food dyes organic synthetic ($C_{20}OH_{12}N_2Na_2O_7S_2$) was submitted to photodegradation with a support of the Fenton and photo-Fenton reactions and measure toxicity with a support of essays germination of the lettuce seeds (*Lactuca sativa*). The results showed that, using Fenton and photo-Fenton reactions and simples dyes with a concentration of the 2500 ppm, were achieved 100% discoloration in only 30 minutes. The photocatalytic of the uv-vis light, uv-vis and H_2O_2 , Fenton and photo-Fenton reactions, constant values presented apparent discolored of the, $k_{ap} = 0.02161 \text{ min}^{-1}$, $k_{ap} = 0.04939 \text{ min}^{-1}$, e $k_{ap} = 0.1244 \text{ min}^{-1}$, respectively. The reduction toxicity assays presented a significant reduction of toxicity after analyzing the samples collected in 120 minutes of the photolysis. The toxicity reduction achieved, compared to the control sample, was 17.43 % for the growth of the radicle and 32.35 % for the growth of the hypocotyl.

Keywords: azorubine; bioassays; photocatalysis; photo-Fenton; toxicity

1. INTRODUÇÃO

Os aditivos alimentares, ingredientes muito comuns em nossos alimentos, se distinguem em executar determinadas funções tecnológicas, incluindo as associadas à coloração, adoçamento e conservação. Há muitos séculos, o homem vem colorindo os alimentos para torná-los mais atrativos e saborosos. Com o tempo foram gradativamente trocadas por outras substâncias, algumas sintéticas [1].

As moléculas dos aditivos alimentares são constituídas por estruturas chamadas auxócromos, evidenciados por sítios ativos que têm como função fixar a cor no substrato. Essas moléculas apresentam um grupo cromóforo, responsável pela presença de cor e são caracterizadas por possuírem ligações duplas conjugadas: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ e $-N=N-$ [2].

Dentre os corantes sintéticos, os mais utilizados pela indústria têxtil e outros processos industriais, como na fabricação de medicamentos, cosméticos, papel e alimentos, estão os azos (compostos orgânicos sintéticos) em virtude da solubilidade, baixo custo, estabilidade e variedade de cores. Assim, torna-se

objeto de interesse de estudo [1, 3].

A utilização de corantes em alimentos desencadeia uma série de especulações sobre seus benefícios e malefícios à saúde humana. Somado a isto, diversos estudos vêm demonstrando a ocorrência de reações adversas associadas ao consumo de alimentos que apresentam esses aditivos incluindo desde simples urticárias, passando por asma e reações imunológicas, chegando até ao câncer em animais de laboratórios [4, 5].

Com a utilização cada vez maior desses aditivos, os países começaram a estabelecer legislações para controlar seu uso. Assim, comitês internacionais, como a Comissão do Codex Alimentarius, órgão da Food and Agriculture of the United Nations (FAO) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), têm sido criados com o intuito de, entre outros objetivos, estabelecer especificações e critérios para a utilização de aditivos alimentares, incluindo os corantes sintéticos [6].

Alguns países, como Estados Unidos, proibiram o uso de certos corantes como o Ponceau 4R, Amarantho, Azorrubina, entre outros, por serem

*Corresponding author. E-mail: danilo.souza@ufob.edu.br

substâncias consideradas carcinogênicas. Todavia, no Canadá, seu uso é liberado, visto que os testes não apresentaram problemas de carcinogenicidade [7].

Já no Brasil, conforme Resolução n° 387, de 05/8/1999, imposta pela ANVISA, permite-se o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios: Amarelo Tartrazina (CI 19140), Amarelo Crepúsculo (CI 15985), Amarantho (CI 16185), Ponceau 4R (CI 16255), Eritrosina (CI 45430), Vermelho 40 (CI 16035), Azul Indigotina (CI 73015), Azul Brillante FCF (CI 42090), Azul Patente V (CI 42051), Azorrubina (CI 14720) e Verde Rápido (CI 42053), isto ocorreu devido à necessidade de harmonização da

legislação entre os países membros do MERCOSUL para uso de corantes em alimentos [6, 8].

Diante disso, nos últimos anos, as indústrias de formulação de aditivos alimentícios estão crescendo e investindo em pesquisa e desenvolvimento. É esforço oriundo da cautela mundial, em relação aos corantes sintéticos, de não só remover os constituintes de efluentes como também de se obter a sua completa degradação [2].

Em meio aos corantes azos, o que menos apresenta estudos satisfatórios com relação a sua toxicidade é o azorrubina ($C_{20}OH_{12}N_2Na_2O_7S_2$) (Figura 1) [1].

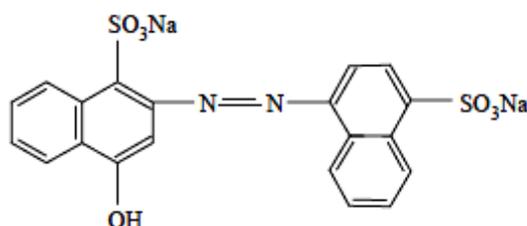


Figura 1. Estrutura molecular do corante azorrubina.

Recentemente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem surgido como uma efetiva alternativa para os métodos convencionais. POAs são caracterizados pela formação de radicais altamente reativos ($HO\bullet$), os quais são hábeis para degradar a maioria dos poluentes orgânicos recalcitrantes devido a sua alta capacidade oxidativa. Dentre os POAs, processos de foto-Fenton, podem atuar sob radiação UV – Vis e solar, possibilitando uma atuação mais ampla e econômica. Além disso, a adição de ferrioxalato oferece vantagens adicionais sobre os processos de foto-Fenton, dentre elas, o aumento da velocidade de regeneração de íons de ferro, a produção maior de radicais OH e o maior aproveitamento de luz solar, aumentando a eficiência do processo. Complexos de ferrioxalato reduzem a formação de complexos estáveis entre íons férricos e espécies orgânicas presentes em efluentes e inibem a formação de precipitados de ferro devido a elevação de pH, possibilitando promover uma fotólise em pHs mais próximos do neutro [9, 10]. Processos como esses, vem sendo utilizados para tratar efluentes que contenham corantes do tipo azo e outros [11], e também corantes alimentícios [12].

Os bioensaios realizados com sementes de

alface podem gerar informações acerca do possível efeito tóxico dos contaminantes nas comunidades vegetais. No caso da alface, ela é uma das espécies vegetais mais empregadas na avaliação da germinação, por ser facilmente obtida e por oferecer resultados rápidos e fáceis de avaliar [13-15].

O referido trabalho teve como objetivo avaliar potencial de fotodegradação das reações de Fenton e foto-Fenton sobre amostras de corante alimentício orgânico-sintético azorrubina ($C_{20}OH_{12}N_2Na_2O_7S_2$) e a redução de sua toxicidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da amostra

A matriz estudada foi o corante alimentício em pó, azorrubina (sal di-sódico 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftil)azo]-naftaleno-1-sulfonato) (figura 1) obtido em lojas comerciais localizadas na cidade de Barreiras – BA. Para os ensaios fotocatalíticos foram utilizadas soluções aquosas na concentração do corante comercial foi de 2500 ppm em um volume total de 4L.

Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura. Soluções de sulfato ferroso e sulfato férrico (VETEC), $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ (Fe^{2+}) e $6,72 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ (Fe^{3+}) respectivamente. Solução de H_2O_2 (50 % m/m) $0,5 \text{ mL}^{-1}$ e soluções estoque de NaOH e HCl (VETEC) para aferição de pH. Para determinação de peróxido de hidrogênio residual foi utilizada uma solução de metavanadato de amônio com concentração

de $0,06 \text{ molL}^{-1}$ e $0,36 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando reator em escala como mostra a Figura 2.

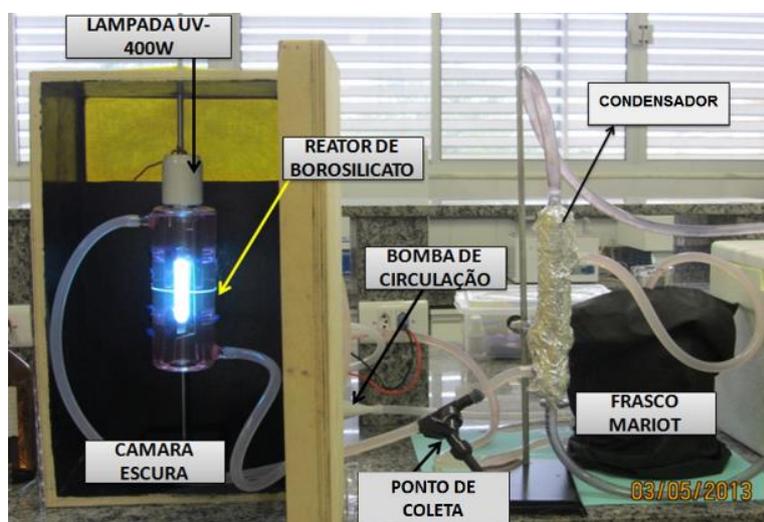


Figura 2. Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do corante azorrubina em escala de bancada.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com potência de 400 W. A distribuição espectral da lâmpada está na faixa de 295 a 815 nm [16]. O sistema fotocatalítico conta com reator anular feito de vidro borossilicato com área irradiada de $4,0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ e volume de 0,45 L. As paredes do reator atuam como filtro permitindo somente a passagem de fótons com comprimento de onda acima de 290 nm, dificultando a decomposição do peróxido de hidrogênio por fotólise direta. A irradiância média de luz UV- A fornecida pelo tipo de lâmpada utilizada foi estimada em 1100 W m^{-2} , com fluxo fotônico de $3,3 \times 10^{-6} \text{ Einstein S}^{-1}$ na faixa de 295 a 710 nm [17]. O fluxo de circulação das amostras foi de $2,37 \text{ L min}^{-1}$ e após a adição da solução de ferro, o pH foi ajustado entre $2,8 \pm 0,2$ com posterior adição de H_2O_2 . A temperatura da solução foi ajustada em $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Alíquotas de 25 mL de solução contendo material fotodegradado foram coletadas em intervalos de 15 minutos até alcançar 60 minutos e logo após, em intervalos de 30 minutos até alcançar 120 minutos.

Monitoramento de amostras fotodegradadas

O monitoramento da banda de absorção do corante foi realizado por meio do espectro de absorção na faixa compreendida entre 300 e 800 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (50 Probe/Carry). Em especial foi monitorado o comprimento de onda em 526 nm, para indicar a descoloração da amostra.

Ensaio de germinação e crescimento

As sementes de alface (*Lactuca sativa*) foram selecionadas e submetidas ao efeito do corante alimentício azorrubina. A verificação do potencial tóxico do corante, nas várias concentrações, foi realizada por avaliação de germinação e comprimento das radículas e hipocótilo de plântulas. Para o teste de germinação, 50 sementes foram semeadas em placas de Petri (9 cm de diâmetro) forradas com papel-filtro embebidos com 3 mL das seguintes amostras:

1. Controle, composto por água destilada;
2. Solução com mistura de íons Fe^{2+} (sulfato ferroso) e Fe^{3+} (sulfato férrico), $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($7,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e $6,72 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($7,5 \text{ mg.L}^{-1}$), respectivamente;

- Solução de peróxido de hidrogênio, 0,5 mL.L⁻¹ (foi preparada uma solução proporcional a quantidade utilizada no teste);
- Solução de ácido clorídrico, 0,1 mol.L⁻¹ (foi preparada uma solução proporcional a quantidade utilizada no teste, a partir da quantidade usada no ensaio fotocatalítico);
- Solução do corante alimentício comercial azorrubina, 2500 ppm;
- Alíquotas da solução tratadas contendo o corante azorrubina, coletadas nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min.

Em seguida, as placas foram acondicionadas em ambiente climatizado, 25 °C, com fotoperíodo constante. Diariamente, a germinação foi avaliada, considerando a protrusão mínima de radícula de 0,2

cm. Após três dias de germinação, mediu-se o comprimento de radícula e do hipocótilo de 10 plântulas. O experimento foi concluído 72 h após a semeadura [18].

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com cinco repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade, pelo programa ASSISTAT 7.7 [19].

3. RESULTADOS

A varredura do espectro de absorção na região do visível de solução aquosa contendo o corante azorrubina apresentou um comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}) próximo a 526 nm (Figura 3).

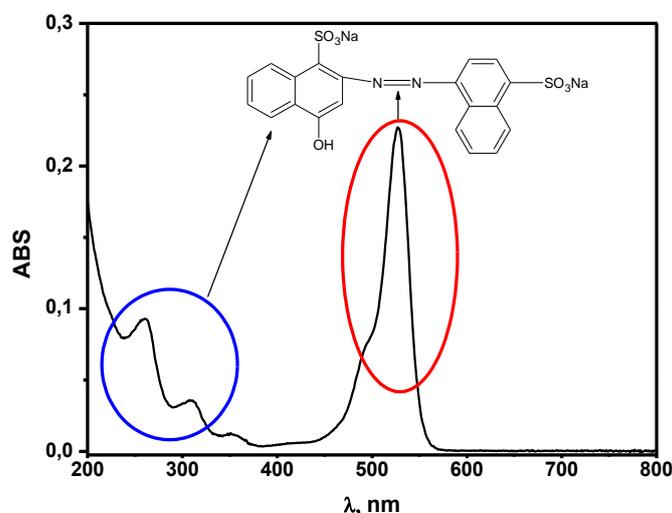


Figura 3. Espectro de absorção do corante Azorrubina, 1×10^{-4} molL⁻¹

O espectro observado indica a presença de ligação dupla do grupo azo que é responsável pela coloração do corante (Figura 3). A degradação do corante inicialmente apresentada pela descoloração evidencia a quebra desse tipo de ligação [20, 21].

Avaliação da fotodegradação da azorrubina Corante Alimentício Azorrubina por reações de foto-Fenton

Descoloração utilizando somente luz UV e luz UV com H₂O₂

A Figura 4 apresenta a influência da irradiação UV e sua combinação com peróxido de hidrogênio na

descoloração do corante azorrubina. Tomando por base as alíquotas coletadas e as medidas de absorbância realizadas no comprimento de onda máximo de 526 nm.

Os resultados da Figura 4(a) mostram que sob influência somente de luz UV (1) a descoloração alcançou 100 % aos 120 min. Comparando, sob influência da adição do peróxido de hidrogênio combinado com luz UV (2) a descoloração alcançou 100 % em 45 minutos. Já a figura 4(b) mostra que a cinética de degradação para sistema utilizando apenas luz UV (1) a constante de velocidade de descoloração alcançou o valor $k_{ap} = 0,02161 \text{ min}^{-1}$. Utilizando o sistema combinando luz UV e H₂O₂ (2) o resultado

obtido foi de $k_{ap} = 0,04939 \text{ min}^{-1}$. Um resultado 2,28 vezes maior. Os resultados indicam que a presença do

peróxido de hidrogênio influenciou a descoloração do corante.

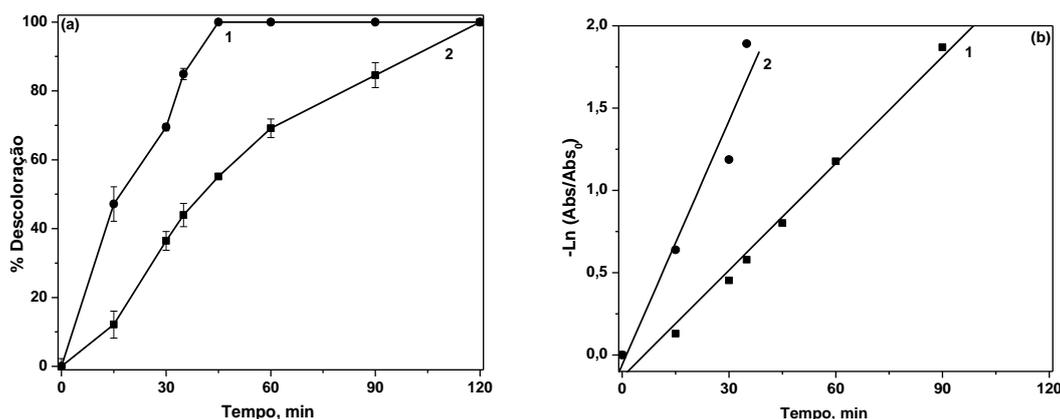


Figura 4. (a) Descoloração da solução de azorubina em comprimento de onda de 526 nm obtida após fotocatalise e (b) Cinética de descoloração da solução de azorubina. Sendo (1) utilizando apenas luz UV e (2) luz UV e H_2O_2

Descoloração utilizando reações de Fenton e foto-Fenton

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos com a descoloração do corante sobre a influência de reações de Fenton e foto-Fenton.

Os resultados obtidos mostram claramente a

influência positiva na descoloração do corante. A figura 5(a) mostra que a descoloração atingiu 100 % após 30 minutos de fotólise. Já a figura 5(b) apresentou sua cinética de descoloração com valor de constante aparente de velocidade de $0,1244 \text{ min}^{-1}$. O valor é 2,52 vezes maior do que os ensaios que utilizaram luz UV e H_2O_2 .

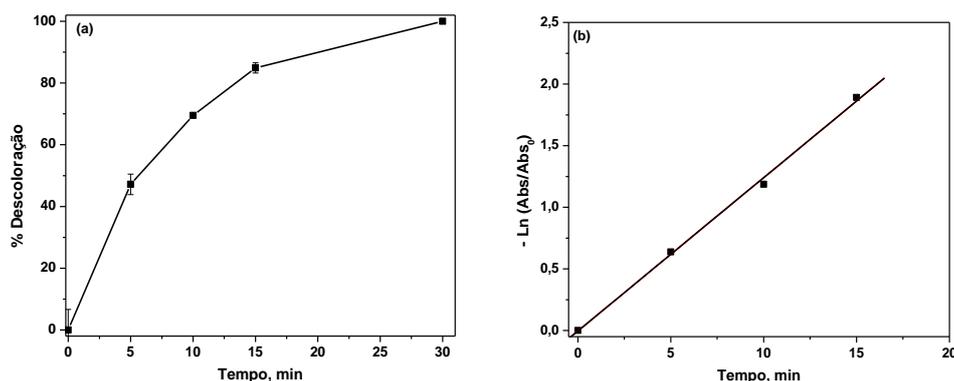


Figura 5. (a) Descoloração da solução de azorubina (b) Cinética de descoloração da solução de azorubina

As reações apresentadas a seguir podem colaborar com a justificativa do efeito positivo na descoloração do corante sob influência das reações de Fenton e foto-Fenton.



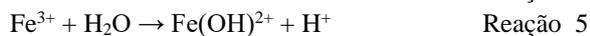
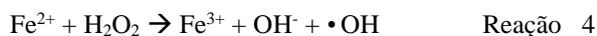
As reações 1 e 2 mostram que a presença de luz

UV promovem a degradação do corante formando subprodutos [22]. No entanto o corante terá sua degradação será acelerada na presença de radicais OH, com o auxílio da adição de H_2O_2 .



Além da reação 3, irão ocorrer as reações de Fenton e foto-Fenton (Reações 4 – 6). Um fator importante que promove a aplicabilidade dessa reação,

é que sua alta velocidade de formação de radicais OH ($70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) pode colaborar com a redução da recombinação de radicais OH [22]. Os radicais OH (Reação 7) em solução são grandes responsáveis pela degradação do corante, e no caso, caso das reações de Fenton e foto-Fenton, ficou mais acentuada [23].



A ligação azo, $-\text{N}=\text{N}-$, presente na molécula de interesse, figura 3, apresenta pares de elétron livres que ao se ligar ao grupo hidroxila, possibilita a quebra deste grupo presente na molécula de interesse e consequentemente reduz a cor da solução [23].

A eficácia do processo foto-Fenton depende de alguns fatores, tais como concentração de peróxido de hidrogênio, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e presença de luz

ultravioleta (UV) e visível. Todos esses componentes são importantes para a geração de radicais hidroxilas, principais responsáveis pelo processo de degradação [24].

Acompanhamento de redução de toxicidade utilizando ensaios de germinação de sementes e comprimento de radícula e hipocótilo de alface.

Quanto ao percentual de germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa*), não houve diferença significativa entre os tratamentos e o controle, já que todos promoveram 100% de germinação (Tabela 1). Pode-se inferir que o efeito está associado à presença de água, pois para iniciar o processo germinativo, é preciso que ocorra a absorção de água pelos tecidos, possibilitando a reativação do metabolismo, principalmente da respiração que irá produzir energia para as demais etapas de estabelecimento da plântula.

Tabela 1. Valores para os ensaios de germinação e comprimento da radícula e hipocótilo de plântulas de alface (*Lactuca sativa*), submetidas aos diferentes tratamentos do corante alimentício azorrubina.

Tratamento ¹	Germinação (%)	Comprimento da radícula (cm)	Comprimento do hipocótilo (cm)
Controle	100	1,89 a \pm 0,24	0,80 a \pm 0,15
2500 ppm	100	0,14 c \pm 0,02	0,20 c \pm 0,06
0 min	100	0,20 c \pm 0,05	0,22 c \pm 0,03
15 min	100	0,24 c \pm 0,06	0,25 c \pm 0,02
30 min	100	0,25 c \pm 0,05	0,25 c \pm 0,02
45 min	100	0,23 c \pm 0,03	0,24 c \pm 0,03
60 min	100	0,24c \pm 0,05	0,22 c \pm 0,02
90 min	100	0,24 c \pm 0,04	0,24 c \pm 0,03
120 min	100	0,33 c \pm 0,05	0,26 c \pm 0,02
Fe^{2+}	100	1,51 b \pm 0,03	0,70 b \pm 0,09
Fe^{3+}	100	1,66 a \pm 0,03	0,69 b \pm 0,11
H_2O_2	100	1,38 b \pm 0,03	0,89 a \pm 0,13
HCl	100	1,69 a \pm 0,06	0,81 a \pm 0,15

¹Controle: água destilada. Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. Média \pm erro.

O corante alimentício azorrubina mostrou ser um potente inibidor ao analisar o comprimento das radículas. Comparando com as amostras expostas ao controle, o corante com concentração de 2500 ppm inibiu o crescimento de 92,6% da radícula e 75,0% do hipocótilo.

Os reagentes utilizados para efetuar a fotocatalise, HCl, Sulfato de ferro II (Fe^{2+}), Sulfato de ferro III (Fe^{3+}) e peróxido de hidrogênio, não apresentaram níveis de toxicidade relevantes. As plântulas submetidas a estes tratamentos apresentaram comprimento radicular, em média, de 1,66 cm e 1,69 cm, comparando com o controle, 1,89 cm. Isto comprova que os reagentes utilizados não

influenciaram a toxicidade do corante.

As amostras coletadas no período de 0 min - 120 min, pode-se perceber uma redução de toxicidade ao longo do processo do fotocatalítico, já que as amostras de sementes apresentaram maior crescimento ao longo desse período.

Utilizando a alíquota de 120 min, como maior referência, comparada com a amostra de 2500 ppm, pode-se estimar que a radícula, partiu de 0,14 cm (2500 ppm) para 0,33 cm (120 ppm), crescimento de 0,19 cm. No caso do hipocótilo, partiu de 0,20 cm (2500 ppm) para 0,26 cm (120 ppm), crescimento de 0,26 cm.

Comparando-se a amostra controle, uma

amostra com 100 % de redução de toxicidade, a redução de toxicidade para o crescimento de radícula foi de 17,43 % e a redução de toxicidade para o crescimento de hipocótilo foi de 32,35 %.

Os resultados demonstram que os resíduos gerados tiveram seus efeitos fitotóxicos reduzidos após a realização de fotodegradação do corante azorrubina.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com a fotodegradação de amostra de corante azorrubina, sob influência das reações de Fenton e foto-Fenton comprovaram a sua eficácia para a descoloração. Este fato evidenciou a degradação do corante e a cinética de descoloração evidenciou a eficácia do método em comparação com os ensaios iniciais de fotodegradação (UV – Vis e UV-Vis com H₂O₂).

Os ensaios de toxicidade com auxílios de sementes de alface comprovaram que os resíduos coletados após os ensaios de fotodegradação, tiveram seus níveis fitotóxicos reduzidos sensivelmente.

Concordamos que a redução não foi tão significativa. No entanto, cabe salientar a importância de prosseguir com trabalhos futuros, onde podemos avaliar todo um processo de fotodegradação com o auxílio de métodos de otimização em química, outros catalisadores e talvez até análise de resíduos utilizando CG-MS.

5. AGRADECIMENTOS

Programa Permanecer/UFBA/UFOB (Bolsa de Iniciação científica e infraestrutura), ao CNPq, FAPESB e CT-INFRA.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Prado, M. A.; Godoy, H. T. *Rev. Alim. Nut.* **2003**, *14*, 237.
- [2] Yamjalaa, K.; Nainara, M. S.; Ramisetib, N. R. *Food Chem.* **2016**, *192*, 813. [[CrossRef](#)]
- [3] Sorouraddina, M.-H.; Saadatia, M.; Mirabia, F. *J. Food Drug Anal.* **2015**, *23*, 447. [[CrossRef](#)]
- [4] Bento, W. D. S.; Lima, B. P.; Palm, A. P. S. *Food Chem.* **2015**, *183*, 154. [[CrossRef](#)]
- [5] Li, X. Q.; Zhang, Q. H.; Ma, K.; Li, H. M.; Guo, Z. *Food Chem.* **2015**, *182*, 316. [[CrossRef](#)]
- [6] Brasil, F. I. *Rev. Food Ingr.* **2013**, *24*, 29.
- [7] Neoh, C. H.; Lam, C. Y.; Lim, C. K.; Yahya, A.; Bay, H. H.; Ibrahim, Z.; Noor, Z. Z. *Env. Sci. Poll. Res.* **2015**, *22*, 11669. [[CrossRef](#)]

- [8] ANVISA. *D.O.U.* **1999**, *Resolução n. 387*,(1), 1.
- [9] Doumic, L. I.; Soares, P. A.; Ayude, M. A.; Cassanello, M.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. *Chem. Eng. J.* **2015**, *277*, 86. [[CrossRef](#)]
- [10] Ercan, O.; Deniz, S.; Yetimoglu, E. K.; Aydin, A. *Clean-Soil Air Wat.* **2015**, *43*, 1031. [[CrossRef](#)]
- [11] Benzaquen, T. B.; Isla, M. A.; Alfano, O. M. *J. Chem.Tec. Biot.* **2015**, *90*, 459. [[CrossRef](#)]
- [12] Oliveira, D. F. M.; Batista, P. S.; Muller Jr., P. S.; Velani, V.; França, M. D.; Souza, D. R.;Machado, A. E. H. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 563. [[CrossRef](#)]
- [13] Aranganathan, V.; Kanimozhi, A. M.; Palvannan, T. *Des. and Wat.Treat.* **2015**, *54*, 2840. [[CrossRef](#)]
- [14] Bianchi, J. I.; Stockert, J. C.; Buzz, L. I.; Blazquez-Castro, A.; Simonetta, S. H. *Plos One* **2015**, *10*, 1. [[CrossRef](#)]
- [15] Babu, S. S.; Mohandass, C.; Vijayaraj, A. S.; Dhale, M. A. *Ecot. and Env. Saf.* **2015**, *114*, 52. [[CrossRef](#)]
- [16] Souza, D. R.; Trovó, A. G.; Antonioisi Filho, N. R.; Silva, M. A. A.; Machado, A. E. H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 1451. [[CrossRef](#)]
- [17] Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M.; Ferreira, L. F.; Albuquerque, Y. D. T.; Ruggiero, R.; Sattler, C.; Oliveira, L. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2003**, *155*, 231. [[CrossRef](#)]
- [18] BRASIL. Ministério da Agricultura, P.e.A. *MAPA.* **2009**, *1*,(1), 147.
- [19] Neto, J. V. D.; dos Santos, A. C.; Guarnieri, A.; Souza, D. J. D. T.; Daronch, D. J.; Dotto, M. A.; Araujo, A. D. *Cienc. Agr.* **2014**, *35*, 193.
- [20] Almeida, L. C.; Silva, B. F.; Zanoni, M. V. B. *Chemos.* **2015**, *136*, 63. [[CrossRef](#)]
- [21] Wang, Y. G.; Wang, Y. H.; Tao, T.; Qian, H. F.; Huang, W. *J. Mol. Str.* **2015**, *1095*, 42. [[CrossRef](#)]
- [22] Prato-Garcia, D.; Buitron, G. *J. Haz. Mat.* **2012**, *217*, 293. [[CrossRef](#)]
- [23] Xavier, S.; Gandhimathi, R.; Nidheesh, P. V.; Ramesh, S. T. *Desal. Wat. Treat.* **2015**, *53*, 109. [[CrossRef](#)]
- [24] Punzi, M.; Anbalagan, A.; Borner, R. A.; Svensson, B. M.; Jonstrup, M.; Mattiasson, B. *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 290. [[CrossRef](#)]