

^a Universidade Federal da Integração Latino-americana, Instituto Latinoamericano de Ciências da Vida e Natureza, Laboratório de Estudos Interdisciplinares do Meio Ambiente e Alimentos, Campus PTI, Av. Tancredo Neves 6731, CEP 85867-970, Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

^b Fundação Parque Tecnológico de Itaipu, Laboratório de Baterias, Av. Tancredo Neves 6731, CEP 85867-970, Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

*E-mail: <u>aline.toci@unila.edu.br</u> Recebido em: 15 de Janeiro de 2021

Aceito em: 10 de Dezembro de 2021

Publicado online: 15 de Fevereiro de 2022

Estudo de Degradação de Corantes Alimentícios Artificiais via Oxigênio Singlete (¹O₂) Utilizando Simulador Espectral com Lâmpada LED RGB

Degradation Study of Artificial Food Dyes by Singlet Oxygen (${}^{1}O_{2}$) using a Spectral Simulator with an RGB LED Lamp

Aldo Sindulfo Barboza Valdez,^a¹ María Guadalupe Del Puerto Vera,^a Rodrigo Venske Palmer,^b Marcela Boroski,^a Aline Theodoro Toci^a.*¹

Dyes are highly resistant to degradative processes. When discharged into urban effluents, they absorb part of the visible electromagnetic spectrum of sunlight, causing damage to aquatic biodiversity and the environment in general. In the literature, some traditional methods of treating industrial effluents are found, based on precipitation, coagulation and adsorption techniques. Another degrading route is photochemical techniques. The present study intends to verify the viability of photochemical degradation by singlet oxygen ($^{1}O_{2}$) for artificial food dyes allowed in Brazil by the National Health Surveillance Agency (ANVISA). Nine artificial colors were studied: twilight yellow, amaranth, azorubin, patent blue v, erythrosine, ponceau 4r, tartrazine, fast green and red 40. In addition to building a low-cost solar spectral simulator with RGB LED that enables studies within the laboratory. The results demonstrated the efficiency of the simulator and the considerable degradation for most of the studied dyes, mainly red 40 (34%), twilight yellow (21.1%) and ponceau 4r (19.9%).

Keywords: Food dyes; effluents treatment; singlet oxygen; spectral simulator.

1. Introdução

Os corantes alimentícios artificiais são compostos químicos obtidos a partir de síntese orgânica. São considerados como aditivos químicos devido ao fato de não aportarem nutrientes a dieta.¹ Sua introdução nos alimentos se fundamenta na maior aceitabilidade do consumidor, o qual relaciona a aparência com a qualidade do produto.² No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) limita o uso de onze corantes alimentícios artificiais.³ Estes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química em azoicos, trifenilmetanos, xantenos e indigoides.²

Os corantes azoicos apresentam na sua estrutura o grupo azo (R–N=N–R) e pelo menos um grupo sulfonato (SO₃⁻) para aumentar a solubilidade em água.⁴ Estes corantes são os mais utilizados na indústria de alimentos e farmacêutica.⁵ Os seis corantes que integram este grupo são o amaranto, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, tartrazina e amarelo crepúsculo. A Figura 1 apresenta as estruturas químicas dos corantes alimentícios utilizados no Brasil.

Os corantes azul brilhante, azul patente v e verde rápido, pertencentes ao grupo trifenilmetanos, possuem estrutura básica de três radicais arila, ligados a um átomo de carbono central (Figura 1). Apresentam, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água. O corante eritrosina representa o único corante xanteno permitido no Brasil. Na estrutura existem átomos de iodo ligados a anéis de benzeno fundidos com um heterocíclico central (Figura 1). O corante indigotina é o único permitido do grupo indigóides. Este grupo apresenta uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes.⁵

1.1. Problemas ambientais e métodos de tratamentos de efluentes com corantes

Os corantes têm a capacidade de absorver parte do espectro eletromagnético visível da luz solar. Ao serem despejados em efluentes urbanos, mesmo em baixa concentração, podem criar uma barreira que impede a entrada de luz na água. Como consequência, ocorre a diminuição de energia para a fotossíntese de plantas aquáticas. Isto contribui com o aumento da demanda





Figura 1. Corantes alimentícios artificiais permitidos pela ANVISA

biológica de oxigênio (DBO) e diminuição da taxa de oxigênio dissolvido em água,⁶ aumentando a ocorrência de processos fermentativos com liberação de substâncias de odor desagradável como sulfetos e mercaptanas. Além disso, algumas bactérias ajudam a degradar o corante, porém podem produzir compostos carcinogênicos.⁷ Esses, ao atingirem a água e o solo, representam um grande problema para as culturas agrícolas e águas para consumo humano.

Os métodos de tratamento de efluentes provenientes das indústrias alimentícias são feitos geralmente por técnicas convencionais de precipitação, coagulação e adsorção em sílica gel e carbono ativado, além de processos biológicos. Estas técnicas demonstram pouca efetividade para o tratamento de efluentes contendo corantes alimentícios.⁸ Devido à ineficiência, estudos alternativos visam encontrar uma metodologia viável. O destaque atual são os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais se baseiam na de poder promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente.⁹ O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Os sistemas típicos de POA's encontrados na literatura são de irradiação ultravioleta com ozônio, peroxido de hidrogênio, óxido de titânio e sistema foto-fenton. Todavia, nada ou quase nada foi publicado com relação a espécies eletrônicas do oxigênio como é o caso do oxigênio singlete.⁹

geração de espécies de alto poder oxidante e capacidade

1.2. Oxigênio singlete (¹O₂)

O ${}^{1}O_{2}$ corresponde a uma espécie eletronicamente excitada do oxigênio molecular (O₂). Na molécula O₂ os elétrons se encontram no estado fundamental, o estado

Tabela 1. Estados eletrônicos do O₂

Estado	Orbitais π	Energia (kcal mol ⁻¹)	Tempo de vida (s)
$^{3}\Sigma_{g}$		0	0
$^{1}\Delta_{\mathrm{g}}$		23	10-6
$^{1}\Sigma_{g}^{+}$		38	10-11

triplete (${}^{3}\Sigma_{g}$). Os elétrons estão desemparelhados, cada um ocupando orbitais degenerados antiligantes de forma paralela (Tabela 1). Esta característica conferiria ao oxigênio uma alta reatividade, entretanto sua redução direta por dois elétrons com spins antiparalelos é proibida pela regra de conservação de spin, tornando-o relativamente inerte.¹⁰

No estado excitado o oxigênio pode apresentar-se em duas formas o ${}^{1}\Delta g$ (delta 1) e o ${}^{1}\Sigma g^{+}$ (sigma 1). Tendo energias de 23 e 38 kcal mol⁻¹ acima do estado fundamental, respectivamente. A espécie ${}^{1}\Sigma g^{+}$ possui um tempo de vida curto (Figura 2), portanto decai rapidamente para o estado ${}^{1}\Delta g$, que possui um maior tempo de vida. Considerando estas características, o oxigênio singlete que é apresentado neste estudo é o ${}^{1}\Delta g$, que será denotado por ${}^{1}O_{2}$.

1.3. Geração de ¹O₂ por fotosensibilização

Existem várias formas de gerar ¹O₂, como a oxidação e desproporcionamento do ânion superóxido ou do peróxido de hidrogênio e a fotossensibilização. Neste estudo é apresentada a técnica de fotossensibilização. O processo ocorre quando estão presentes oxigênio luz e sensibilizador. O sensibilizador é um composto químico com capacidade de absorver um fóton de luz e elevar-se para o seu estado Singlete (¹sens^{*}) e Triplete (³sens^{*}). Uma vez no estado excitado, o sensibilizador decai para o seu estado fundamental (sens), neste percurso ocorre a transferência de energia para o oxigênio no estado fundamental $({}^{3}O_{2})$, ocorrendo a formação do ${}^{1}O_{2}$.¹⁰ Como pode ser visto na Tabela 1, o ${}^{1}O_{2}$ no estado ${}^{1}\Delta g$ possui dois elétrons emparelhados, o que facilita reações orgânicas de ataque nucleofílico, tornando esta espécie 2500 vezes mais reativa que o estado fundamental. Consequente, após sua

formação, ocorre o ataque ao substrato (S) e a formação de subprodutos (SO₂).¹⁰ Outros mecanismos podem ocorrer durante a liberação da energia como o fenômeno de fosforescência ou a reação direta do ³sens^{*} com o substrato ou outros sensibilizadores (Figura 2).

Com tais considerações, este estudo objetivou investigar o processo de degradação fotoquímica de nove corantes alimentícios artificiais (amarelo crepúsculo, amaranto, azorrubina, azul patente v, eritrosina, ponceau 4r, tartrazina, verde rápido e vermelho 40) permitidos no Brasil pela ANVISA³ empregando a utilização de ${}^{1}O_{2}$ gerado a partir de sensibilizador fotoquimicamente. O estudo propoe também a construção de um simulador espectral solar com LED RGB, de baixo custo, que viabilize os estudos para laboratório, onde parâmetros tais como intensidade da luz, temperatura do ambiente e distância da amostra com a fonte de luz podem ser melhor controlados.

2. Metodologia

2.1. Construção do simulador espectral a LED

O simulador espectral solar (Figura 3) foi montado com materiais de baixo custo. A fonte de luz consistiu em diodo emissor de luz (light-emitting diode – LED) com canais vermelhos, verde e azul (Red-Green-Blue - RGB) de 50 W (marca Diamante, Brasil). O emissor foi acoplado na parte superior de uma caixa de madeira de 100 cm de altura e 40 cm de comprimento e de largura, através de um recorte de madeira de 0,4 m², sendo a vedação realizada com madeira. O interior da caixa foi pintado com tinta preta opaca, a fim de evitar a reflexão de luz.



Figura 2. Esquematização dos mecanismos de fotosensibilização. Fonte: Marques, 2017¹⁰



Figura 3. Esquema do simulador espectral

2.2. Testes de variabilidade do simulador

É sabido que os LEDs podem ser utilizados como fonte de luz para diversos instrumentos para detecção ótica devido ao baixo consumo de energia, longo tempo de trabalho, baixo custo, emissão estável e disponibilidade de diversos tamanhos e formatos.¹¹⁻¹⁶ Por outro lado, uma aplicação menos difundida, é a utilização dos LEDs como detectores de fótons (fotodiodos) de baixo custo.¹⁷⁻²⁰ A responsividade espectral de um LED depende majoritariamente do comprimento de onda, dentre outras variáveis, e são necessários estudos para correlacionar a densidade de fótons com o sinal elétrico obtido. Portanto, utilizar um LED para medições de intensidade luminosa absoluta deve ser criterioso.

Neste estudo, o interesse foi manter a intensidade luminosa dos LEDs constante, para isto a potência foi mantida constante (50 W). Porém a altura da amostra poderia levar a uma variação da densidade de fótons sobre a amostra, a qual varia com o quadrado da distância a partir de uma fonte de luz pontual,²⁰ podendo levar a condições experimentais distintas em cada experimento. Para eliminar esta variável, foi utilizado um segundo LED de 3 W como detector da intensidade luminosa sobre a base onde se encontrava o portaamostras. O LED detector foi posicionado no mesmo local e a altura da base da amostra foi ajustada a partir do valor de tensão obtido por um multímetro, enquanto a fonte de luz estava ligada (LED RGB). O valor obtido pelo multímetro foi mantido constante em todos os experimentos. Foi medida a intensidade do sol ao meio dia, a qual foi utilizada como padrão, ainda que a banda espectral do sol seja diferente da do LED RGB emissor de luz, conforme já discutido. As medidas de intensidades do LED configuradas nas cores vermelho e verde também foram medidas. Para a verificação das variáveis posicionamento da amostra, temperatura, concentração e tempo de irradiação foi utilizado o corante Vermelho 40. Para verificar o posicionamento da amostra em relação ao LED, foram irradiadas três soluções, no centro e nos extremos da caixa. Para avaliar a concentração, foram comparadas as irradiações de soluções com concentração de 5 e 0,5 mg L-1. Para avaliar a temperatura, a irradiação foi realizada a 25 °C e com aquecimento de 30 °C. Por último, foi avaliado o tempo de irradiação necessário à equivalência solar de irradiação. Os experimentos foram realizados em triplicata e os dados foram analisados com o teste *t* de Student.

2.3. Amostras

Foram adquiridas em lojas de confeitaria amostras em pó dos corantes amarelo crepúsculo, amaranto, azorrubina, azul patente v, eritrosina, indigotina, ponceau 4r, tartrazina, verde rápido e vermelho 40. Para o estudo foram preparadas 50 mL de soluções aquosas de cada corante (10 mg L⁻¹) e sensibilizador (10 mg L⁻¹). Para a irradiação, 50 mL de corante foram misturados com 50 mL de seu respectivo sensibilizador, tendo como critério a diferença considerável de comprimento de onda máximo de absorbância (λ) entre corante e sensibilizador. O azul de metileno $(\lambda m \dot{a} x = 665 \text{ nm})$ foi utilizado como sensibilizador dos corantes azoicos e eritrosina (λ entre 426 e 523 nm). Para os corantes trifenilmetanos e indigotina (λ entre 625 a 635 nm) foi utilizado o sensibilizador rosa bengala ($\lambda máx = 539 \text{ nm}$). Estes sensibilizadores possuem alto rendimento em geração de ¹O₂.¹⁰

2.4. Irradiação das amostras

As soluções foram mantidas sob agitação magnética e irradiação por um período total de 24 horas, sendo este período dividido em três dias de 8 horas. A agitação foi mantida com formação de um vórtex, para assegurar o fluxo de O_2 na solução. A configuração de luz do LED dependeu do sensibilizador utilizado, sendo luz vermelha para o azul de metileno e luz verde para o rosa bengala, correspondendo às absorções máximas. Inicialmente foi coletada uma alíquota de 3 mL que representa o tempo zero e, a cada duas horas, outras alíquotas de 3 mL foram sendo coletadas. As alíquotas coletadas foram mantidas em freezer até a análise.

2.5. Análise espectrométrica por UV-Vis

As alíquotas foram analisadas no espectrofotômetro UV-Visível modelo Evolution 201 (marca Thermo Fisher Scientific, USA) com duplo canal. Foi realizada a varredura de absorbância na faixa de comprimento de onda de 350 até 750 nm, com cubetas de vidro de 10 mm de caminho óptico. A partir dos dados obtidos foram construídos os gráficos de varredura e posteriormente os gráficos de degradação. Desta forma foi feito o estudo dos gráficos a fim de determinar uma estimativa do tempo de degradação de cada corante.

3. Resultados e Discussão

3.1. Testes de variabilidade do simulador

A tensão do LED de 3W (detector), medida para a luz solar de meio dia, foi de 4,30 V. O valor de tensão medido

no simulador espectral, a 12 cm de distância do LED, foi de 4,25 V, sendo considerada ideal para simulação solar. Houve também a preocupação com a variação da tensão do LED durante os experimentos. Desta forma, durante 9 horas de irradiação foram medidas a tensão do LED, sendo que não foi observada nenhuma variação neste período.

Para os testes foi escolhido o corante vermelho 40, por apresentar maior degradação por ${}^{1}O_{2}$ em irradiação solar. A Figura 4 apresenta a degradação do vermelho 40 por ${}^{1}O_{2}$ com irradiação solar e artificial. Estes gráficos demonstram que as velocidades de degradação entre ambos métodos de irradiação são bastante diferentes. Na irradiação solar a degradação atingiu 74% após 9 horas de irradiação, por outro lado na irradiação artificial apenas 12%.

Algumas hipóteses foram levantadas para estes resultados. A primeira delas é o efeito da temperatura, pois na irradiação solar temos todo o espectro de irradiação, inclusive no infravermelho que pode aumentar ou influenciar o processo degradativo. O segundo efeito foi à concentração das amostras, a qual aparentemente estava baixa para a potência do LED levando a longos períodos para realizar a degradação majoritária do corante.²¹ O posicionamento da solução com a luz também foi estudado e por último verificou-se o tempo de irradiação artificial. Para comparar os resultados foi aplicado o teste T de Student com intervalo de confiança de 95%. Estes resultados são apresentados na Tabela 2. Observou-se que no efeito da concentração, de acordo com critérios convencionais, essa diferença é considerada não significante estatisticamente, as soluções com 0,5 e 5 mg L⁻¹ apresentaram valores de degradação aproximados, 12 e 10% respectivamente. Desta forma optou-se por manter a concentração de 5 ppm para o estudo da degradação destes corantes. O teste de posicionamento demonstrou que a irradiação das amostras depende do posicionamento, o teste T apresentou a significância estatística. O melhor ponto de localização para a maior degradação da amostra foi o centro (embaixo do LED), atingindo 12% de degradação em comparação com 9,5% nos lados esquerdo e direito do simulador.

A temperatura não foi uma variável significativa nas primeiras duas horas, porém estudos confirmam que o aumento da temperatura influencia na degradação com a irradiação prolongada.²¹ Com o aumento de temperatura ocorreu uma leve evaporação da solução, invalidando o estudo, pois com a evaporação afetou a concentração real da amostra. Desta forma a irradiação foi mantida a temperatura ambiente (25°C). Por último, como as variáveis não explicaram a grande diferença de degradação do corante vermelho 40 entre a irradiação solar (74%) e com o LED (12%) optou-se por aumentar o período de irradiação para 24 horas, tempo em que se obteve mais de 30% de degradação. Foi concluído que o sistema de irradiação favorece a degradação com maior velocidade, provavelmente devido



Figura 4. Degradação do vermelho 40 (10 mg L-1) em 9 horas de irradiação

Tabela 2. Resultados dos testes de variáveis. Os experimentos foram realizados em triplicata para avaliar a variância por teste t de Student (T teórico = 0,137 para n=3)

Teste	Condição	Tempo de irradiação (horas)	Degradação total (%)	Valor de p	Significância da Variável
Concentração	0,5 mg L-1	9,0	12		Não
	5,0 mg L-1	9,0	10	0,1056	
Posicionamento	Centro	9,0	12		Sim
	Esquerda	9,0	9,5	0,0032	
	Direita	9,0	9,2		
Temperatura	30 °C	2,01	9,2		Não
	25 °C	2,0	9,0	0,0513	
Período de irradiação	Curto	9,0	12		Sim
	Longo	24	32	0,0011	

¹ tempo até que a elevação da temperatura não causou evaporação da solução.

a maior quantidade de fótons de interesse catalíticos em relação ao LED. A partir destas observações, os corantes foram irradiados a 12 cm de distância do LED, no centro, a temperatura ambiente, concentração de 5 mg L^{-1} e pelo período de 24 horas, sendo considerada a condição ótima para a degradação.

3.2. Degradação dos corantes

A Figura 5 apresenta os percentuais de degradação dos corantes estudados durante 24 horas expostos ao simulador a LED. Os corantes com maior percentual de degradação foram vermelho 40 (34%), amarelo crepúsculo (21%), ponceau 4R (19,9%) e amaranto (13,6%). Por outro lado, os corantes com menor percentual de degradação foram o azul patente v (4,4%) e o corante verde rápido (8,2%). Os corantes eritrosina, azorrubina e tartrazina apresentaram aproximadamente 10% de degradação. O corante indigotina foi também testado porém, devido a sua baixa solubilidade em água e a precipitação durante o experimento, foi excluído dos experimentos.

Tais diferenças podem ser explicadas pela estrutura química específica de cada corante. Os corantes azoicos demonstram ser mais reativos em comparação a outros grupos. Isto provavelmente se deve à presença da ligação azoica, que possui elevada densidade eletrônica, sendo assim facilmente atacado por espécies eletrolíticas como o oxigênio singlete.²²

A cinética de degradação (Figura 6) demonstra que o processo de degradação possui comportamento linear, o que revela ser de ordem 1.²³ O corante vermelho 40 e o amarelo crepúsculo foram os corantes com maior degradação no estudo.

Mediante a relação linear de degradação com o tempo, utilizando as equações da reta, foram estimados os tempos em que cada corante levaria para sua degradação completa no simulador. As extrapolações estão apresentadas na Tabela 3.

O tempo de irradiação por ${}^{1}O_{2}$ com o LED de 50 W se mostra relativamente eficiente, a técnica demostra degradar os corantes, porém de forma mais lenta que o sol. Todavia, a irradiação com o simulador mostrou-se ser viável e de baixo custo. Para aumentar a eficiência da técnica podem ser acoplados outros efeitos como aumento da potência do LED de modo a diminuir a energia de ativação do composto.

Tabela 3. Estimativa da degradação completa dos corantes no simulador.

Corante	Tempo (horas)	Corante	Tempo (horas)
Vermelho 40	70	Tartrazina	222
Eritrosina	236	Amaranto	176
Ponceau 4r	120	Azul patente v	545
Amarelo crepúsculo	114	Verde rápido	293
Azorrubina	230		

4. Conclusão

O estudo demonstrou a viabilidade de degradação dos corantes artificiais utilizando-se sensibilizados para a geração de ${}^{1}O_{2}$, tanto pela luz solar como por simulador a LED RGB. Com o simulador espectral o percentual de degradação foi mais lento, sendo que todas as cinéticas de degradação apresentaram ordem 1. Deste modo, o LED RPG pode ser utilizado como fonte alternativa de energia para a geração do ${}^{1}O_{2}$ como fonte alternativa à luz natural e a baixo custo.

Os corantes do grupo azo atingiram os maiores percentuais de degradação em relação aos demais corantes, sendo os corantes vermelho 40, amarelo crepúsculo e o ponceau 4R, os que demonstraram maiores percentuais de degradação pelo método. Estes resultados são muito promissores, não só pelo fato destes serem os corantes artificiais mais utilizados pelas indústrias de alimentos e farmacêuticas, mas também como um novo método de degradação fotoquímica que merece ser explorado.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio dos Programas Institucionais de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC 2016/2017 e 2017/2018 IC e IC/Af – e Editais PRPPG/110/2018 e PRPPG/80/2019 da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA). Agradecemos também o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



Figura 5. Percentual de degradação dos corantes alimentícios artificiais por ¹O₂ gerado a partir do simulador espectral a LED por 24 horas



Figura 6. Gráficos de degradação dos corantes estudados

Referências Bibliográficas

- 1. Potera, C.; Diet and Nutrition: The Artificial Food Dye Blues. *Environmental Health Perspectives* **2010**, *118*, 428. [Crossref]
- Toci, A.T.; Zanoni, M.V.B.; Hiamanka, H.; *Em Corantes:* caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento, 1a. ed., Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.
- [Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Referência bibliográfica de documentos eletrônicos. Disponível em: <<u>http://</u> www.anvisa.gov.br> Acesso em maio de 2020.
- Takashima, K.; Takata, N. H.; Nakamura, W. M.; Separação e identificação de corantes sintéticos para fins alimentícios solúveis em água. *Semina* 1988, 9, 171. [Crossref]
- Chaves, K. O.; Monteiro, C. R. L.; Muniz, C. R.; Gomes, R. B.; Buarque, H. L. d. B.; Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus niger. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 2008, *13*, 351. [Crossref]
- Bezerra, A. C. D. M.; Barbalho, G. H. de N.; Teixeira, J.; Pestana, P. M.; Roseno, K. T. de C.; Fotólise do corante azul de metileno em reatores batelada: Influência da área exposta à radiação artificial UV. Anais do 7º Encontro Nacional de Pós-Graduação, São Paulo, Brasil, 2018.
- Margulis, S.; *Meio Ambiente: aspectos técnicos e econômicos*, 1^a Ed., Brasília: PNDU/IPEA, 1990.
- Shaul, G. M.; Holdsworth, T. J.; Dempsey, C. R.; Dostal, K. A.; Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 1991, 22, 107. [Crossref]
- Fioreze, M.; Dos Santos, E. P., Schmachtenberg, N.; Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* 2014, 18, 79. [Crossref]
- Marques, E. F.; *Tese de doutorado*, Universidade de São Paulo, 2017 [Link]
- Lechuga, L. M.; Biosensors and Modern Biospecific Analytical Techniques: Chapter 5 Optical biosensors. *Comprehensive Analytical Chemistry* 2005, 44, 209. [Crossref]

- Ghosh, A. K.; Bedi, N. S.; Prashanta, K. P.; Package design for low-cost optical liquid-level sensors. *Optical Engineering* 2000, 39, 1405. [Crossref]
- 13. Primak, I.; Sotskaya, L.; Reconstruction of parameters of an adlayer on the surface of a channel optical waveguide. *Optical and Quantum Electronics* **2003**, *35*, 275. [Crossref]
- 14. Okura, I.; Overview of optical sensors using porphyrins. *Journal* of Porphyrins and Phthalocyanines **2002**, 6, 268. [Crossref]
- Canada, T. A.; Allain, L. R.; Beach, D. B.; Xue, Z.; High-Acidity Determination in Salt-Containing Acids by Optical Sensors. The Scope of a Dual-Transducer Approach and the Hammett Acidity Function. *Analytical Chemistry* 2002, 74, 2535. [crossref]
- Freiner, D.; Kunz, R. E.; Citterio, D.; Spichiger, U. E.; Gale, M. T.; Integrated optical sensors based on refractometry of ionselective membranes. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1995, 29, 277. [Crossref]
- Lau, K. T.; Baldwin, S.; Shepherd, R. L.; Dietz, P. H.; Yerzunis, W. S.; Diamond, D.; Novel fused LEDs devices as optical sensors for colorimetric analysis. *Talanta* 2004, *63*, 167. [Crossref]
- O' Toole, M.; Lau, K. T.; Diamond, D.; Photometric detection in flow analysis systems using integrated PEDDs. *Talanta* 2005, 66, 1340. [Crossref]
- Lau, K. T.; Baldwin, S.; O' Toole, M.; Shepherd, R.; Yerazunis, W.J.; Izuo, S.; Ueyama, S.; Diamond, D.; A low-cost optical sensing device based on paired emitter-detector light emitting diodes. *Analytica Chimica Acta* 2006, 557, 111. [Crossref]
- Vieira, L. P.; Lara, L. O.; Amaral, D. F.; Demonstração da lei do inverso do quadrado com auxílio de um tablete/smartphone. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 2014, *36*, 3505. [Crossref]
- Toralles, R. P.; Vendruscolo, J. L.; Vendruscolo, C. T.; Del Pino, A. B.; Antunes, P. L.; Determinação das constantes cinéticas de degradação do ácido ascórbico em purê de pêssego: efeito da temperatura e concentração. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 2008, 28, 18. [Crossref]
- 22. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, 8a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005.
- 23. Atkins, P; Jones, L.; *Princípios de Química*, 1a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2001.