



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



DESENVOLVIMENTO DE PROTOCOLO DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE DNS

Erisson Paulo Borges Lopes

**Uberlândia – MG
2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



DESENVOLVIMENTO DE PROTOCOLO DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE DNS

Erisson Paulo Borges Lopes

**Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão do curso de Engenharia Química.**

**Uberlândia – MG
2018**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE ERISSON PAULO BORGES LOPES,
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 29 DE
NOVEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Fabiana Regina Xavier Batista
Orientadora – FEQUI/UFU

Profa. Dra. Patrícia Angélica Vieira
FEQUI/UFU

Doutoranda: Camila Silveira Lamanes dos Santos
PPGEQ/UFU

RESUMO

O ácido 3,5-dinitrosalicílico, conhecido também como DNS ($C_7H_4N_2O_7$), é um composto aromático utilizado na quantificação de carboidratos e ensaios enzimáticos. O DNS é utilizado nas atividades dos laboratórios didáticos da Faculdade de Engenharia Química para a avaliação da cinética enzimática da hidrólise da sacarose catalisada pela invertase, além da determinação de açúcares redutores totais. Considerando a toxicidade e o grande volume gerado de resíduo, a necessidade de tratamento se fez urgente. Neste sentido, o presente trabalho propôs apresentar um protocolo de tratamento de resíduos de DNS. Mesmo diante de diversas técnicas convencionais de tratamento, a aplicação das mesmas pode se tornar um desafio haja vista a recalcitrância dessa molécula. Por isso, a utilização do Processo Oxidativo Avançado (POA) do tipo UV/H₂O₂ se tornou uma alternativa para tratamento. Neste contexto, experimentos foram realizados a fim de avaliar: i) a influência somente da luz ultravioleta na degradação do DNS e ii) a influência da combinação UV/H₂O₂ para a degradação do DNS. Nas duas avaliações observou-se a diminuição na largura da banda de espectros de absorção da molécula de DNS quando se analisou a faixa correspondente ao resíduo ($\lambda = 395$ nm), o que representou um indício de degradação. Constatou-se, que somente o uso da luz ultravioleta não resultou na degradação completa do resíduo no tempo estabelecido experimentalmente. Já na combinação irradiação e oxidante (H₂O₂) verificou-se o desaparecimento por completo do resíduo de DNS. No entanto, a formação de intermediários ativos foi identificada durante a análise espectrofotométrica, fato a ser considerado em trabalhos futuros.

Palavras – Chave: *DNS, POA, Peróxido de Hidrogênio, Luz Ultravioleta*

ABSTRACT

The 3,5-Dinitrosalicylic acid, also known as DNS ($C_7H_4N_2O_7$) is an aromatic compound used in carbohydrate quantifications and enzymatic assays. DNS is frequently used in the laboratories of the Faculty of Chemical Engineering to perform a kinetic evaluation of the hydrolysis of sucrose catalyzed by invertase and also to determinate total reducing sugars. Considering the toxicity and the residue volume that is formed, there is an urging necessity to treat such volume. Being so, this work proposes a protocol for the treatment of these DNS residues. Even though there are already plenty of other conventional techniques for this sort of treatment, they may not be applied to the degradation of the DNS because of the recalcitrance of this particular molecule. In virtue of this, the use of Advanced Oxidation Processes (AOPs) of the type UV/H₂O₂ became necessary. In this context, multiple experiments were carried out in order to evaluate: i) the influence of ultraviolet light on the degradation of the DNS; ii) the influence of combining UV/H₂O₂ on DNS degradation. In both evaluations there was a diminution on the bandwidth of absorption spectra corresponding to the DNS molecule when the range corresponding to the residue ($\lambda = 345$ nm). This was analyzed representing, therefore, an indication of degradation. It was found that only the using only ultraviolet light, didn't result on complete degradation of the residue in the time established experimentally. However, when allying irradiation and oxidant (H₂O₂), the complete disappearance of the DNS residue was verified. Nonetheless, the formation of active intermediates revealed itself to be present throughout the spectrophotometric analysis, a fact to be studied in future works.

Key-words: *DNS, AOP, Hydrogen Peroxide, Ultraviolet Light*

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho aos meus pais,
Rosa e Edson, a toda minha
família e amigos que sempre me
apoiam durante todo o curso.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar forças e me ajudar durante toda essa trajetória de quase 5 anos.

Agradeço a todos da minha família que sempre acreditaram em mim. Sempre estavam presentes incentivando e apoiando todos meus passos e decisões.

Agradeço aos meus amigos que fiz durante o curso. Foi com eles que enfrentei essa caminhada, passei horas conversando, divertindo e estudando.

Agradeço aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UFU em especial à minha professora orientadora Fabiana Regina Xavier Batista pela atenção, paciência e orientação.

Agradeço também todos aqueles que contribuíram para esse trabalho: Vicelma Luiz Cardoso por ceder o reator fotoquímico; Mestranda Tamires de Almeida Pires e técnicas de laboratório por auxiliar nos experimentos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo.....	2
1.2	Objetivos Específicos	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	DNS e Suas Aplicações	3
2.2	Gestão Ambiental de Resíduos Líquidos e a Legislação Vigente	4
2.3	Tratamentos Utilizados Para Eliminação de Poluentes	6
2.4	Processos Oxidativos Avançados	7
2.5	Processo de Fotólise Direta	10
2.6	Processo UV/H ₂ O ₂	11
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1	Resíduo de DNS.....	14
3.2	Peróxido de Hidrogênio.....	14
3.3	Conjunto Experimental.....	14
3.4	Ensaio de Degradação	16
3.5	Análises Calorimétricas	17
3.5.1	Curva De Calibração	18
3.5.2	Análise Das Amostras	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1	Curva de calibração DNS.....	19
4.2	Avaliação do Efeito da UV na Degradação do DNS	20
5	CONCLUSÃO	23
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
	APÊNDICE	28

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento técnico-científico registrado ao final do século XX contribuiu para evolução das indústrias de diversos segmentos da economia. Neste período do tempo a humanidade intensificou a exploração do meio ambiente a fim de atender a demanda de matéria-prima dos setores científicos e industriais. Entretanto, essa evolução implica na utilização de diversas substâncias químicas e consequentemente altas quantidades de resíduos são gerados e dispostos de forma inadequada no solo, na atmosfera ou mesmo nos corpos hídricos (BOTTON, 2011).

A disposição indevida desses efluentes sem o tratamento adequado está associada a inúmeros problemas naturais tais como: o acúmulo de poluentes tóxicos por parte dos animais e plantas; o aumento de nutrientes como nitrogênio e fósforo que causam a proliferação de algas que por sua vez diminui a atividade fotossintética e os níveis de oxigênio (eutrofização); etc. Todos esses problemas geram efeitos adversos que afetam tanto as atividades socioeconômicas como também a saúde humana (PENATTI, 2011). Por isso, existe a necessidade dos responsáveis investirem em estudos e soluções para tratamento dos diferentes efluentes.

Atualmente, os tratamentos por rotas biológicas são amplamente utilizados, tendo em vista que são processos com uma sólida base de dados na literatura, com baixo custo de implantação e operação, além de conseguir tratar grandes quantidades de efluentes com alta eficiência. Porém, existem compostos que são altamente recalcitrantes, tóxicos e de difícil assimilação pelos microrganismos existentes, por exemplo, fenóis, nitrofenóis, nitroaromáticos, derivados de petróleo, pesticidas, etc (KOSITZI et al., 2004).

Neste contexto, observa-se uma busca incessante por novas tecnologias e alternativas para degradação dessas moléculas refratárias. Dentre essas alternativas, encontra-se os processos oxidativos avançados (POAs), principalmente o processo UV/H₂O₂, que consiste na geração do radical hidroxil ($\bullet$ OH) através da fotólise do peróxido de hidrogênio (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Trata-se de um radical não seletivo e altamente oxidante capaz de mineralizar diversos compostos de difícil degradação.

O armazenamento, gerenciamento e tratamento de resíduos não biodegradáveis é um grande problema enfrentado não só pelas indústrias, como também pelos diversos laboratórios de ensino e pesquisa. Dentre esses resíduos estão os contaminados com ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS - C₇H₄N₂O₇) representado pela Figura 1. O DNS é um composto bastante utilizado em ensaios enzimáticos ou na quantificação de açúcares redutores.

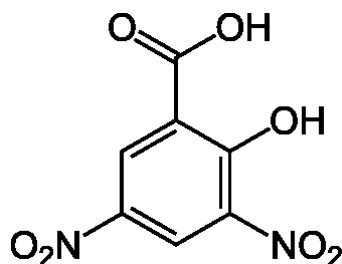


Figura 1- Molécula do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS)

Entretanto, os experimentos feitos para determinação de açúcar geram uma grande quantidade de DNS com elevada carga orgânica. Diante disso, torna-se importante a destinação correta desse resíduo gerado diariamente em diversos laboratórios.

1.1 Objetivo

Este trabalho propôs estudar e aplicar o processo UV/H₂O₂ visando implantar um protocolo de tratamento de resíduos de DNS gerados no âmbito da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

1.2 Objetivos Específicos

O estudo apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Propor tratamento para resíduos de DNS após revisão bibliográfica;
- Tratar o efluente gerado avaliando apenas o efeito do UV (fotólise direta);
- Tratar o efluente gerado avaliando o efeito da combinação UV e peróxido de hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DNS e Suas Aplicações

Diversos são os processos de fermentação alcoólica que exigem a quantificação de açúcares redutores como a glicose e frutose. Esse procedimento é necessário para que se possa estimar o percentual teórico de etanol a ser obtido, assim como acompanhar o consumo desses açúcares ao longo da produção (SANTOS et. al., 2017).

Um método bastante utilizado nos laboratórios a fim de quantificar esses açúcares é aquele que utiliza o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) como agente oxidante. Inicialmente essa abordagem foi utilizada por Sumner (1921) para estimar açúcares em urinas de diabéticos. Posteriormente, Sumner (1934) fez o uso do mesmo reagente para determinar a atividade da sacarase. Essa abordagem, considera que na presença de glicose e frutose o DNS é reduzido a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico (Figura 2), sendo possível estabelecer a quantidade de açúcares redutores presentes, através de uma análise espectrofotométrica, visto que o composto proveniente da redução absorve luz no comprimento de onda de 540 nm (GONÇALVES et. al., 2010).

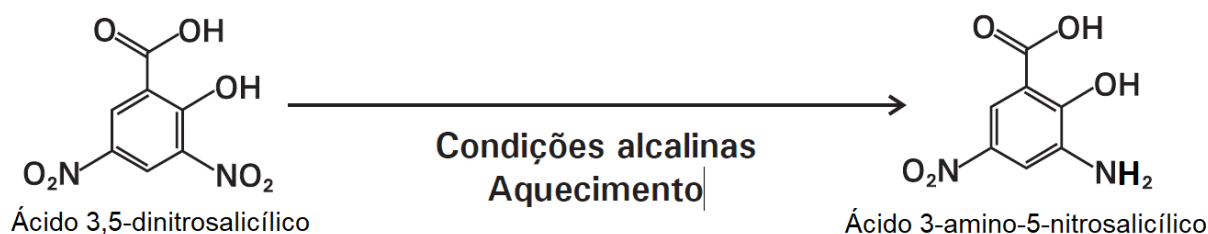


Figura 2 - Redução do DNS na presença de glicose e frutose.

O DNS possui uma toxicidade aguda, capaz de provocar irritações e complicações em caso de inalação ou contato com a pele e olhos. A dose dessa substância ministrada oralmente capaz de causar a morte de 50% de ratas de determinado grupo ao longo de 14 dias (DLS 50) é de 860 mg/kg (SIGMA-ALDRICH, 2016).

Espécies nitroaromáticas como o DNS, apresentam elevada resistência a degradação via biológica ou mesmo a outras formas de oxidação. Essa recalcitrância se deve a presença do grupo nitro (NO₂) altamente requerente de elétrons e que por isso é capaz de propiciar a

formação de carbocátion tornando a molécula suscetível ao efeito de ressonância conferindo ao anel uma certa estabilidade. (MORRISON e BOYD, 1996)

2.2 Gestão Ambiental de Resíduos Líquidos e a Legislação Vigente

Os resíduos gerados nos diversos laboratórios de ensino e pesquisa passaram a ser uma preocupação recorrente nas universidades brasileiras nas últimas décadas. Mesmo com a crescente preocupação, diversos resíduos ainda são gerados e descartados sem o devido tratamento. Segundo Jardim (1998), isso ocorre devido à falta de um órgão fiscalizador além da falta de conscientização e treinamento humano a respeito da gestão de resíduos.

Considerando essa situação, torna-se explícito a importância da universidade como responsável por gerir a grande quantidade volumétrica de resíduos que é produzida diariamente. Essa quantidade chega a representar cerca de 1% de resíduos perigosos de um país desenvolvido (TAVARES, 2004).

Por sua vez, as indústrias são as maiores responsáveis pela geração de resíduos perigosos e por isso é maior alvo de fiscalização que os laboratórios. Mesmo diante de maior fiscalização e imposição de multas, a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE, 2016) afirma que apenas 25 % do total de 33 milhões de toneladas de resíduos industriais gerados no país recebem tratamento. Os resíduos industriais são formados em sua maioria devido a dois fatores destacados por TAVARES (2004): (a) o acúmulo e disposição de matérias primas e insumos; e (b) ineficiência dos processos de conversão.

Assim, antes de estabelecer uma rota de tratamento para qualquer resíduo, é necessário difundir a ideia de gestão desde a geração até a destinação final, seja nos corpos receptores ou mesmo incineração. Para isso, Jardim (1998) destacou as seguintes prioridades e linhas de atuação:

- a) *Prevenir a geração*: Conscientizar as unidades geradoras e seus usuários, modificar processos e substituir matérias-primas;
- b) *Minimizar a geração*: Promovendo a otimização de processos e operação;
- c) *Reaproveitar*: Por meio da reciclagem (matérias-primas), recuperando (substâncias) e reutilizando (materiais e produtos);
- d) *Tratar*: estabelecer rotas de tratamento seja por métodos convencionais ou alternativos via química, física e biológica;
- e) *Dispor*: Destinação em aterros, minas, armazéns ou incineração.

Nota-se que existe uma escala de prioridades em que prevenir é mais prioritário que tratar e dispor. Logo, uma gestão de efluentes bem estabelecida viabilizará o tratamento e posteriormente o lançamento na rede coletora de esgotos sanitários por exemplo.

No que tange a gestão de resíduos, Santos et al. (2017) aborda uma alternativa para minimizar a geração de resíduos de DNS em ensaios para dosagem de açúcares, diante da grande quantidade de reagente que é utilizado. Nesse estudo, o método de Sumner (1934) utilizando tubos de ensaios, foi substituído pelo método de análise em microplacas de 96 poços onde a reação foi processada. Portanto, a aplicação desse estudo permite diminuir o tempo de análise, a quantidade de reagente utilizado e consequentemente facilita o tratamento do resíduo.

A principal regra de gerenciamento de resíduos está inserida no Plano Nacional do Meio Ambiente por intervenção da Lei 6938, de 31 de agosto de 1981 (MMA). Nela se estabelece a responsabilidade objetiva, em direito, é aquilo que dispensa a prova de culpa no caso de um possível dano ao ambiente, ou seja, para que um potencial poluidor (responsável) seja penalizado, basta que se prove um nexo de causa e efeito entre a atividade desenvolvida por uma organização e um dano ambiental. Resumindo, caso um resíduo, mesmo dentro dos limites de concentração exigidos pela legislação, cause um dano ambiental, o responsável está sujeito a pagamento de indenizações.

Em razão disso, antes de lançar qualquer efluente em corpos receptores, é necessário o cumprimento de diversas condições e padrões estabelecidos através da resolução Nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011). O Art. 16. resguarda as seguintes exigências cabíveis:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura;
- c) matérias sedimentáveis: até 1mL/L em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas:
 - 1. óleos minerais: até 20 mg/L;
 - 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

- f) demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

2.3 Tratamentos Utilizados Para Eliminação de Poluentes

Os efluentes gerados sejam eles doméstico, industrial ou laboratorial, possuem diferentes características que devem ser consideradas durante o processo de escolha do tratamento. Esta preocupação ocorre, pois, o lançamento incorreto desses resíduos acaba por poluir as fontes receptoras com elevada carga orgânica. Nesse sentido, diversas formas de tratamento foram desenvolvidas ao longo do tempo, desde a remoção mais grosseira de sólidos (tratamento preliminar) até processos que conseguem remover moléculas através de rotas físico-químicas e biológicas (MELO et. al., 2008).

Segundo Freire et al. (2000), a caracterização do efluente é muito importante para etapa de escolha do tratamento tendo em vista a complexidade e diversidade de compostos que podem ser encontrados. A Figura 3 traz um mapa com os diferentes métodos para tratamento de efluentes.

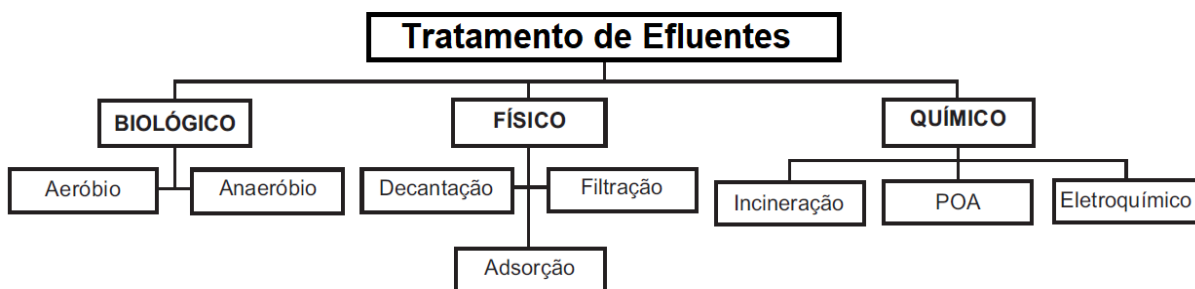


Figura 3 - Diagrama dos métodos para tratamento de efluentes (FREIRE et al., 2000 - Adaptação)

Os processos físicos (decantação, filtração, adsorção, flotação) são amplamente utilizados nas etapas de tratamento primário ou mesmo para tratamentos finais. Trata-se de métodos eficientes na purificação de efluentes, mas que não são capazes de degradar ou mineralizar compostos recalcitrantes, uma vez que essas substâncias são apenas transferidas para uma nova fase (JÚNIOR, 2017).

Os processos biológicos utilizam microrganismos para transformar matéria orgânica em CO_2 e H_2O ou mesmo compostos fonte de energia limpa como o gás metano e gás hidrogênio (MMA, 2010). Dependendo da natureza do microrganismo os processos podem ser classificados segundo Freire et al. (2000) em:

Tratamento Aeróbio: Utilizam-se de bactérias e fungos que requerem oxigênio para transformar o substrato em CO_2 e H_2O em biorreatores como lodos ativados, lagoas aeradas e filtros biológicos.

Tratamento Anaeróbio: Utilizam-se de microrganismos que necessitam de fontes de enxofre, carbono e nitrogênio sem a presença de oxigênio. Os produtos formados são fontes de energia como metano e hidrogênio ou mesmo ácidos orgânicos, álcoois entre outros. Os biorreatores mais utilizados são digestores de lodo, lagoas anaeróbias e reatores de fluxo ascendente (UASB).

Por essas características os tratamentos biológicos são frequentemente utilizados para tratar grandes quantidades de volume com alta taxa de remoção de matéria orgânica. No entanto, existem determinadas classes de substâncias tóxicas e resistentes que não são assimiladas por parte dos microrganismos existentes (MELO, 2008).

Incluso nos processos químicos, a precipitação e a incineração são dois métodos para tratamento de resíduos bastante controversos. Assim como os processos físicos, a precipitação apenas transforma a fase do poluente, desta forma não existe a degradação do mesmo. Já a incineração é um procedimento em que o resíduo é exposto a altas temperatura promovendo a diminuição do volume original, contudo esse procedimento pode levar à formação de dioxinas, furanos, derivados de mercúrio, cádmio, chumbo, gases do efeito estufa e causadores de chuvas ácidas e particulados em suspensão (ASSUNÇÃO E PESQUEIRO, 1999).

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Dentre as novas alternativas para tratamento de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tornaram-se promissores, devido sua capacidade de destruir o poluente sem a necessidade de transferi-lo para outra fase como ocorre em alguns tratamentos convencionais (TAMBANI, 2011).

Esses processos ocorrem através da formação de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$), por meio da fissão homolítica de compostos oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3). Por ser altamente oxidante, o radical hidroxila promove a transformação de poluentes orgânicos em espécies como dióxido de carbono, água ou mesmo substâncias menos

tóxicas e facilmente degradáveis (LIMA, 2010). O potencial de oxidação do radical hidroxila corresponde a 2,80V, só não é maior que o do flúor, que é 3,06V. A Tabela 1 a seguir traz o potencial eletroquímico de algumas espécies.

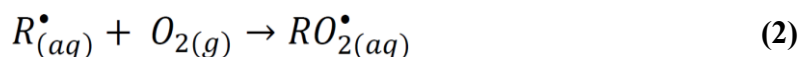
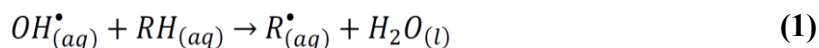
Os poluentes orgânicos (RH e RX) podem ser oxidados na presença do radical hidroxila através de três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica (NOGUEIRA et al., 2007).

Tabela 1 - Potencial eletroquímico de algumas espécies

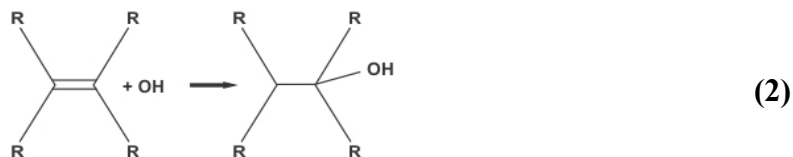
Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,06
Radical Hidroxil, •OH	2,80
Oxigênio Atômico, O(¹ D)	2,42
Ozônio, O ₃	2,08
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dioxido de cloro	1,27
Oxigênio Molecular, O ₂	1,23

Fonte: TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003

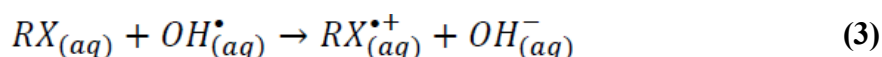
Abstração de átomo de hidrogênio: Os radicais hidroxila formados oxidam o composto orgânico por meio da abstração de hidrogênio gerando radicais orgânicos (Equação 1) que sofrem adição de oxigênio molecular (Equação 2) formando radicais peróxido, intermediários que iniciam reações em cadeia levando à mineralização. Ex. Hidrocarbonetos saturados.



Adição eletrofílica: Radical hidroxila é adicionado a compostos orgânicos insaturados ou aromáticos resultando na formação de radicais orgânicos (Equação 3).



Transferência eletrônica: Ocorrem quando a abstração de hidrogênio e adição eletrofílicas não são desfavorecidas (Equação 4). Ex. compostos halogenados.



Os radicais hidroxila são produzidos através de processos divididos em: processos homogêneos - aqueles em que o catalisador e o substrato formam uma única fase; ou processos heterogêneos – geralmente utilizam-se de catalisadores sólidos que estão em fase diferente do substrato (POYATOS et al., 2010). Esses processos podem ocorrer mediante ação UV. A Tabela 2 apresenta os principais sistemas POAs.

Tabela 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	O ₃ /Catalisador
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /•OH	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺			

Fonte: Adaptação – (HUANG et al.,1993).

A Tabela 3 apresenta algumas vantagens e desvantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados (HUANG et al.,1993; FREIRE et al., 2000; DOMÈNECH et al., 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos POAs

Vantagens	Desvantagens
• Mineralização do poluente e não somente transferem-no de fase; • Transformam uma variedade de compostos refratários e produtos biodegradáveis; • Processo com elevada cinética de reação; • Não necessitam de pós tratamento ou disposição final; • Mineralização completa caso oxidante seja usado em quantidade suficiente; • Usado para reduzir concentração de compostos formados em etapas de pre-tratamento	• Nem todos processos estão disponíveis em escalas apropriadas; • Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia; • Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos; • Dificuldade de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes

Diante disso, é fundamental entender a geração desses radicais assim como a quantidade de oxidante necessário para os processos, além de conhecer o mecanismo químico por trás da degradação de diversos poluentes orgânicos, a fim de evitar formação de subprodutos mais tóxicos e/ou poluentes.

2.5 Processo de Fotólise Direta

A fotólise direta é um processo em que o poluente é degradado diretamente pela ação única da radiação ultravioleta, ou seja, por meio de reações foto-oxidativas. Nesse tipo de reação a luz promove a excitação de elétrons do poluente orgânico por meio da absorção de fótons, formando espécies foto-excitadas ou mesmo radicais livres. Logo depois iniciam-se reações em cadeia na presença de oxigênio molecular, induzindo a formação de produtos finais ou intermediários (LEGRINI et al, 1993). O processo descrito pode ser representado pelas Equações 5 e 6.



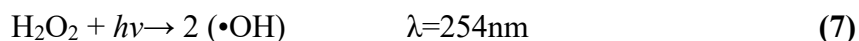
No entanto, verifica-se que a fotólise direta tem uma eficiência muito baixa em comparação com os processos envolvendo geração de radicais hidroxilas, uma vez que ela depende da capacidade do poluente orgânico absorver radiação. Por esse motivo que esse procedimento é usado apenas para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos oxidativos seja ele homogêneo ou heterogêneo (FRANÇA, 2011).

Desta forma, na maioria dos casos em que a luz ultravioleta atua em conjunto com um reagente oxidante seja ele H_2O_2 , O_3 ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ obtém-se uma melhor eficiência no processo de oxidação (LIMA, 2010).

2.6 Processo UV/ H_2O_2

Segundo França (2011), a combinação entre radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio é um dos processos oxidativos mais rápidos e eficientes para tratamento de efluentes, isso ocorre devido formação de um intermediário altamente oxidante ($\bullet\text{OH}$) apto a degradar diferentes contaminantes.

Considerando esse princípio, o radical hidroxila é formado via quebra hemolítica do peróxido de hidrogênio na presença de luz ultravioleta. Para promover a fotólise são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão que emitem comprimentos de onda de 254nm. A Equação 7 descreve o mecanismo mais reportado pela literatura (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



A geração desses radicais é de suma importância, visto que a eficiência do POA está ligada diretamente a eficiência de produção da hidroxila. Nesta linha, Tambani (2011) destaca que a velocidade de oxidação do poluente é limitada pela cinética de formação do radical hidroxila.

Considerando um tratamento fotoquímico utilizando peróxido de hidrogênio, deve-se atentar à algumas características desse composto no que tange sua ativação através dos raios ultravioleta:

- Por ser incolor, o peróxido de hidrogênio não absorve luz visível;
- Absorve pouca radiação ultravioleta com comprimento de onda acima de 280 nm;

- O peróxido de hidrogênio na presença de luz ultravioleta pode sofrer reações diferentes da apresentada na Equação 7.

A absorção máxima de UV pelo H_2O_2 ocorre a 200 nm ($190 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), entretanto a maior parte das lâmpadas de mercúrio tem comprimento de ondas em torno de 254nm. Neste valor, o peróxido de hidrogênio tem uma absortividade molar muito baixa ($20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). A Figura 4 mostra a variação da absortividade molar (coeficiente de extinção) em função do comprimento de onda em que o peróxido de hidrogênio é exposto, seja na fase gasosa ou aquosa (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

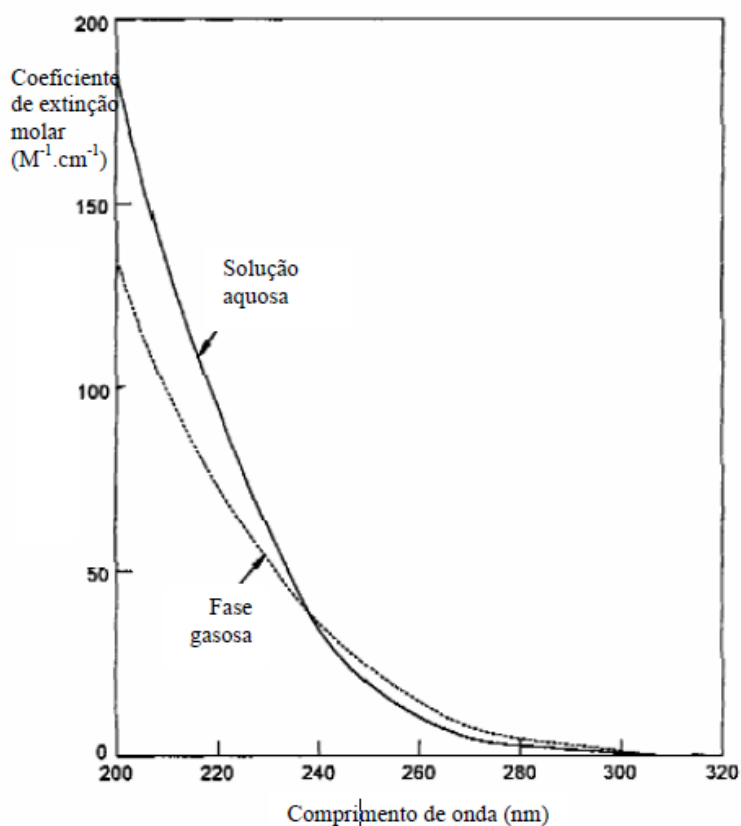


Figura 4 - Coeficiente de extinção do H_2O_2 em função do comprimento de onda nas fases aquosa e gasosa (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Por isso é necessário o uso de maior quantidade de peróxido hidrogênio nos processos de tratamento de efluentes a fim de gerar maior número de radicais ($\bullet\text{OH}$) necessários para oxidação (Cavalcante et al., 2005). Entretanto, o excesso de H_2O_2 no sistema faz com que os radicais produzidos sejam consumidos em uma reação inversa (Equação 8), podendo até mesmo ocorrer uma reação entre peróxido e hidroxila ($\bullet\text{OH}$) presentes no local, ou seja, uma interceptação de radicais por parte do peróxido – Equação 9 (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).



Outras espécies presentes no meio são capazes de capturar os radicais hidroxilas produzidos. Os exemplos são: carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos. As Equações 10 e 11 mostram esse fenômeno (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).



Diante dos aspectos apresentados, a fotodegradação utilizando peróxido de hidrogênio assistido por UV tem se mostrado eficiente na aplicação de diversos contaminantes. A Tabela 4 apresenta diversos estudos de degradação via UV/H₂O₂.

Tabela 3 - Estudo a respeito da versatilidade de compostos degradados via UV/H₂O₂

Composto degradado via UV/H ₂ O ₂	Referência
Ácido 3,5-Dinitrosalicílico	Assis <i>et al.</i> (2013)
Amoxilina	Mendes (2013)
Herbicida Atrazina	Lima (2010)
17-β-estradiol	Pires (2009)
Corante Rodamina B	Alhamedi <i>et al.</i> (2009)
Herbicida Ametrina	Gao <i>et al.</i> (2008)
4-nitrofenol	Daneshvar <i>et al.</i> (2007)
Resíduos Fenólicos	Esplugas <i>et al.</i> (2002)
N-metil-p-aminofenol (metol)	Andreozzi <i>et al.</i> (1999)

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Resíduo de DNS

O efluente contendo DNS foi proveniente dos laboratórios didáticos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU (Figura 5), oriundo das aulas práticas nas quais foi utilizado para determinação de parâmetros cinéticos de reações enzimáticas. A quantidade de resíduo gerado durante os ensaios necessários foi de aproximadamente 1460 mL.



Figura 5 – Efluente contendo DNS gerado nas aulas práticas de ensaios enzimáticos

3.2 Peróxido de Hidrogênio

Os ensaios foram feitos utilizando o peróxido de hidrogênio de 10 V (3 %) da marca Impex. Vale salientar que uma solução de 10 volumes tem a concentração de aproximadamente 3 g/100mL.

3.3 Conjunto Experimental

O conjunto utilizado para estudo da degradação do DNS via fotólise direta a 254 nm e via POA UV/H₂O₂, foi um fotorreator tubular em conjunto com béquero de 1 L que funcionou como tanque de reciclo e uma bomba peristáltica da marca Master Flex L/S®- Modelo 7550-10.

O reator fotoquímico foi construído em estrutura de madeira, uma espécie de gaiola que serviu como suporte para lâmpadas além de proteger o usuário devido à radiação UV. A

estrutura consistiu no acoplamento de 4 lâmpadas germicidas da marca LUCMAT (Flúor 20W GL), sendo: 3 delas dispostas lateralmente na parede da gaiola (internamente) e a última localizada no centro do fotorreator. Para passagem do efluente foi colocada uma mangueira de silicone de forma a circundar a lâmpada central, partindo da região inferior até o ponto superior da gaiola. Conexões em “T” em vidro Pyrex® foram utilizadas na montagem. A Figura 6 ilustra o sistema completo que foi utilizado, enquanto que as Figuras 7 e 8 ilustram o fotorreator.

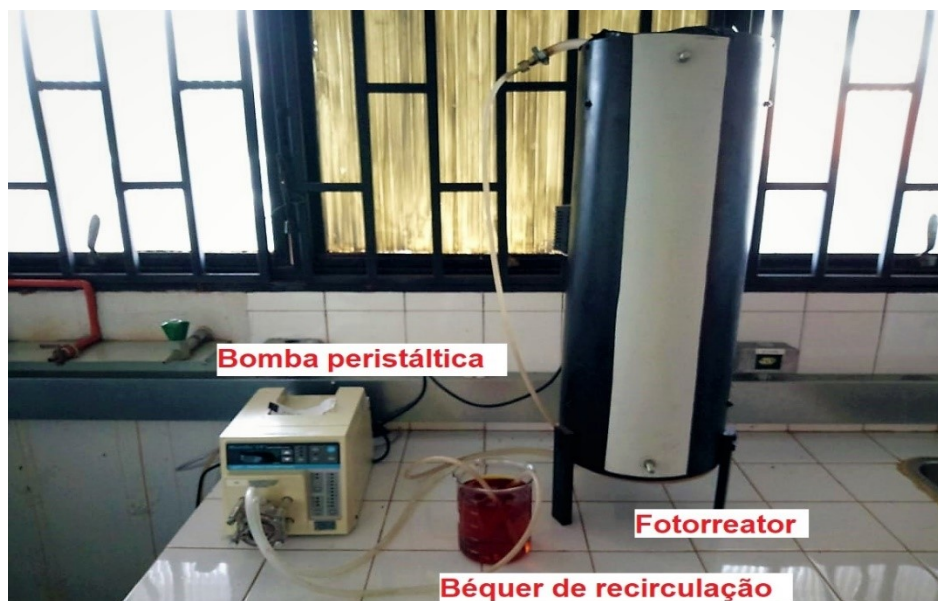


Figura 6 - Conjunto utilizado: bomba peristáltica, béquer de recirculação e fotorreator.



Figura 7 – Fotorreator: visão da mangueira de circulação.



Figura 8 – Fotorreator: visão de uma das lâmpadas.

Abaixo, são apresentadas algumas características básicas do fotorreator:

Volume tubular: Definido através do volume de preenchimento do reator com água. Trata-se então de um volume em torno de 600 mL.

Tempo de residência: O tempo de residência médio é o tempo para o reator processar uma vez seu próprio volume (FOGLER, 2012), exemplificado pela Equação 12.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (12)$$

No decorrer dos experimentos o reator operou com duas condições de vazões distintas. A Tabela 5 ilustra as vazões utilizadas e seus respectivos tempos de residência.

Tabela 5 - Condições experimentais de vazão e tempo de residência utilizados

Vazão – Q (mL/min)	τ (min) – Equação 12
500	1,2
300	2,0

3.4 Ensaios de Degradação

Com base na revisão bibliográfica descrita nesse trabalho, três condições experimentais foram estudadas:

- *Condição 1:* Degradação do DNS via fotólise direta (UV) a 254 nm;
- *Condição 2:* Degradação do DNS via radicais livre (UV/H₂O₂) com alimentação do fotorreator acontecendo após mistura simultânea de resíduo e H₂O₂ no béquer de recirculação;
- *Condição 3* (Figura 9): Degradação do DNS via radicais livre (UV/H₂O₂) com alimentação do fotorreator acontecendo após a mistura de correntes isoladas do resíduo e H₂O₂ utilizando para isso uma conexão T;

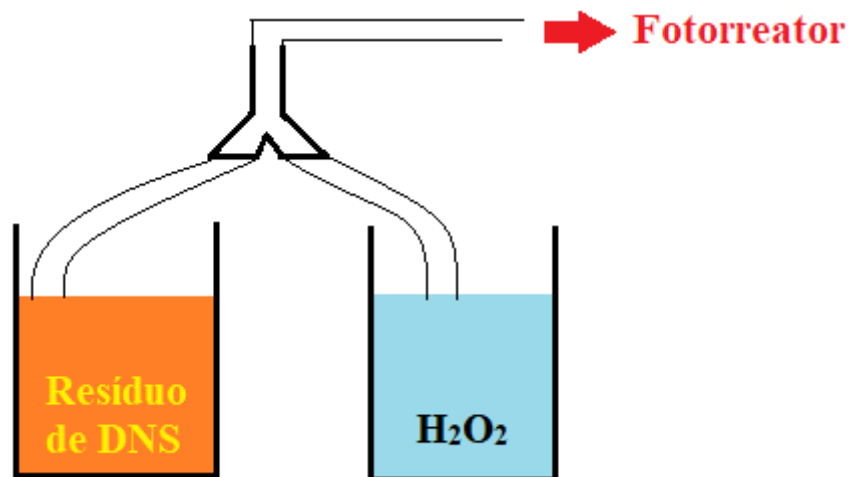


Figura 9 - Esboço da alimentação do fotorreator - Condição 3.

Para a *condição 1*, avaliando apenas o efeito da luz UV, cerca de 700 mL do resíduo de DNS foi colocado em um béquer antes de ser alimentado no fotorreator. Tal volume foi definido tendo em vista que foi necessário um volume maior que 600 mL para garantir a amostragem (5mL). Posteriormente, acionou-se a bomba peristáltica para preencher o reator com resíduo de DNS, desta forma pode-se ligar as lâmpadas germicidas e dar continuidade ao processo de degradação. A vazão utilizada foi de 500 mL/min e o tempo de operação de 3 h com amostragem a cada 15 min, incluindo coleta em $t = 0$.

Para a *condição 2*, ocorreu a alimentação de uma solução contendo 350 mL do resíduo de DNS e 350 mL de peróxido de hidrogênio (3 %). Nesta condição o tempo de operação foi de 4 h e amostragem a cada 15 min.

Para *condição 3*, ocorreu a alimentação de correntes isoladas de H₂O₂ e do resíduo de DNS a fim de se evitar uma forte oxidação instantânea e consequentemente a formação de bolhas. Neste caso a vazão de operação do reator caiu para 300 mL/min e o tempo de operação foi de 3h30 min com amostragem a cada 15 min.

Vale ressaltar que os tempos de operação foram estabelecidos a partir de uma aproximação do tempo utilizado no trabalho de oxidação do DNS sintético de Assis *et al.* (2013).

3.5 Análise Espectrofotométrica

Em todas as análises foi utilizado o espectrofotômetro da marca Spectrovision, modelo BIO-T6U.

3.5.1 Curva de Calibração

Inicialmente foi construída uma curva de calibração a partir de uma solução de DNS de concentração conhecida (10 g/L), a partir da qual pode-se estabelecer a concentração do DNS no efluente gerado nas aulas práticas. Para isso, foi necessária a utilização de diluições para analisar a absorvância ($\lambda=345\text{nm}$) de diferentes concentrações de DNS (0,01; 0,009; 0,008; 0,007; 0,006; 0,005; 0,004; 0,003; 0,002 e 0,001 g/L).

3.5.2 Análise das Amostras

Para ilustrar o comportamento da degradação do resíduo foram feitas análises do perfil de absorvância no intervalo de comprimento de onda entre 190 a 560 nm utilizando as amostras coletadas nas três condições testadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curva de calibração DNS

Para determinação da concentração do DNS nas amostras submetidas a degradação foi elaborada uma curva de calibração com concentrações pré-estabelecidas no item 3.5.1 (Figura 10). A leitura espectrofotométrica foi realizada a 345 nm conforme estudo realizado por Assis et al. (2013).

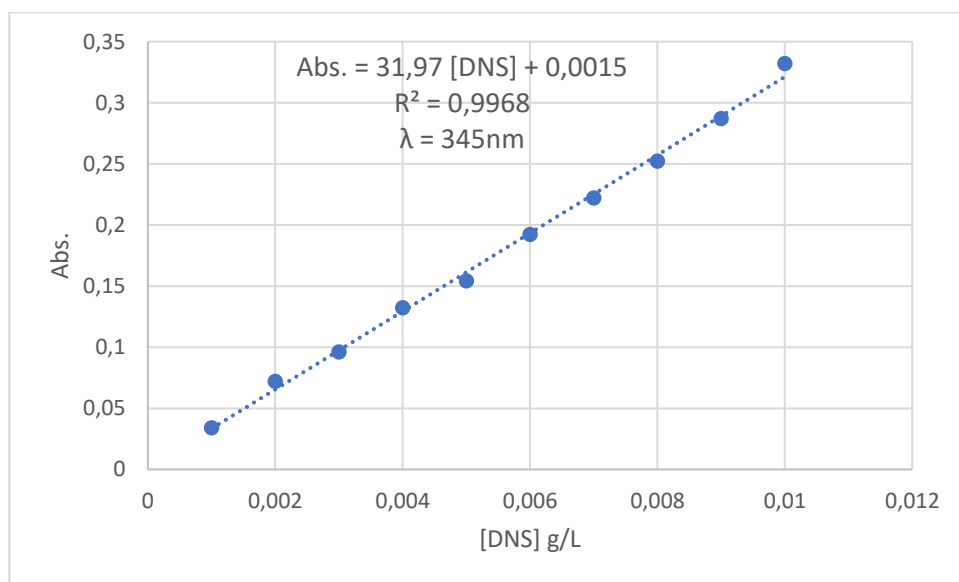


Figura 10 – Curva de calibração DNS feita a 345 nm.

O ajuste foi de $R^2 = 0,9968$ e a equação que descreveu a concentração do DNS em relação à absorbância está expressa na Equação 13.

$$[DNS] = \frac{Abs - 0,0015}{31,97} \quad (13)$$

Dessa forma, determinou-se a concentração de DNS no resíduo gerado nas aulas práticas. Com absorbância de 0,023, a concentração de DNS presente no resíduo foi encontrada, $[DNS] = 0,6725$ mg/L.

4.2 Avaliação do Efeito da UV na Degradação do DNS

Observou-se ao longo do tratamento dos dados que o resíduo de DNS apresentou uma banda de absorção no comprimento de onda de 395 nm, dessa forma foi possível fazer o acompanhamento da degradação por meio de uma análise espectrofotométrica. A variação da absorbância em função do comprimento de onda no decorrer do tempo permitiu observar o comportamento de degradação do DNS e geração de subprodutos.

Os dados de análise espectrofotométrica apresentados a seguir foram gerados utilizando branco DNS (10 g/L). O Anexo A traz todos os dados gerados, inclusive aqueles em que o branco utilizado foi a água.

Os resultados obtidos da degradação do resíduo de DNS via fotólise direta foram divididos em dois gráficos para auxiliar na interpretação (Figura 11). Observa-se uma diminuição lenta do pico de absorbância ao longo do tempo na região que confere a presença do resíduo de DNS. Também é possível verificar uma provável formação e presença de outros compostos no intervalo de 200 e 340 nm devido aumento de absorbância com passar do tempo. Após 180 min ainda existia indícios de resíduos de DNS correspondente a absorbância de 0,4.

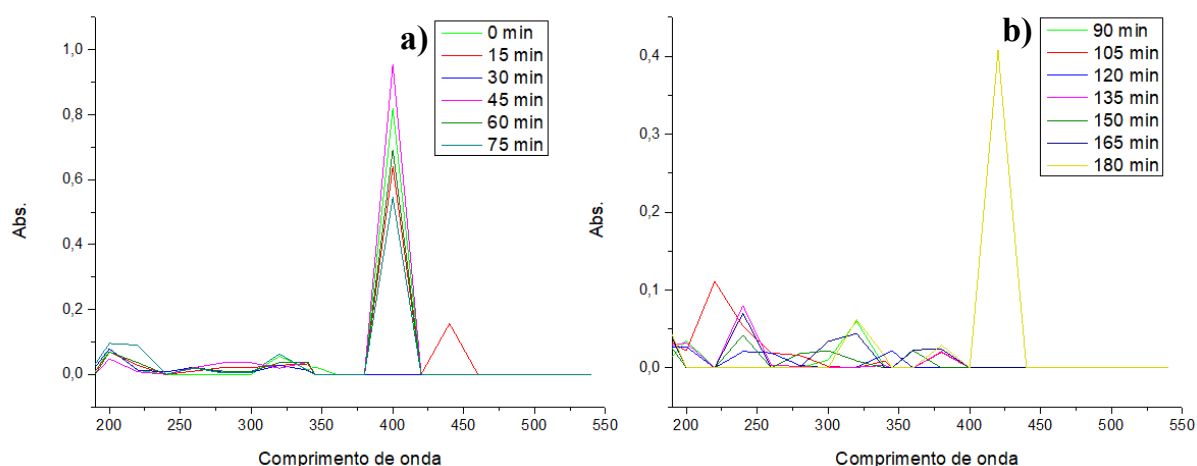


Figura 11 – Espectros de absorção UV-visível em função do tempo - fotólise direta. a) tempo de amostragem entre 0 e 75 min e b) tempo de amostragem entre 90 e 180 min.

Já na degradação do resíduo de DNS através da combinação UV/H₂O₂, os resultados foram divididos em quatro ciclos de tempo. Esses ciclos são representados na Figura 12.

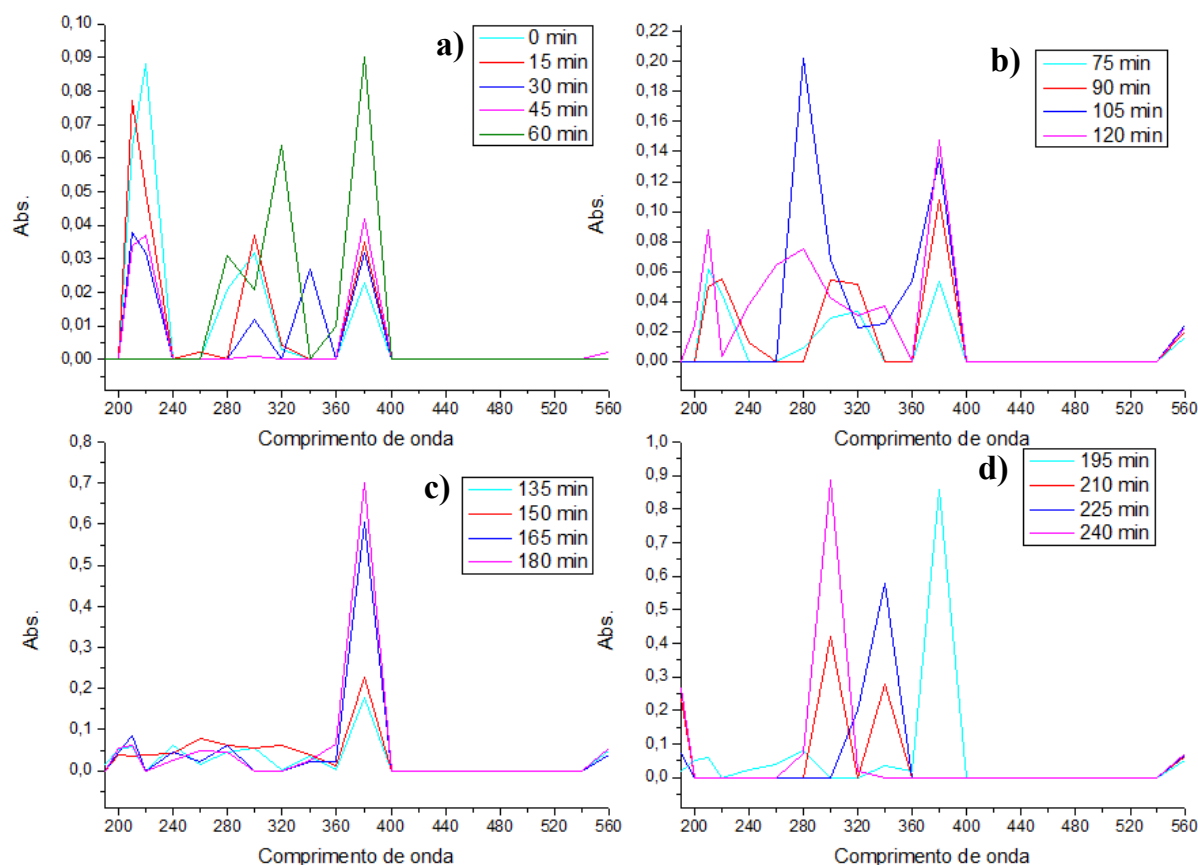


Figura 12 – Espectros de absorção UV-visível em função do tempo – *Condição 2*. a) tempo de amostragem entre 0 e 60 min; b) tempo de amostragem entre 75 e 120 min; c) tempo de amostragem entre 135 e 180 min e d) tempo de amostragem entre 195 e 240 min.

A solução de peróxido e resíduo resultou em uma oxidação agressiva e instantânea. Esse fato pode ser observado devido a geração de diversos subprodutos não identificados da oxidação no intervalo de 200 nm e 380 nm. Tal efeito comprometeu a avaliação do processo, entretanto verificou-se que após 210 min já não existia resíduo de DNS identificado na faixa de 395nm.

Já na degradação do DNS através da combinação UV/H₂O₂, em que ambos os reagentes (efluente e peróxido) foram alimentados isoladamente e com uma menor vazão operacional, os resultados foram divididos em três ciclos de tempo. Esses ciclos são representados pela Figura 13. A estratégia permitiu observar uma menor formação de subprodutos no primeiro instante e permitiu concluir que após 90 min não existia resíduo de DNS identificado na faixa de 395 nm.

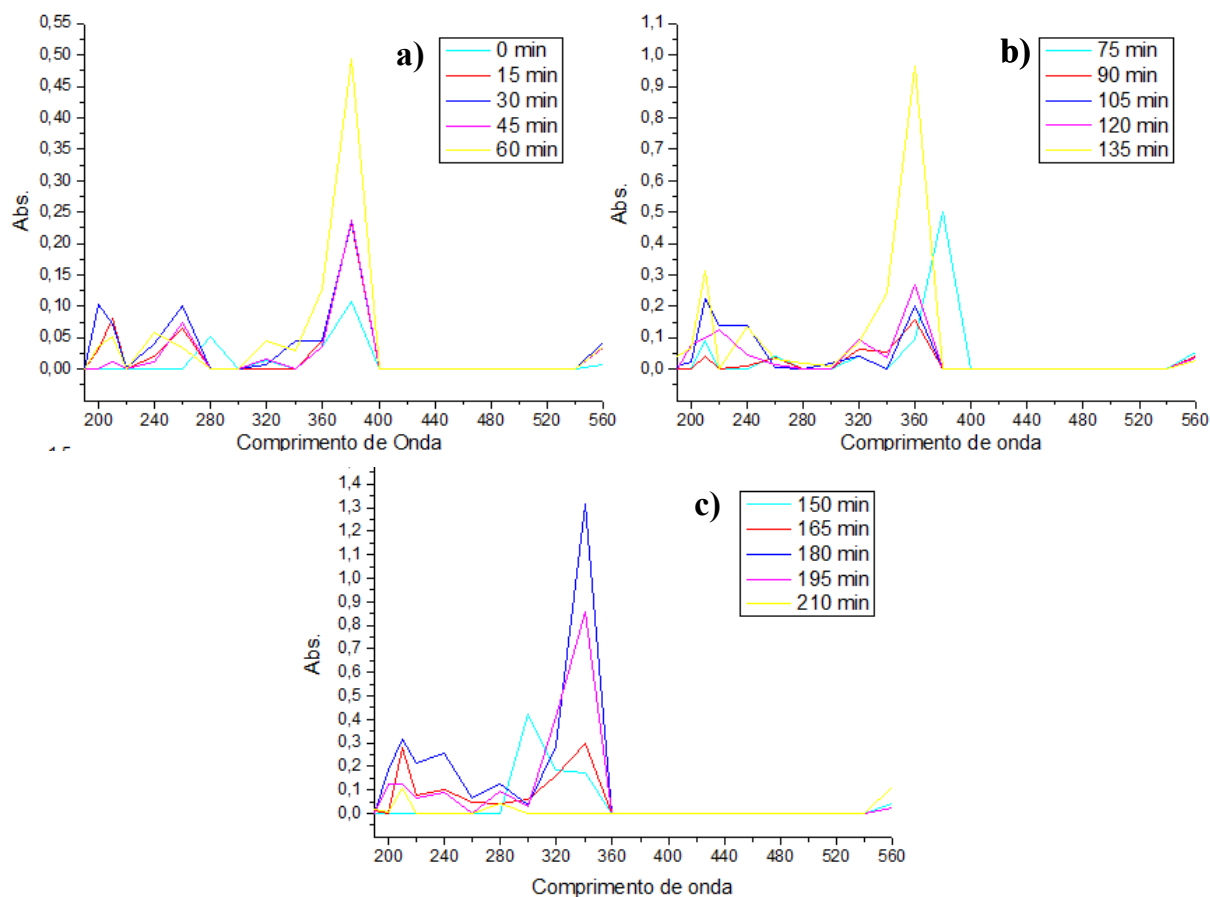


Figura 13 – Espectros de absorção UV-visível em função do tempo – *Condição 3*. a) tempo de amostragem entre 0 e 60 min; b) tempo de amostragem entre 75 e 135 min e c) tempo de amostragem entre 120 e 210 min.

A combinação UV/H₂O₂ neste trabalho permitiu a degradação mais rápida do resíduo de DNS em comparação com uso apenas de radiação ultravioleta. No entanto, devido ao forte poder oxidativo do peróxido e dos radicais hidroxila, foi promovida possivelmente uma geração de diversos intermediários reativos não identificados. Segundo Esplugas et al. (2002), essa combinação foi capaz de aumentar a taxa de degradação de compostos fenólicos em até cinco vezes.

Andreozzi et al. (2003) compararam a utilização apenas da irradiação assim como a combinação irradiação e peróxido de hidrogênio no estudo da degradação de águas contaminadas com paracetamol. No primeiro caso ocorreu remoção de 25 % em 3,5min e a taxa de mineralização não atingiu nem 5 % em 4 min. Porém, quando utilizou-se da combinação, cerca de 90 % do substrato foi removido em pouco mais de 1 min.

Assis et al. (2013) avaliaram o tratamento de DNS através da adição constante de H_2O_2 em reator fotoquímico. Nesse estudo observou-se uma diminuição constante da banda de absorção de 300 a 400 nm, indicando o desaparecimento de DNS. Além disso, intermediários reativos também foram observados.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Diante dos objetivos que foram definidos, foi possível observar degradação do resíduo de DNS gerado nas aulas práticas da faculdade de engenharia química – UFU utilizando os processos oxidativos avançados.

Finalmente foi determinada a concentração de DNS presente no resíduo de 0,6725 mg/L de acordo com análise espectrofotométrica por meio da curva de calibração. Após exposição aos tratamentos, o processo utilizando a combinação UV/ H_2O_2 se mostrou mais eficiente na remoção do contaminante, já que a taxa de degradação observada foi bem maior que o método da fotólise direta. No entanto, existiu a formação de subprodutos não desejáveis na condição ultravioleta aliada ao peróxido de hidrogênio. Assim, recomenda-se os seguintes estudos para trabalhos futuros:

- Análise de DQO afim de caracterizar o resíduo, acompanhar a degradação do mesmo para atender padrões de lançamento de efluentes;
- Analisar a interferência do pH na produção dos radicais hidroxila, uma vez que a eficiência dos processos oxidativos avançados depende da cinética de produção desses radicais;
- Estudar os níveis de concentração necessários de peróxido de hidrogênio, assim como acompanhar o residual desse composto;
- Acompanhar e tentar identificar os intermediários reativos produzidos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br/>>. Acesso em: 15 nov. 2018

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MARROTTA, R. **Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANDREOZZI, R.; N CAPRIO, V.; MAROTTA RADOVNIKOVIC, A. **Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrilic in water: a kinetic investigation**. Journal of Hazardous Materials, B 103. p. 233–246, 2003.

ALHAMEDI, F.H.; RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S. **Degradation studies of rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂**. Desalination 239, p.159-166, 2009.

ASSIS, F.N.; GONÇALVES, J.G.; JUSTINO, A.; OKANO, L.T. **Estudo da fotodegradação de ácido 3,5-dinitrosalicílico por meio de fotólise de peróxido de hidrogênio**. Anais – SIICUSP, 2013.

ASSUNÇÃO, J.V.; PESQUEIRO, C.R. **Dioxinas e furanos: origens e riscos**. Revista de Saúde Pública. v. 35, n.5, p.523-530, 1999.

BOTTON, R.S. **Destinação dos resíduos químicos de um laboratório de análises clínicas: uma proposta de modelo de gestão**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

CAVALCANTE, A.M.; DEZOTTI, M.W.C.; SANTANNA J.R., G.L. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo**. Dissertação de mestrado. Ciências em Engenharia Química, UFRJ, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 21 Jul. 2018.

DANESHVAR.N.; BEHNAJADY.M.A.; ZORRIYEH ASGHAR Y. **Photo oxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism**. Journal of Hazardous Materials, B139, p.275–279, 2007.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. Cyted, 2001.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. WaterResearch, v.36, n.4, p.1034-1042, 2002.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações química**. LTC. 4^a ed., 2012.

FRANÇA, M.D. **Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química, UFU, 2011.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova, 23 (4), p.504-511, 2000.

GAO, N.; DENG, Y. ZHAO, D. **Ametryn degradation in the ultravioleta (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment**. Journal of Hazardous Materials, v.164, p.640-645, 2009.

GONÇALVES, C.; JASSO, R.M.R.; GOMES, N; TEIXEIRA, J.A., BELO, I. **Adaptation of dinitrosalicylic acid method to microtiter plates**. Technical Note, 2, p.2046-2048, 2010.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG,Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waster treatment**. Waste Management, v.13, n.5-7, p.361-377, 1993.

JARDIM, W.F. **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa**. Química Nova, 21(5), p. 671-673, 1998.

JÚNIOR, D.D.F. **Degradação do corante azul reativo BF-5G por processo oxidativo avançado e aplicação em efluente proveniente de indústria têxtil**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação multicêntrico em química de Minas Gerais da Universidade Federal de Itajubá, 2017.

KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CACERES, J.; CAMPOS, A. **Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater.** Water Research 38, p.1147-1154, 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. **Photochemical processes for watertreatment.** Chem. Rev., 93, p.671-696, 1993.

LIMA, V.N. **Cinética do processo de degradação do herbicida atrazina pelo processo avançado de oxidação H₂O₂-UVC.** Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFPE, 2010.

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova, v.32, n.1 p.199-197, 2008.

MENDES, I. **Avaliação do processo oxidativo avançado com H₂O₂/UV para a degradação do antibiótico amoxicilina.** Dissertação de mestrado profissionalizante em tecnologia ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, 2013.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acessado 21 Jul. 2018.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Estudo sobre o potencial de geração de energia a partir de resíduos de saneamento, visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável.** Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento, 2010.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**, 13^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, p.606-607, 1996.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DASILVA, M.R.A.; D VILLA, R.; OLIVEIRA, M. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fentone foto-fenton.** Química Nova, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.

PENATTI, F.E.; GUIMARÃES, S.T.L. **Avaliação dos riscos e problemas ambientais causados pela disposição incorreta de resíduos de laboratórios.** Geografia Ensino & Pesquisa, v. 15, n. 1, p.43-52, 2011.

- PIRES, J. **Avaliação do processo oxidativo avançado H_2O_2 na remoção do hormônio 17- β -estradiol presente em efluente de produção de medicamentos hormonais de uso veterinário.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Ribeirão Preto, 2009.
- POYATOS, J.M.; MUÑO, M.M.; ALMECIJA, M.C.; TORRES, J.C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art.** Water Air Soil Pollut, 205, p.187-204, 2010.
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry.** Academic Press, v.1, 1997
- SANTOS, A.A.; DEOTI, J.R.; MÜLLER, G.; DÁRIO, M.G.; STAMBUK, U.B.; JUNIOR, S.L.A. **Dosagem de açúcares redutores com o reativo DNS em microplaca.** Brazilian Journal of Food Technology, v. 20, 2017.
- SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos.** 2016.
- SUMNER, J.B. **Dinitro salicylic Acid: A reagent for the estimation of sugar in normal and diabetic urine.** J. Biological Chemistry. V.47, p. 5-9, 1921.
- SUMNER J. B.; HOWEL S. F. **A method for determination of saccharase activity.** The Journal of Biological Chemistry, v. 108, p. 51-54, 1934.
- TAMBANI, P.C. **Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/ H_2O_2 .** Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da USP, 2011.
- TAVARES, G.A.; **Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP.** Tese de doutorado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. USP, 2004.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** McGraw-Hill, 4.ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill, 2003.
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados.** Caderno temático v. 3, Instituto de Química, UNICAMP, 2004.

Apêndice A – Tabelas com varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 560nm.

Tabela A1 – Condição de fotólise direta - Dados de Absorbância levantados utilizando água como Branco

	0min	15min	30min	45min	T60min	75min	90min	105min	120min	135min	150min	165min	180min
190nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
200nm	0	0	0	0,178	0	0	0	0	0	0	0	0	0
210nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
220nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
240nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
260nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
280nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
320nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
340nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
360nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
380nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
400nm	3,727	4,447	3,616	3,587	3,649	3,727	3,702	4,171	4,382	4,179	4,416	5,907	4,351
420nm	4,182	0	4,483	4,15	4,396	4,447	4,389	4,959	0	4,349	4,401	4,227	4,643
440nm	4,199	0	4,555	4,169	4,262	4,22	4,346	4,132	4,103	4,011	4,132	4,046	4,046
460nm	4,513	0	4,546	4,506	4,573	4,591	4,538	4,562	4,528	4,599	4,589	4,52	4,672
480nm	2,059	2,291	2,049	2,066	2,079	2,097	2,076	2,029	2,029	2,018	2,044	2,054	2,037
500nm	0,743	0,818	0,731	0,739	0,745	0,754	0,741	0,744	0,739	0,73	0,741	0,746	0,733
520nm	0,335	0,362	0,325	0,33	0,332	0,328	0,327	0,345	0,338	0,332	0,337	0,34	0,328
540nm	0,172	0,181	0,165	0,169	0,168	0,173	0,163	0,184	0,178	0,173	0,175	0,177	0,166
560nm	0,099	0,1	0,093	0,097	0,094	0,099	0,09	0,109	0,105	0,101	0,102	0,104	0,094

Apêndice A – Tabelas com varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 560nm.

Tabela A2 – Condição de fotólise direta - Dados de absorbância levantados utilizando DNS(10g/L) como Branco

	0min	15min	30min	45min	60min	75min	90min	105min	120min	135min	150min	165min	180min
190nm	0,008	0,009	0,022	0	0	0,031	0,014	0,032	0,027	0,029	0,025	0,038	0,042
200nm	0,078	0,069	0,079	0,048	0,069	0,095	0,035	0,022	0,027	0,032	0	0	0
210nm	0,012	0,028	0,013	0,008	0,036	0,09	0	0,111	0	0	0	0	0
220nm	0	0	0,007	0	0	0	0	0,053	0,021	0,08	0,042	0,07	0
240nm	0	0,01	0,022	0,021	0,02	0,019	0	0,019	0,019	0,003	0	0	0
260nm	0	0,021	0,006	0,035	0,01	0,004	0	0,016	0,003	0,002	0,018	0,001	0
280nm	0	0,021	0,006	0,035	0,01	0,004	0,01	0,002	0	0	0,022	0,034	0
300nm	0,056	0,028	0,028	0,019	0,036	0,063	0,06	0	0,001	0,001	0,009	0,044	0,062
320nm	0,014	0,032	0,012	0,037	0,038	0,011	0,001	0,009	0,017	0,003	0	0	0,015
340nm	0,023	0	0	0	0	0	0	0	0,022	0	0	0	0
360nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,022	0,023	0
380nm	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0,021	0	0,024	0,029
400nm	0,82	0,64	0	0,954	0,692	0,545	0	0	0	0	0	0	0
420nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,408
440nm	0	0,156	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
460nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
480nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
520nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
540nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Apêndice A – Tabelas com varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 560nm.

Tabela A3 – Condição 2 - Dados de absorbância levantados utilizando água como Branco

	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	105 min	120 min	135 min	150 min	165 min	180 min	195 min	210 min	225 min	240 min
190nm	0	0	0	0	0	0	0	0,699	0,601	0,522	0,608	0,739	0,378	0,372	0,151	0,241	0
200nm	0	0	0	0	0	0	0,014	1,505	0,073	0,152	0,398	0,282	0,279	0,395	0,64	0	0
210nm	0,041	0,099	0,038	0,045	0	0,024	0,041	0,646	0	0,055	0,077	0,034	0,178	0,034	0,528	0	0,146
220nm	0,146	0,204	0,148	0,14	0	0,173	0,135	0	0,15	0,046	0,098	0,473	0,309	0,385	0,381	0	0,142
240nm	0,053	0,099	0,053	0,047	0	0,047	0,011	0	0,108	0,067	0	0,349	0,234	0,147	2,075	0	0,22
260nm	0	0,046	0	0	0	0,034	0,036	0,68	0,218	0,221	0,233	0,124	0,116	0,174	0	0	0
280nm	0	0	0	0	0	0	0	0,417	0,927	1,208	1,349	0,979	1,218	0,833	0	0	1,517
300nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,853	4,765	0	2,999	0
320nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,652	0	0	4,242	0
340nm	0	0	0	0	0	0	0	3,546	3,431	3,384	3,292	3,264	3,623	3,404	0	4,051	4,297
360nm	0	0	0	0	0	0	0	3,639	3,938	3,595	3,43	3,382	3,489	3,442	4,075	3,723	3,412
380nm	0	0	0	0	0	0	0	3,442	3,321	3,295	3,248	3,018	2,954	2,954	2,776	2,705	2,697
400nm	3,985	3,817	3,195	3,087	2,852	2,972	2,571	2,45	2,347	2,412	2,374	2,137	2,105	2,09	1,906	1,86	1,856
420nm	3,759	2,96	2,253	2,164	1,957	2,196	1,77	1,84	1,684	1,823	1,818	1,532	1,514	1,51	1,337	1,308	1,303
440nm	3,21	1,878	1,405	1,384	1,27	1,476	1,182	1,247	1,166	1,292	1,291	1,089	1,086	1,087	0,978	0,964	0,96
460nm	1,437	0,845	0,719	0,744	0,706	0,835	0,704	0,767	0,727	0,814	0,804	0,703	0,71	0,715	0,651	0,643	0,644
480nm	0,487	0,356	0,36	0,394	0,382	0,462	0,408	0,454	0,433	0,503	0,487	0,435	0,448	0,453	0,423	0,422	0,427
500nm	0,147	0,154	0,172	0,199	0,193	0,246	0,223	0,259	0,246	0,304	0,286	0,259	0,274	0,278	0,268	0,271	0,278
520nm	0,032	0,066	0,071	0,091	0,086	0,12	0,116	0,143	0,135	0,18	0,161	0,153	0,168	0,172	0,172	0,177	1,186
540nm	0	0,034	0,029	0,044	0,038	0,063	0,066	0,085	0,08	0,115	0,099	0,098	0,111	0,114	0,12	0,126	0,133
560nm	0	0,018	0,01	0,021	0,014	0,035	0,039	0,053	0,051	0,079	0,067	0,067	0,079	0,081	0,089	0,095	0,101

Apêndice A – Tabelas com varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 560nm.

Tabela A4 – Condição 2 - Dados de absorbância levantados utilizando DNS(10g/L) como Branco

	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	105 min	120 min	135 min	150 min	165 min	180 min	195 min	210 min	225 min	240 min
190 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,015	0	0	0	0,02	0,232	0,071	0,268
200 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0,024	0,053	0,04	0,045	0,054	0,049	0	0	0
210 nm	0,063	0,077	0,038	0,034	0	0,061	0,05	0	0,088	0,058	0,036	0,084	0,061	0,06	0	0	0
220 nm	0,088	0,05	0,032	0,037	0	0,045	0,055	0	0,003	0	0,038	0	0	0	0	0	0
240 nm	0	0	0	0	0	0	0,012	0	0,038	0,063	0,042	0,046	0,025	0,022	0	0	0
260 nm	0	0,002	0	0	0	0	0	0	0,064	0,015	0,078	0,022	0,047	0,04	0	0	0
280 nm	0,021	0	0	0	0,031	0,009	0	0,202	0,075	0,045	0,06	0,061	0,044	0,081	0	0	0,072
300 nm	0,032	0,037	0,012	0,001	0,021	0,029	0,054	0,068	0,042	0,055	0,055	0	0	0	0,422	0	0,888
320 nm	0,003	0,004	0	0	0,064	0,033	0,051	0,022	0,031	0,001	0,062	0	0	0	0	0,201	0,019
340 nm	0	0	0,027	0	0	0	0	0,025	0,037	0,036	0,038	0,021	0,025	0,036	0,279	0,58	0
360 nm	0	0	0	0	0,01	0	0	0,053	0	0,002	0,011	0,021	0,064	0,021	0	0	0
380 nm	0,023	0,035	0,032	0,042	0,09	0,053	0,108	0,135	0,148	0,177	0,228	0,605	0,702	0,859	0	0	0
400 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
420 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
440 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
460 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
480 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
520 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
540 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
560 nm	0	0	0	0,002	0	0,016	0,02	0,024	0,022	0,049	0,039	0,037	0,056	0,052	0,062	0,066	0,073

Apêndice A – Tabelas com varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 560nm.

Tabela A5 – Condição 3 - Dados de absorbância levantados utilizando água como Branco

	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	105 min	120 min	135 min	150 min	165 min	180 min	195 min	210 min
190 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,177
200 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,096
210 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,106
220 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,028	0,05	0	0,054
240 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,109
260 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,165
280 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,334
300 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,57
320 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,999
340 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,978
360 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,871	3,091	2,949
380 nm	0	0	0	0	0	0	3,903	3,224	2,996	2,493	2,452	2,383	2,079	2,142	2,474
400 nm	2,551	2,43	2,345	2,325	2,238	2,219	2,093	1,95	1,906	1,686	1,673	1,625	1,452	1,489	1,792
420 nm	1,714	1,656	1,619	1,63	1,572	1,567	1,498	1,381	1,352	1,208	1,206	1,17	1,051	1,08	1,307
440 nm	1,138	1,17	1,158	1,174	1,143	1,149	1,109	1,021	1,005	0,904	0,907	0,882	0,792	0,815	0,988
460 nm	0,696	0,775	0,777	0,784	0,769	0,784	0,755	0,696	0,686	0,617	0,624	0,605	0,539	0,556	0,695
480 nm	0,411	0,491	0,496	0,495	0,488	0,507	0,485	0,447	0,442	0,394	0,406	0,389	0,343	0,355	0,472
500 nm	0,228	0,287	0,295	0,288	0,285	0,307	0,288	0,266	0,264	0,235	0,248	0,234	0,203	0,211	0,316
520 nm	0,12	0,164	0,173	0,164	0,164	0,185	0,171	0,158	0,16	0,141	0,155	0,144	0,123	0,128	0,223
540 nm	0,067	0,1	0,108	0,1	0,1	0,119	0,108	0,101	0,105	0,092	0,105	0,096	0,081	0,083	0,169
560 nm	0,041	0,064	0,07	0,064	0,064	0,081	0,073	0,066	0,071	0,062	0,072	0,066	0,054	0,056	0,113

Apêndice A – Tabelas com varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 190 a 560nm.

Tabela A6 – Condição 3 - Dados de absorbância levantados utilizando DNS(10g/L) como Branco

	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	105 min	120 min	135 min	150 min	165 min	180 min	195 min	210 min
190 nm	0	0	0	0	0	0	0	0,012	0	0,039	0	0,009	0	0	0,016
200 nm	0	0,031	0,102	0	0,037	0	0	0,023	0,076	0,069	0	0	0,182	0,125	0,006
210 nm	0	0,082	0,071	0,011	0,052	0,089	0,042	0,224	0,1	0,313	0	0,28	0,313	0,124	0,106
220 nm	0	0	0,003	0	0	0	0	0,141	0,127	0	0	0,075	0,216	0,063	0
240 nm	0	0,02	0,041	0,012	0,059	0	0,011	0,139	0,046	0,135	0	0,103	0,258	0,091	0
260 nm	0	0,066	0,1	0,074	0,033	0,042	0,037	0,003	0,016	0,034	0	0,046	0,063	0	0
280 nm	0,051	0	0	0	0	0	0	0	0	0,019	0	0,044	0,123	0,093	0,044
300 nm	0	0	0	0	0	0	0	0,017	0,001	0,009	0,421	0,059	0,035	0,027	0
320 nm	0,014	0	0,008	0,017	0,045	0,042	0,064	0,04	0,097	0,087	0,184	0,161	0,287	0,408	0
340 nm	0	0	0,045	0	0,029	0	0,056	0	0,036	0,243	0,175	0,297	1,317	0,855	0
360 nm	0,036	0,044	0,045	0,037	0,127	0,094	0,157	0,202	0,268	0,966	0	0	0	0	0
380 nm	0,107	0,232	0,234	0,237	0,494	0,501	0	0	0	0	0	0	0	0	0
400 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
420 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
440 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
460 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
480 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
520 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
540 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
560 nm	0,007	0,034	0,042	0,034	0,036	0,053	0,042	0,035	0,036	0,03	0,044	0,025	0,023	0,022	0,113