



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



**APERFEIÇOAMENTO DO PROTOCOLO DE TRATAMENTO DE
RESÍDUOS DE DNS**

Fernando Henrique Ferreira Caldas

Uberlândia – MG

2019



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



**APERFEIÇOAMENTO DO PROTOCOLO DE TRATAMENTO DE
RESÍDUOS DE DNS**

Fernando Henrique Ferreira Caldas

**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.**

**Orientador(a): Prof. Dr. Fabiana Regina
Xavier Batista**

Uberlândia – MG

2019

FERNANDO HENRIQUE FERREIRA CALDAS

**APERFEIÇOAMENTO DO PROTOCOLO DE TRATAMENTO DE
RESÍDUOS DE DNS**

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

Uberlândia, 18 de julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Patrícia Angélica Vieira
FEQUI/UFU

Dra. Elen Cristina Gonçalves Rufino
FEQUI/UFU

RESUMO

O ácido 3, 5-dinitrosalicílico (DNS, fórmula $C_7H_4N_2O_7$), segundo a literatura, é um composto aromático comumente utilizado em quantificação de carboidratos em ensaios enzimáticos. O DNS é utilizado para a realização das práticas de avaliação da cinética enzimática da hidrólise de sacarose catalisada pela invertase, além da determinação de açúcares redutores totais realizada nos laboratórios didáticos da Faculdade de Engenharia Química/UFU. Ao término dos experimentos, muito resíduo é gerado, assim a necessidade de tratamento do efluente se faz urgente. Propôs-se aperfeiçoar o protocolo atual, ao estudar a possibilidade da degradação do DNS por um Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando fotocatalise em um sistema heterogêneo, com dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) como catalisadores (semicondutores) em conjunto com a luz ultravioleta, ao invés de um sistema homogêneo. Neste contexto duas condições experimentais foram executadas: i) somente a ação da luz ultravioleta (fotólise) no processo de degradação do DNS e ii) a avaliação da influência da combinação ($TiO_2/ZnO/UV$) para a degradação do DNS. Em ambas observou-se a degradação completa do resíduo de DNS, fato inesperado para o ensaio da fotólise, o qual a literatura indicava insuficiência para se degradar todo o contaminante. Além disso, na fotocatalise sugere-se a formação de intermediários ativos, entretanto em trabalhos semelhantes envolvendo os mesmos catalisadores sugerem que tais intermediários são menos tóxicos que o contaminante inicial, fato a ser estudado em trabalhos futuros.

Palavras-chave: *DNS; POA; TiO_2 ; ZnO; Luz Ultravioleta; Degradação*

ABSTRACT

The 3, 5-dinitrosalicylic acid (DNS, formula $C_7H_4N_2O_7$), according to the literature is an aromatic compound commonly used in quantification of carbohydrates and enzymatic assays. The DNS is used to perform the enzymatic kinetics evaluation of the hydrolysis of sucrose catalyzed by invertase and also determinate total reducing sugar, performed at the didactic laboratories of the School of Chemical Engineering/UFU. At the end of the experiments, much residue is generated so there is a need of treatment of the effluent becomes urgent. It was proposed to improve the current protocol by studying the possibility of DNS degradation by an Advanced Oxidative Process (AOP) utilizing photocatalysis reaction in a heterogeneous system with titanium dioxide and zinc oxide as catalysts (semiconductors) together with ultraviolet light, rather than a homogeneous system. In this context, two experimental conditions were executed: i) only the action of ultraviolet light (photolysis), in the DNS degradation process and ii) the evaluation of the influence of the combination ($TiO_2/ZnO/UV$) for DNS degradation. In both cases the complete degradation of the DNS residue was observed. In addition, the formation of active intermediates was suggested in the photocatalysis, however in similar investigations involving the same catalysts was suggested that these intermediates are less toxic than the initial contaminant, a fact to be studied in future works.

Palavras-chave: *DNS; POA; TiO_2 ; ZnO; Ultraviolet Light; Degradation*

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,
aos meus avós, ao meu
irmão, à minha família e
amigos próximos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os meus familiares que sempre me apoiaram durante essa trajetória, em especial ao meu avô, Franézio Brasil Andrade Caldas por estar presente em todos os momentos, bons e ruins da minha formação, sempre me incentivando a seguir em frente.

Agradeço aos meus amigos mais próximos sejam as amizades de longas data ou as que fiz durante o período do curso, por me apoiarem e acreditarem em mim.

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

Agradeço a Mestranda Tamires de Almeida Pires e as técnicas de laboratórios da FEQUI por me auxiliarem de alguma forma nos ensaios experimentais e análises.

Sumário

1) Introdução.....	1
1.1) Objetivo.....	2
1.2) Objetivos Específicos.....	3
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1) DNS (Aplicações e Características).....	4
2.2) Processos Oxidativos Avançados (POA).....	5
2.2.1) Procedimento de Fotólise Direta.....	7
2.2.2) Sistemas Heterogêneos.....	8
2.2.2.1) Catalisadores.....	9
2.2.2.1.1) Dióxido de Titânio.....	9
2.2.2.1.2) Óxido de Zinco.....	11
2.2.3) Mecanismos de formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$).....	12
3)ESTUDO DE CASOS.....	14
3.1) Estudo de Fotodegradação de DNS por POA em Sistema Homogêneo ..	14
3.2) Estudo de Fotodegradação de Fenol por POA em Sistema Heterogêneo	14
3.3) Estudo de Fotodegradação de DNS por POA em Sistema Heterogêneo .	14
4) MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1) Resíduo de DNS.....	15
4.2) Catalisadores.....	15
4.3) Montagem Experimental.....	15
4.5) Análise Espectrofotométrica.....	18
4.5.1) Curva de Calibração:.....	18
4.5.2) Análise do Perfil de Absorbância.....	18
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1) Curva de Calibração DNS.....	19
5.2) Avaliação dos resultados da análise do tratamento do resíduo de DNS...	19
6) CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	21
7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22
Apêndice A.....	27

1) Introdução

O avanço na tecnologia e ciência em meados do século XX, proporcionou uma aceleração no desenvolvimento industrial de diversos setores econômicos. Afim de manter o processo produtivo a todo vapor, foi traçado um plano de exploração do meio ambiente com finalidade de se cumprir a demanda de matéria prima estabelecida no âmbito científico e produtivo. Contudo, tal evolução implica na utilização de diversos recursos, como substâncias químicas, sendo assim gerado grande quantidade de resíduos os quais a disposição ainda é, muitas vezes feita de maneira inadequada no solo, na atmosfera ou mesmo nos corpos hídricos (BOTTON, 2011).

O descarte indevido desses efluentes sem o recebimento de um tratamento adequado está diretamente associado a inúmeros problemas naturais, podendo vir a impactar a humanidade, sendo economicamente ou no âmbito da saúde (PENATTI, 2011). Portanto, gerou-se a necessidade dos responsáveis investir nos estudos de soluções para tratamento dos diferentes efluentes.

Os tratamentos por rotas biológicas são comumente utilizados, pois são processos com baixo custo de implementação e operação, possuem uma base sólida de dados na literatura, além de ser capaz de tratar eficientemente grandes quantidades de efluentes. Porém, há compostos que apresentaram comportamento altamente recalcitrantes, tóxicos e ou de difícil degradação pelos microrganismos disponíveis, por exemplo, compostos aromáticos, como fenóis, nitrofenóis, nitroaromáticos, pesticidas, etc (KOSITZI et al., 2004).

Estes compostos aromáticos, devido a suas características recalcitrantes, são acumulados nos corpos receptores e causam aumento da demanda de oxigênio. O problema principal do descarte incorreto é pelo fato de que muitos desses poluente encontram-se dissolvidos no efluente e não são capazes de serem removidos por processos físicos usuais como, separação ou destilação, logo despertou-se interesse pelo emprego de processos oxidativos avançados (POA) como solução para este problema ambiental, em especial o processo UV.

Os POA são processos que se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com enorme poder oxidante, através de diversos processos tais como $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, ozonização, reação de Fenton e fotocatalise heterogênea (ZIOELLI E JARDIM, 1998).

A manipulação, controle, armazenamento e tratamento de resíduo não biodegradáveis é um problema de responsabilidade não apenas no setor industrial, como também dos diversos laboratórios de pesquisa e ensino. Dentre os resíduos que necessitam de tratamento, encontram-se os efluentes contaminados com ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS - $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$) representado pela Figura 1. A utilização do DNS nos laboratórios em geral consiste na sua atuação em ensaios enzimáticos ou na quantificação de açúcares redutores, como a sacarose.

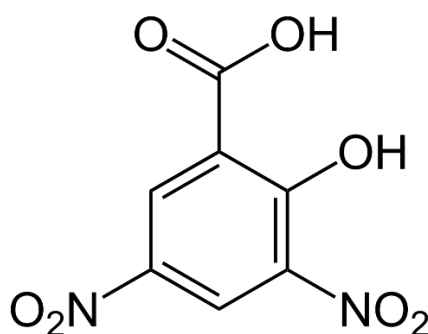


Figura 1 – Fórmula química do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS)

Em geral, os ensaios que utilizam do DNS para determinação de açúcares, geram uma grande quantidade de resíduos contendo elevada carga orgânica, impossibilitando o descarte direto para o sistema de tratamento de esgoto e água. Portanto, a responsabilidade da instituição em tratar e redirecionar esse resíduo de forma correta se faz presente.

1.1) Objetivo

Neste contexto, este trabalho propõe uma alternativa ao protocolo desenvolvido previamente de tratamento de resíduos de DNS gerados no âmbito da Faculdade de Engenharia Química da UFU, ao estudar a possibilidade da

degradação ser realizada por fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio e óxido de zinco como catalisadores semicondutores (UV/TiO₂/ZnO).

1.2) Objetivos Específicos

O estudo apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Tratar o efluente gerado avaliando apenas o efeito de UV;
- Tratar o efluente gerado avaliando o efeito da combinação de UV com uma solução contendo dióxido de titânio e óxido de Zinco.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) DNS (Aplicações e Características)

O método de DNS foi inicialmente aplicado para medir açúcares no sangue e na urina de pacientes diabéticos (SUMNER, 1921), sendo aperfeiçoado ao longo do tempo em outras pesquisas, como sua aplicação para a determinação da atividade da sacarase (SUMNER, 1934). Com o tempo suas aplicações se ampliaram para os setores de pesquisa e econômicos, tal como no setor industrial de fermentação.

A detecção de açúcares redutores é de grande importância na indústria fermentativa, para se ter conhecimento do percentual teórico de etanol que pode ser obtido, como também, durante e ao término da fermentação, seja possível avaliar a velocidade de consumo dessas fontes de carbono e o quanto de açúcar não sofreu fermentação, reduzindo a eficiência do processo e/ou modificando a qualidade do produto final (SANTOS et al., 2017).

O DNS atua como agente oxidante na quantificação e determinação de açúcares redutores. Na presença de glicose e frutose, em conjunto com a enzima invertase, o DNS é reduzido a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico como demonstra a Figura 2, possibilitando estabelecer a quantidade de açúcares redutores presentes, ao promover uma análise espectrofotométrica, uma vez que o composto proveniente da redução absorve luz no comprimento de onda de 540 nm (GONÇALVES et. al., 2010).

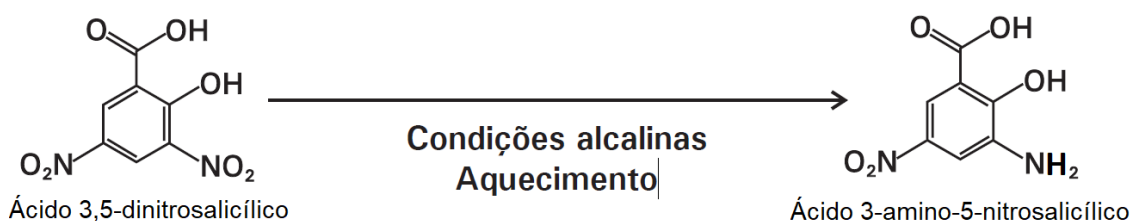


Figura 2 – Transição do DNS na presença de glicose e frutose para sua forma reduzida

O DNS é um composto que possui elevada toxicidade, sendo capaz de provocar irritações e complicações ao ser inalada, ou até mesmo entrar em contato com a pele e os olhos. A dose dessa substância ingerida oralmente capaz de causar a morte de 50% de ratazanas de determinado grupo ao longo de 14 dias (DLS 50) é de 860 mg/kg (SIGMA-ALDRICH, 2016).

Por se tratar de um composto nitroaromático, sua degradação por via biológica é inviável, já que o mesmo apresenta recalcitrância e organismos microbiológicos são incapazes de degrada-lo. Essa recalcitrância se deve a presença do grupo nitro (NO_2) que por sua vez é altamente requerente de elétrons sendo assim capaz de possibilitar a formação de carbocátions. (MORRISON e BOYD, 1996)

2.2) Processos Oxidativos Avançados (POA)

Dentre as novas e possíveis alternativas para tratamentos de efluente, principalmente a aqueles que não sofrem degradação por via biológica, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tomaram destaque, pelo fato de ser capaz de destruir o contaminante sem a necessidade de transferi-lo para outra fase como acontece em outros tratamentos convencionais (TAMBANI,2011).

Nos últimos anos, os POAs tem se destacado devido à sua elevada eficiência na degradação de uma vasta gama de compostos orgânicos e com custo operacional baixo. É apontado como uma alternativa viável no tratamento de águas superficiais e subterrâneas poluídas, assim como águas contaminadas com biocidas e componentes não biodegradáveis (SERPONE, 1995).

POA são processos oxidativos que produzem radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são elementos altamente oxidantes, que quando em adequada quantidade podem provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, íons inorgânicos e água. Podem ser formados por vários processos, que podem ser diferenciados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, devido a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além da possibilidade de serem ou não expostos a radiação, como apresentado na Tabela 1 (Huang et al, 1993).

Com o crescente interesse por esses processos, foram trabalhados diversos projetos e manufaturados novos tipos de reatores fotoquímicos,

utilização de várias fontes de radiação, síntese de fotocatalisadores (dopados ou não), e suportados em vários materiais (LEGRINI et al., 1993).

Nos sistemas homogêneos, não há presença de catalisadores em sua forma sólida, a degradação do contaminante orgânico pode se dar por dois mecanismos distintos, a fotólise direta com ultravioleta (UV) e a geração de radicais hidroxila.

Na fotólise com UV, a radiação é a única fonte disponível para destruir o poluente. Esta técnica tem sido utilizada para eliminar compostos aromáticos organoclorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamento metalizados, resíduos de processamento de aço e outros contaminantes de risco presentes nas águas. Ao ser comparada com processos que envolvem geração de radicais hidroxila, constata-se menor eficiência. Portanto, uma vasta parte dos estudos é realizado para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, como H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$ (LEGRINI et al., 1993).

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMA HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	Ultrassom
	$H_2O_2/Ultrassom$
	$UV/Ultrassom$
	SEM IRRADIAÇÃO
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH
H_2O_2/Fe_2^+ (FENTON)	
	COM IRRADIAÇÃO

SISTEMAS HETEROGÊNEOS	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM
	IRRADIAÇÃO
	O ₃ /Catalisador

A geração de radicais hidroxila pode se dar pela presença de oxidantes fortes, como H₂O₂, O₃, em conjunto ou não com irradiação, oxidando compostos orgânicos levando-os a mineralização, ou seja, transformando-os em CO₂, H₂O e sais inorgânicos, na maior parte por abstração de hidrogênio. Tem como principal desvantagem, a captura destes radicais em solução aquosa, por espécies sequestradoras como HCO₃⁻ e CO₃²⁻, diminuindo a eficiência do processo (LEGRINI et al., 1993)

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à existência de catalisadores no processo, neste caso, partículas sólidas, como os semicondutores utilizados neste trabalho, que foram TiO₂ e ZnO (Dióxido de Titânio custa em média R\$84,00 o quilograma).

2.2.1) Procedimento de Fotólise Direta

A fotólise direta é o processo de degradação de um contaminante pela ação única da radiação UV (ultravioleta), ou seja, através de reações foto-oxidativas. Neste processo, a luz promove a excitação de elétrons do poluente orgânico por meio da absorção de fótons, formando espécies foto-excitadas ou mesmo radicais livres, após isso iniciam-se reações em cadeia na presença de oxigênio molecular, induzindo a formação de produtos finais ou intermediários (LEGRINI et al, 1993). As Equações 1 e 2 representam o processo descrito.



Entretanto, é verificado que a fotólise direta possui eficiência muito baixa ao ser comparada com os processos envolvendo geração de radicais hidroxilas, já que a mesma depende da capacidade do contaminante orgânico absorver radiação. Portanto, esse procedimento é apenas utilizado para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos oxidativos seja ele homogêneo ou heterogêneo (FRANÇA, 2011).

Deste modo, na maioria dos casos em que são atuados em conjunto com a luz ultravioleta um reagente oxidante seja ele H_2O_2 , O_3 ou uma combinação de ambos, obtêm-se uma melhor eficiência no processo de degradação (LIMA, 2010)

2.2.2) Sistemas Heterogêneos

Um sistema heterogêneo tem como característica a presença de catalisadores, que são substâncias que auxiliam a acelerar a velocidade da reação para que se possa atingir o equilíbrio químico sem sofrer mudança química, e as reações realizadas na presença das mesmas são denominadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

As reações catalíticas podem ser classificadas dependendo do número de fases do sistema. Em reações onde o catalisador e o substrato se encontram em uma única fase são consideradas reações catalíticas homogêneas. Quando estão em fases distintas, em geral sólido (catalisador) e líquido (substrato), têm-se as reações catalíticas heterogêneas. O catalisador heterogêneo fornece uma superfície favorável no qual a reação pode ocorrer (TAKIYAMA, 1990; CIOLA, 1981).

Segundo SURI et al., 1993 e WONG et al., 1995; são enumeradas algumas vantagens da fotocatalise heterogênea.

- reutilização do fotocatalisador;
- pode-se utilizar a radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador;
- dispensa o uso de receptores de elétrons adicionais, como peróxido de hidrogênio;
- catalisadores podem estar presentes tanto na fase gasosa como na aquosa;

- promove a degradação de diversos compostos orgânicos;
- os catalisadores semicondutores geralmente são atóxicos, baratos e de longa vida útil.

2.2.2.1) Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aceleram uma reação sem participar da estequiometria da mesma. O catalisador forma provavelmente compostos intermediários de mais baixa energia de ativação, por proporcionar um mecanismo alternativo, para a formação dos produtos, regenerando-se em um estágio posterior (CIOLA, 1981).

Semicondutores como ZnO, TiO₂, WO₃, CdS, ZnS, SiTiO₃ e FeO₃, podem vir a serem utilizados como catalisadores. Os óxidos de titânio e zinco são os fotocatalisadores mais atrativos porque são mais baratos, de fácil recuperação e não apresentam grande risco ao ambiente, tendo sido usado com sucesso para eliminar poluentes não-biodegradáveis em ambientes aquáticos (LITTER, 1999).

Os semicondutores ao atuarem como foto catalisadores apresentam duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa denominada banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem livre movimentação e a região de alta energia, que é a banda de condução (BC), no qual os elétrons estão livres para se movimentarem através do cristal, produzindo condutividade elétrica semelhante aos metais (DAVIS et al., 1989).

2.2.2.1.1) Dióxido de Titânio

O TiO₂ apresenta três formas alotrópicas; Anatase, Rutilo e Brookite.

- Anatase – P25 DEGUSSA (70% anatase e 30% rutilo), comumente utilizada devido à sua alta fotoatividade, por possuir alta área superficial (50 m²/g).

- Rutilo – Menos fotoativo, portanto pouco eficiente em processos de foto degradação.
- Brookite – Não é comum.

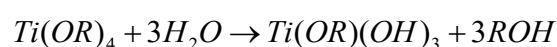
Apesar do TiO₂ ser considerado o semicondutor de maior fotoatividade, a recombinação elétron/lacuna (e⁻/h⁺) é apontada como principal limitador para o rendimento total do processo. Está sendo estudados tentativas de minimizar tal recombinação,,conhecido por dopagem no qual se incorpora metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície, sendo do tipo N (adição de fósforo, promovendo o excesso de elétrons, criando uma carga negativa, daí o nome N) ou do tipo P (adição de boro, promovendo a ausência de elétrons, criando uma carga positiva, daí o nome P).

A anatase possui menor estabilidade termodinâmica que o rutilo, porém é cineticamente favorecida para temperaturas relativamente baixas em comparação as demais formas alotrópicas (< 600 °C). Tal temperatura deve explicar maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos para adsorção e para a catálise (HERMANN, 1999).

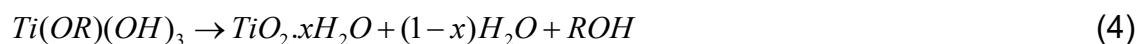
A forma anatase tem uma energia de “band gap” de 3,2 eV e é capaz da ativação pela luz UV próxima com comprimento de onda maior de 384 nm, enquanto que a ativação do rutilo é em 411 nm (LITTER, 1999).

O TiO₂ é utilizado com frequência por ser muito eficiente (LITTER, 1999) na degradação de compostos orgânicos (LAKSMI et al., 1995) e por possuir excepcional propriedade ótica eletrônica, fotoestabilidade, estabilidade química, não apresentar toxicidade aparente e possuir baixo custo. Tem a possibilidade de aplicações especiais para o mesmo, pois tem uma excelente propriedade de pigmentação, boas propriedades dielétricas, alta absorção UV e alta estabilidade (LITTER, 1999).

As Equações 3 e 4, ilustram o processo de síntese do TiO₂ de acordo com Airoidi e Farias (2000).



(3)



Pode-se utilizar o TiO₂ em sistemas fotocatalíticos ou reatores, em suspensão (fase aquosa) ou suportado internamente em reatores (fase aquosa/gasosa). Ao utilizar em experimentos de fase aquosa possui a desvantagem de ser necessário a recuperação do mesmo após os ensaios, mas tem como grande vantagem a superioridade da atividade fotocatalítica, já que a área do catalisador exposta é muito maior (FARRERAS e CURCÓ, 2001).

2.2.2.1.2) Óxido de Zinco

O óxido de zinco tem forte aplicabilidade na indústria da borracha, pois reduz o tempo necessário para que a vulcanização ocorra, sendo também utilizado como pigmento branco em tintas, porém, menos que o TiO₂, o qual possui maior índice de refração e, portanto, maior poder de cobertura. O ZnO é também matéria-prima para obtenção de outros compostos de Zn, tais como estearato de zinco e palmitato de zinco. Ambos são compostos detergentes e são usados para estabilizarem plásticos e atuam como agentes secantes de tintas. (LEE, 1999)

O composto ZnO pertence à classe dos compostos semicondutores da família II-VI (LI *et al.*, 2004), ainda existindo discrepância com relação ao seu “band gap”, podendo variar os valores obtidos a partir de estudos ópticos de 3,1 a 3,4 eV (Lee *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2006). Gupta *et al.* (1990) associam suas propriedades semicondutoras a imperfeições na rede. O defeito mais comum no ZnO é o metal nos sítios intersticiais, resultando em um semicondutor do tipo n. Além do mais, esse tipo de defeito apresenta a mais rápida taxa de difusão entre os defeitos naturais e tem um importante papel nas propriedades elétricas dos materiais a base de óxido de zinco (GUPTA *et al.*, 1990).

Semicondutores como TiO₂ e ZnO se destacaram devido a sua habilidade fotocatalítica na degradação de vários contaminantes ambientais, tais como detergentes, corantes, pesticidas, compostos orgânicos voláteis, água, e em ácidos minerais sob a irradiação de luz UV (Anandan *et al.*, 2007).

O óxido de zinco se destaca como um fotocatalisador promissor para a degradação de solventes orgânicos em sistemas aquosos, já que em alguns casos, provou-se mais eficaz que o TiO_2 (CHEN, 2007).

Embora o TiO_2 seja melhor reconhecido como o principal catalisador fotoativo, o ZnO apresenta ser uma alternativa correta ao TiO_2 porque possui uma similar energia de “band gap” (3,2 eV) com mais baixos custos e melhor desempenho na degradação de moléculas orgânicas presentes em corante, ambos em meio ácido e básico com relação ao TiO_2 , o qual vem incentivando muitos pesquisadores a explorar as propriedades deste óxido em muitas reações fotocatalíticas (ANANDAN et al., 2007).

Utilizando ZnO em um processo fotocatalítico foi testado com sucesso para degradar corantes sendo proposto que a geração de um par elétron/lacuna (e^-/h^+) guia à formação dos radicais hidroxila ($\bullet OH$), superóxido ($\bullet O_2$) e hidroperoxila ($\bullet OOH$) (CHEN, 2007).

2.2.3) Mecanismos de formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$)

Existem dois caminhos possíveis pelos quais os radicais hidroxila podem ser originados (AL-EKABI e SERPONE, 1988). Uma sugestão realizada por Matthews (1984), estão representadas pelas Equações 5, 6 e 7 a seguir, que as reações entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida ou entre a lacuna de banda de valência e os grupos OH^- da superfície na partícula de TiO_2 são as maiores rotas de formação de radicais hidroxila:



Outra sugestão feita por Okamoto et al. (1985) é que estes radicais também são formados pelo H_2O_2 originado do íon radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$).

Normalmente é aceito que o oxigênio exerça um papel importante nas reações mediadas por semicondutores ao promover o aprisionamento do elétron

da banda de condução exemplificado na Equação 8, como o $O_2^{\bullet-}$ e assim evitando a recombinação elétron-lacuna.



As Equações 9, 10, 11 e 12, demonstram os possíveis processos de formação do peróxido de hidrogênio.



O peróxido de hidrogênio pode sofrer quebra por meio das reações representadas pelas Equações 13, 14 e 15, gerando os radicais hidroxila:



3)ESTUDO DE CASOS

Um estudo de casos é realizado com a finalidade de analisar a performance dos diversos tipos de fotodegradação do DNS, sendo eles por POA em Sistema Homogêneo e Sistema Heterogêneo.

3.1) Estudo de Fotodegradação de DNS por POA em Sistema Homogêneo

Um estudo realizado por Lopes (2018), analisou o efeito da ação conjunta de UV/H₂O₂ (POA em sistema homogêneo) na degradação do resíduo de DNS. O mesmo se mostrou-se eficaz na degradação do DNS após 210 minutos de operação, porém foi constatado a formação de intermediários aos quais não foi possível identificar, podem ser piores ou iguais, as vezes só mascara a cor. Foi utilizado o mesmo fotorreator nos ensaios de degradação deste estudo.

3.2) Estudo de Fotodegradação de Fenol por POA em Sistema Heterogêneo

Um estudo realizado por Paschoalino (2008), utilizando uma configuração diferente de reator para um processo de degradação POA em sistema heterogêneo utilizando TiO₂ e ZnO como catalisadores, mostrou ser eficiente para a degradação de fenol, avaliando durante o processo a formação de intermediários. Concluiu-se, que seria possível escolher entre um dos catalisadores para promover a degradação já que os mesmos apresentaram perfis semelhantes de fotodegradação do fenol.

3.3) Estudo de Fotodegradação de DNS por POA em Sistema Heterogêneo

Com base nos estudos realizados por Lopes (2018) e Paschoalino (2008), os ensaios foram projetados de maneira a estudar o comportamento de uma fotocatalise utilizando TiO₂ e ZnO como catalisadores em um sistema heterogêneo, em uma configuração de fotorreator previamente analisado para um sistema homogêneo.

4) MATERIAIS E MÉTODOS

4.1) Resíduo de DNS

Utilizou-se o efluente gerado nas práticas realizadas nos laboratórios didáticos, no âmbito da Faculdade de Engenharia – UFU (Figura 3), quais houve a determinação de parâmetros cinéticos de reações enzimáticas.

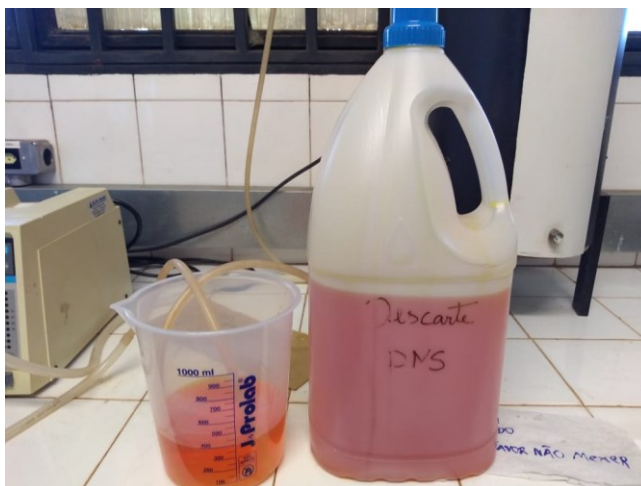


Figura 3 – Resíduo contendo DNS gerado nos módulos experimentais.

4.2) Catalisadores

- Dióxido de Titânio P-25 (DEGUSSA)
- Óxido de Zinco PA ACS (CAAL – Casa Americana de Artigos para Laboratórios LTDA)

4.3) Montagem Experimental

O conjunto experimental utilizado para os ensaios de degradação do DNS, consistiu em um fotorreator tubular em conjunto com béquer de 1 L que serviu como tanque de reciclo e uma bomba peristáltica da marca Master Flex L/S®- Modelo 7550-10.

O reator fotoquímico foi construído em uma estrutura cilíndrica oca de madeira, ao qual seu interior serviu como suporte para as lâmpadas além de proteger o operador devido à radiação UV emitida no processo. O interior do cilindro de madeira consistia de um acoplamento de 3 lâmpadas germicidas da

marca LUCMAT (Flúor 20W GL) nas paredes internas, e a fixação de uma das lâmpadas no centro do fotorreator. O efluente é transportado por meio de uma mangueira de silicone de forma a circundar a lâmpada central, ao qual se iniciava da região inferior até o ponto superior do cilindro. Conexões em “T” em vidro Pyrex[®] foram utilizados nos acoplamentos das mangueiras da bomba ao fotorreator. A Figura 4 ilustra o conjunto experimental, enquanto que as Figuras 5 e 6 permitem a visualização interna no fotorreator.

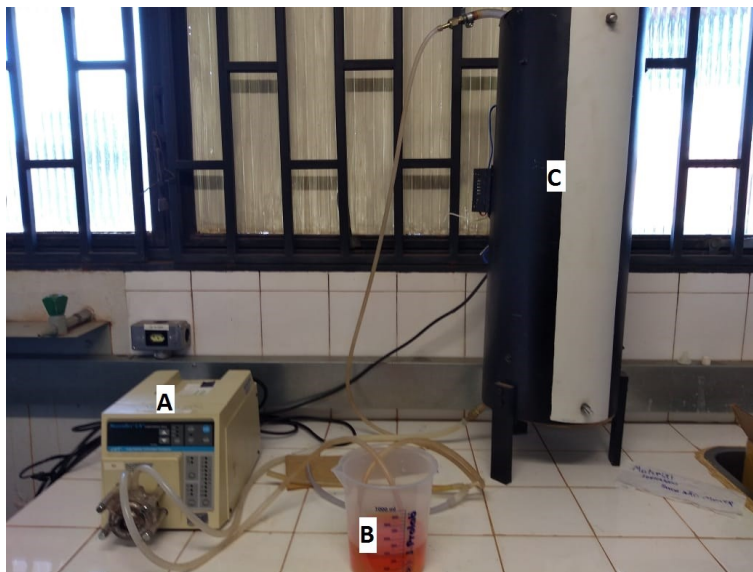


Figura 4 – Conjunto experimental: A = Bomba peristáltica; B = Béquer de recirculação do efluente; C = Fotorreator



Figura 5 – Fotorreator: visão da mangueira de circulação e de uma das lâmpadas germicidas

Características de operação do fotorreator:

- Volume em torno de 600 mL (Definido através do preenchimento com água);
- Tempo de residência para uma vazão de 500 mL/min de 1,2 min.

O tempo de residência é definido como o tempo para o reator processar uma vez seu próprio volume, calculado através da Equação 16 (FOGLER, 2012).

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (16)$$

Sendo, V o volume do reator e v_0 a vazão volumétrica da bomba.

4.4) Ensaios Experimentais

Com base na bibliografia já discutida, foram elaboradas duas condições experimentais para estudo:

- *Condição 1*: Degradação do DNS via fotólise direta (UV) a 254nm;
- *Condição 2*: Degradação do DNS via fotocatalise heterogênea (TiO₂/ZnO/UV)

Para a *condição 1*, avalia-se apenas o efeito da luz UV, cerca de 800 mL do resíduo a ser tratado contendo DNS foi colocado em um béquer antes de ser alimentado no fotorreator. Este volume foi definido a modo que foi necessário um volume superior a 600 mL para se garantir a amostragem (10mL). Após isso, acionou-se a bomba peristáltica dando início a sucção do resíduo de DNS para preenchimento completo do reator, em seguida ligou-se as lâmpadas germicidas e o processo de degradação foi apropriadamente iniciado. A vazão utilizada foi de 500 mL/min e o tempo total de operação de 180 min com a coleta de amostras a cada 15 minutos, incluindo a coleta logo no início (t=0).

Para a *condição 2*, promoveu-se a fotocatalise heterogênea com a adição de uma solução dos catalisadores TiO₂ e ZnO em suspensão na água à uma concentração de 1 g/L em um outro béquer no volume de 500 mL, para uma alimentação separada do efluente, ao qual era alimentado também a um volume de 500 mL. Ao sofrer a primeira passagem no reator, uma breve pausa na bomba

peristáltica foi efetuada, removendo toda a solução de catalisadores em suspensão e deixar a recirculação do efluente em apenas um béquer de volume de 1 L agora sendo este o volume total passando pelo reator. A vazão era de 500 mL/min e o tempo de operação de 3h com amostragem a cada 15 minutos, incluindo a coleta logo no início ($t=0$).

4.5) Análise Espectrofotométrica

Em todas as análises de absorvância utilizou-se o espectrofotômetro da marca Spectrovision, modelo BIO-T6U.

4.5.1) Curva de Calibração:

Uma curva de calibração foi inicialmente construída a partir de uma solução de DNS cuja concentração era conhecida (10 g/L), a partir da qual é possível identificar a concentração do DNS no efluente a ser tratado. Foi necessário 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).

4.5.2) Análise do Perfil de Absorvância

Uma análise do perfil de absorvância no intervalo de comprimento de onda entre 190 a 560 nm foi realizada para cada uma das amostras, com a finalidade de caracterizar o comportamento da degradação do resíduo ao longo do tempo.

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1) Curva de Calibração DNS

Inicialmente foi determinada a concentração de DNS no resíduo a ser tratado pelo processo de degradação, através da elaboração de uma curva de calibração com concentrações pré-estabelecidas no item 3.5.1 (Figura 6). A leitura espectrofotométrica foi realizada a 345 nm conforme estudo realizado por Assis et al. (2013).

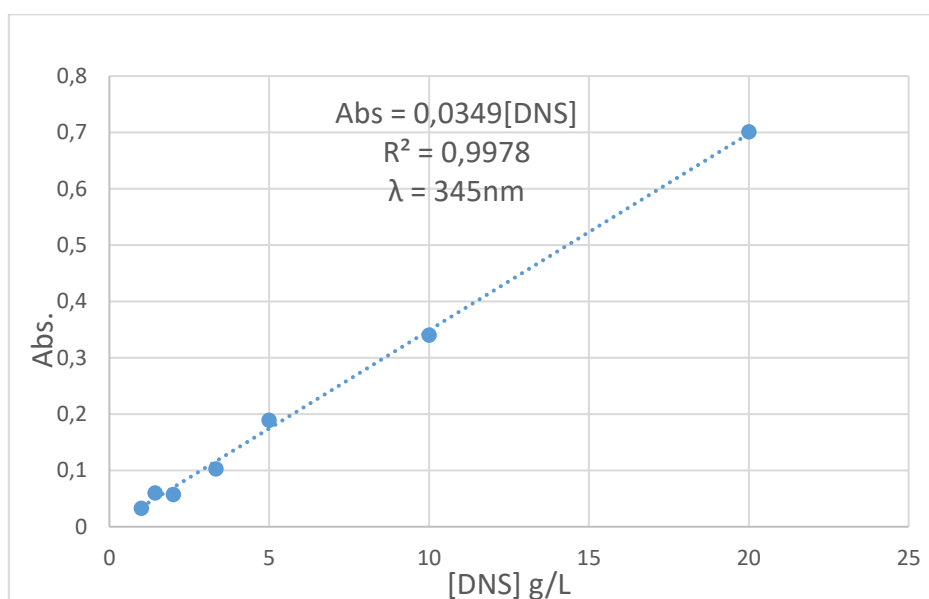


Figura 6 – Curva de calibração do DNS realizada a 345 nm

O ajuste foi de $R^2 = 0,9978$ e a equação que descreve a concentração do DNS em relação à absorvância é ilustrada na Equação 17.

$$[DNS] = \frac{Abs}{0,0349} \quad (17)$$

Deste modo, calculou-se a concentração de DNS presente no resíduo antes das realizações dos ensaios experimentais. Com absorvância de 0,0206, a concentração de DNS encontrada no resíduo corresponde a 0,59025 g/L.

5.2) Avaliação dos resultados da análise do tratamento do resíduo de DNS

Ao longo do tratamento dos dados foi observado que o resíduo de DNS apresentou uma banda de absorção no comprimento de onda em torno de 400 nm para a *condição 1* (Fotólise direta) e em torno de 440 nm para a *condição 2*

(Fotocatálise em sistema heterogêneo) discutidas no item 3.4. Com estes dados foi possível acompanhar a degradação do DNS no efluente por meio de uma análise espectrofotométrica. Foi possível observar o comportamento de degradação do DNS e a geração de subprodutos através de da variação da absorbância em função do comprimento de onda no decorrer do tempo de operação. Os resultados obtidos da degradação do resíduo de DNS pelas duas condições pré-estabelecidas são ilustrados na Figura 7. Dividiu-se cada condição de operação em dois intervalos de tempos, com a finalidade de melhor interpretação dos dados. É possível notar que apenas com a fotólise direta ocorreu total degradação do DNS a partir de 90 minutos de operação, o que não era esperado, considerando investigações anteriores existentes na literatura, este comportamento sugere que possa ter sido pela heterogeneidade do resíduo a ser tratado. Para a fotocatalise é observado o padrão de degradação do DNS como esperado, ocorrendo total degradação, assim como a formação de subprodutos aos quais não foram identificados.

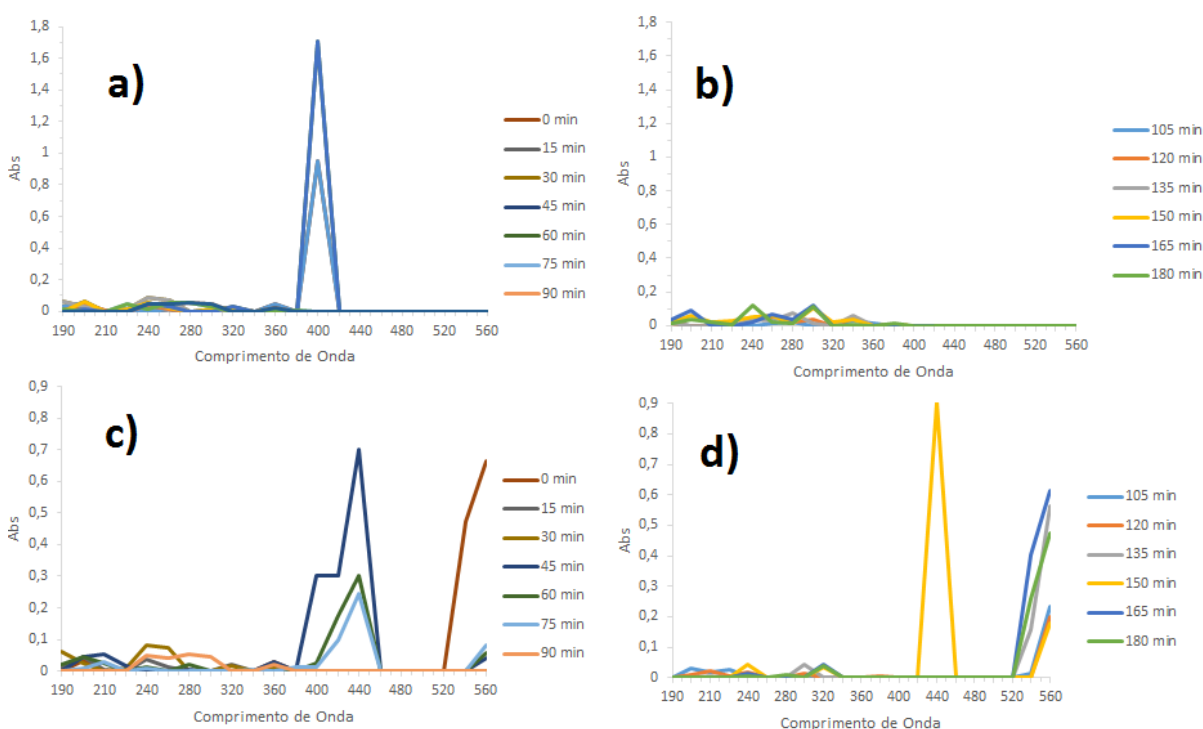


Figura 7 - Espectros de absorção UV-visível em função do tempo – a) fotólise direta no intervalo de tempo de amostragem de 0 à 90 min; b) fotólise direta no intervalo de tempo de amostragem de 105 à 180 min; c) fotocatalise (TiO₂ + ZnO + UV) no intervalo de tempo de

amostragem de 0 à 90 min e d) fotocatalise ($\text{TiO}_2 + \text{ZnO} + \text{UV}$) no intervalo de tempo de amostragem de 105 à 180 min.

Porém, baseando-se em trabalhos semelhantes envolvendo fotocatalise com ação de TiO_2 e ZnO como catalisadores, os subprodutos formados na degradação de um contaminante tendem a possuírem menor ou quase nula toxicidade, podendo o efluente após degradação ser utilizada em um processo de tratamento por via biológica para total segurança de degradação do poluente.

6) CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos objetivos definidos, foi possível observar degradação do resíduo de DNS gerado nos laboratórios didáticos da Faculdade de Engenharia Química – UFU utilizando os processos oxidativos avançados.

Inicialmente a concentração de DNS existente no resíduo a ser tratado era de 0,59025 g/L. Ambas as condições de operação estabelecidas mostraram serem eficientes para a degradação do DNS, embora a condição 1 (fotólise direta) era esperado que não conseguisse eliminar todo contaminante, porém tal comportamento pode se dar pela heterogeneidade do resíduo. Pela condição 2 (fotocatalise), obteve-se total degradação, porém com formação de subprodutos, porém espera-se que os mesmos sejam menos tóxicos do que o DNS e então assim possa ser utilizado um procedimento de degradação biodegradável para total tratamento do resíduo, como por exemplo utilização de microrganismos. Assim, recomenda-se os seguintes estudos para futuros trabalhos:

- Fotocatalise utilizando ambos catalisadores separadamente para a mesma configuração do reator fotoquímico, para apenas verificar se é mais rápido;
- Utilizar de técnicas de caracterização de compostos químicos tal como Cromatografia Gasosa para identificar se os intermediários ou subprodutos formados são menos nocivos que o contaminante inicial (DNS)

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-EKABI, H., SERPONE, N. **Kinetic Studies in heterogeneous photocatalysis**. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on glass matrix. *J. Phys. Chem.* v.92, n.20, p.5726-5731, 1988.

ANANDAN, S., VINU, A. , LOVELY, K. L. P. S. , GOKULAKRISHNAN, N. , SRINIVASU, P. , MORI, T. , MURUGESAN, V. , SIVAMURUGAN, V. , ARIGA, K. **Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.266, n.1-2, p.149-157, abr.2007.

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.

CHEN, C. C. **Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.264, n.1-2, p.82- 92, mar. 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1ed. Editora da Universidade de São Paulo, 1981, 377p

DAVIS, A. P., TSENG, J. M., HUANG, C. P. **Photocatalytic oxidation reactions at the semiconductors/water interface**. Newark, Delaware: Department of civil engineering-University of Delaware, 1989. 122p. (Project completion report grant number: 14.08.001-G1216).

FARRERAS, J. G., CURCÓ, D. **Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos**, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; Red CYTED VIII-G, cap. 9, 2001.

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.

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.

GUPTA, T. K. **Applications of zinc oxide varistors.** J. Am. Ceram. Soc., v.7, n.83, p.1817-1840, 1990.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis Today, v.53, n.1, p.115-129, out. 1999.

HUANG, C. P. , DONG, C. , TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** Waste Manage, v.13, p.361-377, 1993.

JARDIM, W. F., MORAES, S. G., TAKIYAMA, M. M. K. **Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates.** Water Res., v.31, n.7, p.1728-1732, 1997.

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

LAKSHMI, S., RENGANATHAN, R., GUJITA, S. **Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.88, n.2-3, p.163-167, mai. 1995

LEE, D. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999, 429p.

LEE, J., LI, Z., HODGSON, M., METSON, J., ASAVOD, A. , GAO, W. **Structural, electrical and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering**. Current Applied Physics, v.4, p.398-401, 2004.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment**. Chem. Rev. v.93, n.2, p.671-698, 1993.

LI, Z., GAO, W. *ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering*. *Materials Letters*. v.58, p.1363-1370, 2004.

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.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis (Review). *Applied Catalysis B: Environmental*, v.23, n.2-3, p.89-114, nov. 1999.

LOPES, Erisson Paulo Borges. **Desenvolvimento de protocolo de tratamento de resíduos de DNS**. 2018. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MATTHEWS, R. W. **Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions**. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, v.80, p.457-471, 1984.

MORRISON, R., BOYD, R. *Química orgânica*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996, 1001p.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., TANAKA, M., ITAKA, A. **Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder.** Bull, Chem. Soc. Jpn, v.58, p.2015-2022, 1985.

PASCHOALINO, Flavia Cristina Sertori. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol.** 2008. 86 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

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).

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).

SERPONE, N. **Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis.** *Sol. Energy Mater.* Sol. Cells, v.38, p.369-379, 1995.

“SIGMA-ALDRICH LIBRARY OF CHEMICAL SAFETY DATA” . Robert E. Lenza eds., 1 ed. Estados Unidos, 1985.

SUMNER, J.B. Dinitro salicylic Acid: **A reagente 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.

SUN, L., CHENG, W., LIN, F., MA, X., SHI, W. **Changes of structure and optical energy gap induced by oxygen pressure during the deposition of ZnO films.** Physica B. v.381, p.109-112, 2006.

SURI, R. P. S. , LIU, J. , HAND, D. W. , CRITTENDEN, J. C. , PERRAM, D. L. , MULLINS, M. E. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water.** Water Environ. Res., v.65, n.5, p.665-673, 1993

TAMBANI, P.C. **Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂.** Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da USP, 2011.

TAKIYAMA, MÁRCIA MATIKO KONDO. **Fotodegradação de compostos orgânicos por catálise heterogênea.** Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1990. 86p. Dissertação (Mestrado)

WONG, J. C. S., LINSEBIGLER, A., LU, G., FAN, J., YATES, J. T. Jr. **Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110) single crystal and powdered TiO₂ surfaces.** J. Phys. Chem., v.99, p.335-344, 1995.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-325, mai./jun. 1998.

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

	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
190 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
200 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
210 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
220 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
240 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
260 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
280 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
320 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
340 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
360 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
380 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
400 nm	4,968	0	0	4,919	5,052	3,987	3,979	4,082	4,116	3,946	4,199	4,006	4,483
420 nm	4,847	4,34	4,333	4,326	4,87	4,624	0	0	5,524	0	4,013	4,07	4,033
440 nm	4,067	4,128	3,989	4,021	4,053	4,091	4,022	4,113	4,022	4,027	3,91	3,897	3,83
460 nm	4,512	4,504	4,642	4,767	4,753	4,305	4,295	4,29	4,387	4,399	4,376	4,439	4,358
480 nm	2,302	2,237	2,262	2,309	2,298	2,261	2,302	2,299	2,302	2,321	2,278	2,297	2,291
500 nm	0,853	0,823	0,835	0,852	0,844	0,833	0,845	0,845	0,849	0,855	0,837	0,846	0,841
520 nm	0,373	0,358	0,358	0,37	0,365	0,359	0,363	0,365	0,368	0,37	0,362	0,368	0,364
540 nm	0,171	0,162	0,162	0,167	0,163	0,16	0,161	0,163	0,167	0,167	0,162	0,166	0,163
560 nm	0,084	0,078	0,076	0,079	0,075	0,072	0,072	0,075	0,078	0,078	0,075	0,078	0,075

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 (10 g/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
190 nm	0,031	0,008	0,06	0	0	0,012	0,001	0,019	0,013	0,016	0,022	0,034	0,01
200 nm	0,058	0,047	0,026	0,064	0,016	0	0	0	0	0	0,063	0,088	0,037
210 nm	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0,021	0	0,021
220 nm	0	0	0,01	0,016	0	0,049	0	0	0	0	0,032	0	0,009
240 nm	0	0,038	0,084	0,051	0,046	0,01	0,049	0	0,039	0,0347	0,055	0,025	0,124
260 nm	0,01	0,012	0,073	0,022	0,027	0,052	0,043	0,016	0,052	0,029	0,06	0,064	0,021
280 nm	0	0	0	0	0	0,053	0,055	0,025	0,019	0,077	0,01	0,036	0,011
300 nm	0	0	0	0,015	0	0,033	0,044	0	0,037	0,016	0,108	0,123	0,112
320 nm	0,024	0,021	0,018	0,018	0,033	0	0	0,006	0	0	0,02	0	0
340 nm	0	0	0	0	0	0	0	0,028	0,044	0,057	0,034	0	0,007
360 nm	0,042	0,02	0,014	0,014	0	0,005	0,02	0,012	0	0	0	0	0
380 nm	0	0	0	0	0	0,009	0	0	0,007	0	0,006	0	0,016
400 nm	0,947	0	0	0	1,709	0	0	0	0	0	0	0	0
420 nm	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
460 nm	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
500 nm	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
540 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
560 nm	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 de Fotocatálise (UV + TiO₂ + ZnO) - 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
190 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
200 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
210 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
220 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
240 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
260 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
280 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
320 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
340 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
360 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
380 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
400 nm	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
440 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
460 nm	2,872	3,455	3,333	3,404	3,446	3,618	0	4,282	4,199	0	3,934	0	0
480 nm	1,686	1,419	4,345	1,381	1,398	1,432	1,747	1,566	1,541	1,938	1,534	2,093	1,898
500 nm	1,227	0,658	0,582	0,612	0,612	0,651	0,95	0,791	0,76	1,132	0,759	1,299	1,104
520 nm	1,031	0,402	0,329	0,356	0,356	0,394	0,684	0,536	0,503	0,859	0,5	1,031	847
540 nm	0,907	0,287	0,218	0,245	0,245	0,283	0,563	0,423	0,391	0,733	0,395	0,903	0,728
560 nm	0,821	0,231	0,166	0,152	0,152	0,23	0,499	0,367	0,336	0,667	0,341	0,831	0,664

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

Tabela A4 – Fotocatálise (UV + TiO₂ + ZnO) - Dados de Absorbância levantados utilizando DNS (10 g/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
190 nm	0	0,001	0,026	0	0,021	0,002	0	0	0	0	0	0	0
200 nm	0,033	0,025	0,047	0,046	0,044	0,009	0,002	0,029	0,01	0	0	0	0
210 nm	0	0,025	0,033	0,052	0,027	0,03	0	0,02	0,024	0,005	0	0	0
220 nm	0	0,063	0	0,018	0,002	0	0	0,028	0,007	0	0	0	0
240 nm	0	0,017	0,015	0	0,012	0,007	0	0,007	0,02	0,001	0,042	0,015	0,006
260 nm	0	0,009	0,01	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0
280 nm	0	0,013	0	0,006	0,022	0	0	0	0	0	0,003	0	0,011
300 nm	0	0	0	0	0	0	0,014	0,003	0,012	0,043	0	0	0
320 nm	0	0,017	0,027	0,001	0	0	0	0	0	0,001	0,035	0,045	0,038
340 nm	0	0	0	0	0	0,004	0	0	0	0	0	0	0
360 nm	0,03	0,021	0,013	0,028	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0
380 nm	0	0	0	0	0,002	0,012	0,001	0	0,007	0	0	0	0
400 nm	0	0,134	0,418	0,3	0,027	0,013	0	0	0	0	0	0	0
420 nm	0	0,168	0,312	0,303	0,174	0,1	0	0	0	0	0	0	0
440 nm	0	0,373	0	0,7	0,304	0,244	0	0	0	0	0,906	0	0
460 nm	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
500 nm	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
540 nm	0,474	0	0	0	0	0	0,167	0,012	0	0,156	0	0,403	0,257
560 nm	0,084	0,078	0,076	0,079	0,075	0,072	0,072	0,075	0,078	0,078	0,075	0,078	0,075