Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

MÔNICA PAQUESE FRACCA

**Acoplamento das Micro-ondas ao Processo Oxidativo
Avançado UV/H₂O₂ para a Degradação de Corantes Ácidos**

São Carlos-SP

2014

Mônica Paquese Fracca

**Acoplamento das Micro-ondas ao Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂
para a Degradação de Corantes Ácidos**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos
da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos - SP

2014

AGRADECIMENTOS

Sei que aqui não conseguirei agradecer a todas as pessoas que de alguma forma, contribuíram para esta conquista, mas não deixarei de citar as mais especiais.

Agradeço a meus pais e minha irmã, que me apoiaram e fizeram de tudo para que eu alcançasse mais essa conquista. Obrigada por toda compreensão e amor.

Ao Rodrigo por estar sempre ao meu lado me dando força em todos os momentos da nossa jornada e que continuemos seguindo em frente juntos por muito tempo. Obrigada por todo amor e paciência.

A Kátia e Cris que mesmo longe sempre me aconselharam nos momentos de dúvidas e torceram por mim.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho, possibilitando meu crescimento profissional. Obrigada pelo aprendizado.

A Prof. Dra. Eny Maria Vieira e seus alunos pela disposição e ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais: Ana, Dulce, Katherine, Natália, Ricardo (agregado), Rodrigo, Thiago e Ulisses, por todo auxílio para realização deste trabalho, pelos momentos de descontração e por me acolherem tão bem.

RESUMO

FRACCA, M. P. **Acoplamento das Micro-ondas ao Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ para a Degradação de Corantes Ácidos**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Os efluentes corados ainda são um problema em estações de tratamento de esgoto. Os corantes normalmente apresentam estruturas complexas e difíceis de serem degradadas por processos convencionais, entrando no meio ambiente aquático e causando impacto visual, mudanças nas características físico-químicas da água, prejudicam a fotossíntese do meio e podem apresentar efeitos ecotóxicos. Para o tratamento de vários tipos de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são eficientes, rápidos e promovem uma oxidação não seletiva. Os POAs podem se tornar mais eficazes com o acoplamento de outras tecnologias, como as micro-ondas. As micro-ondas não possuem energia suficiente para quebrar as ligações intermoleculares, mas quando somadas ao processo UV/H₂O₂ pode haver um efeito sinérgico melhorando o desempenho do POA. Neste trabalho, buscou-se a otimização do processo UV/H₂O₂ acoplado às micro-ondas utilizando-se uma lâmpada de descarga sem eletrodo (LDE) de Hg e Fe. Utilizou-se um planejamento experimental para estudar a degradação de uma mistura de três corantes ácidos de classes diferentes: Acid Blue 9 (C.I. 42090, triarilmetano), Acid Red 92 (C.I. 45410, xanteno) e Acid Yellow 23 (C.I. 19140, monoazo). A variável-resposta observada foi a concentração residual dos corantes medida por CLAE. As condições ótimas para o tratamento foram: concentração inicial de peróxido de hidrogênio = 125 mg L⁻¹, pH = 6,2 e vazão = 800 mL min⁻¹. Em 180 min de tratamento, correspondente a 45 min de irradiação alcançou-se uma degradação de 23, 20 e 98% para AB9, AR92 e AY23 respectivamente. O modelo cinético foi de pseudo 1ª ordem para o AY23, com $k = (1,7 \pm 0,041) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,990$. Não foi possível determinar a cinética de degradação do AB9 e do AR92 por causa da baixa degradação alcançada (aproximadamente uma ordem de grandeza menor). A partir das análises de espectrometria de massas, observou-se um único produto de degradação: o AY23 monohidroxilado. Esse produto não apresentou ecotoxicidade para o organismo-teste *L. sativa*. No entanto, ele foi tóxico para o organismo *D. similis*, imobilizando os microcrustáceos em todas as diluições testadas.

Palavras-chaves: Corantes ácidos; POA; UV/H₂O₂; Micro-ondas. Planejamento experimental.

ABSTRACT

FRACCA, M. P. **Coupling Microwaves to the UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process for Acid Dyes Degradation**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Colored effluents are still a problem in wastewater treatment plants. Dyes usually have complex structures that are difficult to be degraded by conventional processes, thus entering into the aquatic environment and causing visual impact, changes in the water physicochemical characteristics, impairing photosynthesis, and posing ecotoxic effects. For the treatment of various types of wastewater, the Advanced Oxidation Processes (AOP) are efficient, fast and promote non-selective oxidation. AOPs can become more effective by coupling them to other technologies, such as microwaves. Microwaves do not have enough energy to break intermolecular bonds, but when coupled to the UV/H₂O₂ process, there may be a synergistic effect improving the AOP performance. In this study, the UV/H₂O₂ process coupled to microwaves, using an Hg and Fe electrodeless discharge lamp (EDL), was optimized. An experimental design was performed to study the degradation of a mixture of three acid dyes of different classes: Acid Blue 9 (C.I. 42090, triarylmethane), Acid Red 92 (C.I. 45410, xanthene), and Acid Yellow 23 (C.I. 19140, monoazo). The observed response variable was the residual concentration of the dyes measured by HPLC. The optimum conditions for the treatment were: initial hydrogen peroxide concentration = 125 mg L⁻¹, pH = 6.2, and flow rate = 800 mL min⁻¹. In 180 min of treatment, corresponding to 45 min of irradiation, it was achieved a degradation of 23, 20, and 98% for AB9, AR92, and AY23 respectively. The AY23 degradation followed a pseudo-first-order kinetic model, with $k = (1.7 \pm 0,041) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $R^2 = 0.990$. It was not possible to determine the degradation kinetics of AB9 and AR92 due to the low degradation achieved (approximately one order of magnitude lower). From mass spectrometry analyses, only one degradation product was observed: monohydroxylated AY23. That product showed no ecotoxicity towards the test-organism *L. sativa*. However, it was toxic towards the test-organism *D. similis*, immobilizing the microcrustaceans in all tested dilutions.

Keywords: Acid dyes; AOP; UV/H₂O₂; Microwaves; Experimental design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de grupos Cromóforos.	14
Figura 2 – Grupo cromóforo Azo.	17
Figura 3 – Grupo cromóforo triarilmetano.	17
Figura 4 – Grupo cromóforo hidróxixantenico desprotonado.	18
Figura 5 – Ressonância para o grupo cromóforo dos aminoxantenos.	18
Figura 6 – Remoção de DQO para diferentes processos para uma amostra de lixiviado de aterro sanitário.	23
Figura 7 – Remoção de COT em função do pH para uma amostra de lixiviado de aterro sanitário.	24
Figura 8 – Princípio de funcionamento de uma LDE (Hg – LDE).	26
Figura 9 – Esquema de um forno de micro-ondas doméstico.	28
Figura 10 – Forno de micro-ondas modificado: (1) magnetron; (2) Reator com LDE e barra de agitação magnética; (3) placa de alumínio; (4) agitador magnético; (5) pirômetro de infravermelho; (6) circulador de água; e (7) absorvedor sólido.	30
Figura 11 – Forno de micro-ondas em batelada com reciclo: (1) magnetron; (2) bomba de ar; (3) bomba peristáltica; (4) condensador; (5) LDE; (6) reator; e (7) amostrador.	30
Figura 12 – Comparação entre técnicas de degradação com e sem micro-ondas: PCO – photocatalytic oxidation; MW – microwaves.	32
Figura 13 – Estrutura química do corante Acid Blue 9.	34
Figura 14 – Estrutura química do corante Acid Red 92.	35
Figura 15 – Estrutura química do corante Acid Yellow 23.	35
Figura 16 – Espectros de absorção no UV-Vis: (a) corantes AY23, AB9, AR92 (10 mg L ⁻¹) e (b) mistura deles (10 mg L ⁻¹ de cada).	36
Figura 17 – Esquema do sistema reacional.	36
Figura 18 – Forno de micro-ondas adaptado.	37
Figura 19 – LDE Fusion UV Systems Inc [®]	37
Figura 20 – Reator fotoquímico.	38
Figura 21 – Saída espectral da LDE e a transmitância do vidro Pyrex [®] usado no reator (1 mm).	38
Figura 22 – Planejamento Composto Central para três fatores: (●) pontos fatoriais; (o) pontos axiais; e (□) ponto central.	42
Figura 23 – Gradiente de eluição.	43
Figura 24 – Cromatograma de uma solução contendo aproximadamente 10 mg L ⁻¹ de AY23 (t _R = 6,0 min), AB9 (t _R = 7,0 min) e AR92 (t _R = 11,0 min).	49
Figura 25 – Curvas analíticas: AY23, AR92 e AB9.	50
Figura 26 – Gráfico de Pareto da degradação do AY23.	52
Figura 27 – Representação geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2 ³ para a mistura dos corantes: (A) AB9; (B) AR92; e (C) AY23.	53
Figura 28 – Superfícies obtidas com o planejamento fatorial 2 ³ para a degradação do AY23: (A) pH × H ₂ O ₂ ; (B) Vazão × H ₂ O ₂ ; e (C) Vazão × pH.	54
Figura 29 – Degradações (%) obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação.	55
Figura 30 – Região ótima de degradação para a mistura AY23 (vazão = 800 mL min ⁻¹).	58
Figura 31 – Confirmação da melhor vazão para o sistema de degradação.	58
Figura 32 – Curvas de degradação dos corantes.	60
Figura 33 – Cromatogramas do AY23 para diferentes tempos de degradação.	60
Figura 34 – Análise cromatográfica da solução inicial de AB9: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 7,3 min.	62
Figura 35 – Estrutura correspondente a m/z 747.	63

Figura 36 – Análise cromatográfica da solução inicial de AR92: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 11,3 min.	64
Figura 37 – Íon do AR92 m/z 784.	64
Figura 38 – Análise cromatográfica da solução inicial de AY23: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 6,0 min.	65
Figura 39 – Íon AY23 correspondente a m/z 467.	65
Figura 40 – Análise cromatográfica da solução de AY23 após 30 min de tratamento: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 2,2 min.	66
Figura 41 – Análise cromatográfica da solução AY23 após 180 min de tratamento: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 2,2 min.	67
Figura 42 – Espectro de íons fragmentos do produto formado após tratamento (m/z 241).	68
Figura 43 – Proposta do produto formado.	68
Figura 44 – Mecanismo de fragmentação proposto para o produto formado.	68
Figura 45 – Comparação entre os espectros UV-Vis da solução do corante AY23 antes e após tratamento.	69
Figura 46 – Análise cromatográfica da mistura dos corantes com 180 min de tratamento: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 2,2 min.	70
Figura 47 – Índice de germinação (%) nas diferentes amostras testadas.	71
Figura 48 – Degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 para o processo H_2O_2	72
Figura 49 – Degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 para o processo H_2O_2/MO	72
Figura 50 – Resultados da degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 com MO.	73
Figura 51 – Resultados da degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 com UV/MO.	74
Figura 52 – Comparação entre os processos H_2O_2 , H_2O_2/MO , UV/MO, MO e UV/ H_2O_2/MO , para o corante AY23.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplo de corantes com: Colour Index Generic Names (CIGN), Colour Index Constitution Numbers (CICN), e estrutura química.	16
Tabela 2 – Aditivos utilizados no processo da indústria têxtil.	20
Tabela 3 – Alguns tipos de POAs.	21
Tabela 4 – Tipos de LDE e respectivos comprimentos de onda emitidos (principais).	26
Tabela 5 – Desempenho do processo UV/H ₂ O ₂ /MO em alguns estudos.	31
Tabela 6 – Fatores e níveis do planejamento 2 ³	40
Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial 2 ³ executado (níveis codificados).	40
Tabela 8 – Condições utilizadas no espectrofotômetro de massas por <i>electrospray</i>	44
Tabela 9 – Parâmetros da equação de regressão linear e o coeficiente de determinação para as curvas analíticas dos corantes.	50
Tabela 10 – Planejamento fatorial 2 ³ : Fatores, níveis e resultados.	50
Tabela 11 – Efeitos das variáveis para AY23.	51
Tabela 12 - ANOVA para a variável-resposta (% de degradação) do planejamento fatorial 2 ³ para o AY23.	52
Tabela 13 – Valores calculados para o caminho de máxima inclinação e respectivos resultados (fatores não codificados).	54
Tabela 14 – Segundo planejamento fatorial 2 ³ : Fatores, níveis e resultados.	55
Tabela 15 – ANOVA para a variável-resposta (% de degradação) do segundo planejamento fatorial 2 ³ para o AY23.	56
Tabela 16 – Planejamento Composto Central (PCC): Fatores, níveis e resultados.	57
Tabela 17 – ANOVA para a variável-resposta (% de degradação) do PCC para o AY23.	57
Tabela 18 – Constante cinética de degradação (<i>k</i>) e coeficiente de determinação (R ²) dos corantes.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC – American Association of Textile Chemists and Colorists
ABIA – Associação Brasileira da Indústria de Alimentação
ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de confecção
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AB9 – Acid Blue 9
AO7 – Acid Orange 7
AR92 – Acid Red 92
AY23 – Acid Yellow 23
ANOVA – Análise de Variância
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CE₅₀ – Concentração de Efeito a 50% dos organismos-teste (%)
C.I. – Colour Index
CICN – Colour Index Constitution Numbers
CIGN – Colour Index Generic Names
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COT – Carbono Orgânico Total
DAD – Detector de Arranjo de Diodos
DBO – Demanda Biológica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
ESI – Electrospray ionization
ETAD – Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
IG – Índice de Germinação (%)
IQA – Índice de Qualidade de água
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LC/MS/MS – Cromatografia Líquida com Espectroscopia de Massas acoplada à Espectroscopia de Massas
LDE – Lâmpada de Descarga sem Eletrodos
MO – Micro-ondas
MQ_R – Médias Quadráticas da Regressão
MQ_r – Médias Quadráticas da Resíduo
MQ_{faj} – Média da Falta de Ajuste

MQ_{ep} – Média do Erro Puro

m/z – massa / carga

PC – Ponto Central

PCC – Planejamento Composto Central

POA – Processos oxidativos avançados

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta

SDC – Society of dyes and colourists

SS – Sólidos Suspensos

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

t_R – tempo de retenção

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	<i>Corantes</i>	14
2.1.1	Corantes azóico	16
2.1.2	Corantes triarilmetanos	17
2.1.3	Corantes xantenos	18
2.1.4	A geração e problemas causados por efluente corados	18
2.1.5	Processos de Tratamento de efluentes corados	20
2.2	<i>Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	21
2.2.1	UV/H₂O₂	22
2.3	<i>Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos (LDE)</i>	25
2.4	<i>Micro-ondas (MO)</i>	27
2.4.1	Forno de MO doméstico	28
2.4.2	Adaptações dos fornos de micro-ondas domésticos	29
2.5	<i>Acoplamento UV/H₂O₂/MO</i>	30
3	OBJETIVO	33
3.1	<i>Metas</i>	33
3	METODOLOGIA	34
3.1	<i>Corantes</i>	34
3.2	<i>Sistema para degradação</i>	36
3.3	<i>Planejamento Experimental</i>	38
3.3.1	Planejamento Fatorial (2^k)	39
3.3.2	Planejamento Composto Central	41
3.4	<i>Procedimento Operacional</i>	42
3.5	<i>Verificação da Eficiência do Processo</i>	43
3.5.1	Avaliação da Degradação por CLAE	43
3.5.2	Mineralização	44
3.5.3	Identificação de Intermediários de Degradação por LC- MS/MS	44
3.5.4	Análises de Ecotoxicidade	45
4	RESULTADO E DISCUSSÃO	49
4.1	<i>Estudo e Otimização do Processo</i>	49
4.2	<i>Cinética de Degradação</i>	59
4.3	<i>Eficiência do Processo</i>	61
4.3.2	Identificação dos produtos de degradação por LC-MS/MS	61
4.3.3	Ensaio de Ecotoxicidade	70
4.4	<i>Avaliação dos processos H₂O₂, H₂O₂/MO, UV/MO e MO</i>	71
5.	CONCLUSÃO	76

1 INTRODUÇÃO

“A água é a seiva essencial do nosso planeta, com o poder de gerar, manter, receber e finalmente unificar a vida.” (UNESCO-IHP, 2009)

A distribuição da água doce no planeta é desigual, sendo que aproximadamente um quinto da atual população não tem acesso à água potável. A qualidade da água está em queda pela emissão de poluentes industriais, esgoto não tratado e o uso intensivo de fertilizantes agrícolas. Aproximadamente 2,4 bilhões de pessoas no mundo não têm serviço de saneamento básico, o que aumenta o risco de doenças. O crescimento demográfico, urbano e econômico contribuem para a crescente necessidade de alimentos, água e energia (JOHNSTON et al., 2012).

No Brasil, o Índice de Qualidade de Água (IQA) calculado pela Agência Nacional de Água (ANA, 2012) no informe de 2012, mas com dados coletados de 2010, mostra que 6% dos pontos de monitoramento apresentavam condições ótimas de qualidade, 75% condições boas, 12% regulares, 6% ruins e 1% péssimas. Os pontos monitorados com IQA ruim ou péssimo localizavam-se em corpos hídricos que atravessam áreas urbanas densamente povoadas e industrializadas.

Os efluentes corados gerados pelas indústrias, quando despejados em rios e lagos, causam impacto visual, afetam a fotossíntese e podem alterar características físico-químicas do meio. A complexa estrutura de um corante sintético é difícil para a biodegradação. Alguns desses compostos podem ficar até 50 anos no ambiente aquático, ao passo que outros, de fácil biodegradação, muitas vezes envolvem produtos secundários tóxicos. Da produção mundial de corantes sintéticos, estima-se que 15% destes são lançados ao meio ambiente durante sua síntese, processamento ou aplicação (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991).

Investir em novas tecnologias para o tratamento desse tipo de efluente é uma necessidade para minimizar prejuízos ao meio ambiente. Essas novas tecnologias devem ser atraentes do ponto de vista da efetiva remoção do poluente e da relação custo-benefício.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), caracterizados pela geração *in situ* do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), são uma opção possível para o tratamento de poluentes recalcitrantes. Esses processos podem mineralizar os poluentes (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Alguns autores como Al-kdasi et al. (2004) e Oller et al. (2011) publicaram revisões sobre a aplicação e a eficiência dos POAs para o tratamento de diversos efluentes, incluindo os têxteis.

O processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ necessita apenas de peróxido de hidrogênio, uma fonte de radiação UV e um reator, portanto, é um processo simples. Estudos mostram sua eficiente aplicação para a purificação de água e o tratamento de efluentes (TUHKANEN, 2004).

Pesquisas recentes têm utilizado lâmpadas de descarga sem eletrodo (LDE) para a geração de radiação UV a partir das micro-ondas. Os efeitos térmicos e a polarização espacial das substâncias pela radiação micro-ondas podem tornar o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ mais eficiente, ou seja, melhora a degradação dos poluentes (REMYA; LIN, 2011).

O acoplamento das micro-ondas com o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ está se tornando atrativo para mais estudos e o desenvolvimento de tratamento de efluentes.

Neste projeto estudou-se o acoplamento das micro-ondas ao processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ para o tratamento de uma solução corada com três corantes ácidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes

Em 1856, William Henry Perkin produziu o primeiro corante sintético, chamado *Mauve*, patenteou sua descoberta e iniciou uma fábrica de corantes. Portanto, até meados do século XIX, a grande maioria dos corantes utilizados era de origem natural (ZOLLINGER, 1991). A era pós-segunda guerra mundial caracterizou-se pelo desenvolvimento de pigmentos e corantes industriais e, a partir de 1970, começou a preocupação com o que corantes sintéticos poderiam causar ao meio ambiente. Em 1974, criou-se a Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry (ETAD) para fiscalizar a fabricação mundial de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) define os corantes como “substâncias coloridas que quando aplicadas a um material lhe conferem cor. São caracterizados por sua habilidade de absorver luz visível (400 a 700 nm) e por essa razão apresentam cor” (ABIQUIM, 2012)¹.

Compostos orgânicos coloridos apresentam um grupo cromóforo ligado a um sistema de duplas conjugadas. Esses grupos cromóforos apresentam ligações insaturadas tais como $>C=O$ e $-N=N-$, como mostrado na Figura 1 (ZOLLINGER, 1991).

Figura 1 – Exemplo de grupos cromóforos característicos.

Fonte: Autoria própria.

¹ Disponível em: <<http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>.

Os corantes apresentam estruturas químicas complexas e por este motivo não é comum o emprego da nomenclatura química IUPAC sistemática ou oficial para estas moléculas, apenas nomes comerciais. O elevado número de corantes sintéticos contribuiu para a criação do Colour Index (C.I.), pela “Society of Dyers and Colourists”, onde estes são listados a partir de nomes e números (ABIQUIM, 2012). Esse índice, de referência internacional, pode ser usado para a procura de nomes genéricos, estruturas químicas, empresas que oferecem esses corantes e detalhes técnicos de aplicação de muitos corantes.

O índice utiliza uma forma dupla de listagem: uma o Colour Index Generic Names (CIGN), o qual descreve um produto comercial pela sua classe de uso e sua tonalidade, seguido de um número, por exemplo: Direct Red 122; a outra é o Colour Index Constitution Numbers (CICN), relacionada à estrutura química. Essa classificação, CICN, é feita por cinco números e quando o corante ou pigmento diferencia-se apenas pelo metal ou ácido usado para a formação de sal, uma subdivisão é feita com adição de um sexto número, por exemplo: C.I. Pigment Red 48 (C.I. 15865) é um sal de sódio e o C.I. Pigment Red 48:1 (C.I. 15865:1) é um sal de bário (SDC, 2013)². A Tabela 1 mostra alguns exemplos de corantes, seus Colour Index Generic Names (CIGN) e respectivos Colour Index Constitution Numbers (CICN).

Os corantes também são classificados: (a) pelo seu uso (diretos, ácidos, azóicos, reativos, dispersos, branqueadores óticos, à cuba ou à tina, ao enxofre e ao cromo) e (b) por sua estrutura química (azo, antraquinonas, sulfurosos, triarilmetanos etc.).

² Disponível em: < <http://www.colour-index.com/> >.

Tabela 1 – Exemplo de corantes com: Colour Index Generic Names (CIGN), Colour Index Constitution Numbers (CICN), e estrutura química.

CIGN	CICN	Estrutura
Acid Orange 50	13150
Mordant Red 77	45300
Basic Violet 3	42555

2.1.1 Corantes azóicos

A característica dos corantes da classe azóica é a presença do grupamento cromóforo azo ($-N=N-$), geralmente ligado a um anel benzênico ou naftênico, como mostrado na Figura 2. Esta classe é subdividida de acordo com a quantidade de grupos azo que a molécula apresenta. Quando apresenta um único grupo azo, são chamados de monoazos; quando apresentam dois grupos azo, são denominados diazo; e assim por diante. Os corantes azóicos são facilmente fabricados, formando uma grande classe de compostos sintéticos e apresentam uma vasta série de aplicações (fibras naturais e sintéticas, pigmentos e solventes e ainda em menor quantidade para aplicações não têxteis).

Figura 2 – Grupo cromóforo Azo.

Fonte: Autoria própria.

Os corantes monoazo podem ser solúveis ou insolúveis em água; isso dependerá de existirem ou não grupos carboxila, sulfonatos ou formadores de sais (ZOLLINGER, 1991; SDC, AATCC, 1971).

A classe dos corantes azóicos é a mais importante, pois representa 60 a 70% dos corantes utilizados nas indústrias (ETAD, 2012).

2.1.2 Corantes triarilmetanos

O grupo cromóforo dessa classe é o quinonóide (Figura 3). O nome triarilmetano é devido ao carbono central estar ligado a três grupos arila. Sua coloração geralmente é vermelha, violeta, azul ou verde, tem alto poder tintorial e tonalidades brilhantes. Está incluído nas classes de corantes básico, ácido, direto, mordente e solvente (ZOLLINGER, 1991; SDC, AATCC, 1971).

Figura 3 – Grupo cromóforo triarilmetano.

Fonte: Autoria própria.

2.1.3 Corantes xantenos

A classe dos xantenos é subdividida em amino, amino hidróxi e hidróxi-derivados. A estrutura de um hidróxixanteno, estável com a perda de um próton, apresenta como grupo cromóforo três anéis aromáticos ligados linearmente, sendo que o anel central apresenta um átomo de oxigênio como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Grupo cromóforo hidróxixantênico desprotonado.

Fonte: Autoria própria.

O grupo cromóforo de um aminoxanteno é um híbrido de ressonância (Figura 5). Suas soluções são altamente fluorescentes. São utilizados em produtos alimentícios e cosméticos (SDC, AATCC, 1971).

Figura 5 – Ressonância para o grupo cromóforo dos aminoxantenos.

Fonte: Autoria própria.

2.1.4 A geração e problemas causados por efluente corados

A indústria têxtil é extramente significativa para o Brasil, sendo a segunda maior empregadora da indústria de transformação. Perde apenas para a indústria de alimentos e bebidas. Existem 30 mil empresas em todo o país, tornando o Brasil o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e o quinto maior produtor têxtil, com 1,7 milhões de empregados

diretos (ABIT, 2012)³. O problema ambiental do setor têxtil é a etapa de lavagem, que gera grande descarte de corantes e outras substâncias utilizadas no tingimento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A indústria alimentícia, que apresenta um faturamento de R\$ 293,3 bilhões no mercado interno brasileiro (ABIA, 2013)⁴ também faz uso de corantes em seus processos como aditivos. A variedade de corantes sintéticos para este fim, no Brasil, é restrita a onze corantes conforme a Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999 e Resolução nº 388, de 05 de agosto de 1999, impostas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). São eles: amarelo tartrazina (CI 19140), amarelo crepúsculo (CI 15985), amaranto (CI 16185), ponceau 4R (CI 16255), eritrosina (CI 45430), vermelho 40 (CI 16035), azul indigotina (CI 73015), azul brilhante FCF (CI 42090), azul patente V (CI 42051), azorubina (CI 14720) e verde rápido (CI 42053) (ANVISA, 1999). Essa limitação de corantes sintéticos na indústria alimentícia é devida a estudos que mostram algumas reações alérgicas e efeitos nocivos que podem causar (ANLIKER; CLARKE, 1980). A indústria cosmética também restringe a variedade de corantes que podem ser empregados em seus processos. Neste caso, são 26 corantes permitidos pela ANVISA através da Resolução-RDC No- 39, de 30 de agosto de 2010 (ANVISA, 2010).

Da produção mundial de corantes sintéticos, estima-se que 15% destes são lançados ao meio ambiente durante sua síntese, processamento ou aplicação (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991). Os corantes dos efluentes industriais, quando despejados em rio e lagos, causam impacto visual e também afetam a fotossíntese. Estudos mostram que os subprodutos de algumas classes de corantes, principalmente corantes azóicos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002a). A redução dos corantes azóicos pode produzir aminas aromáticas, que são carcinogênicas em concentrações acima de 30 mg/L. Algumas dessas aminas normalmente são: o 4-aminobifenilo, a 2-naftilamina e o *p*-aminoazobenzeno. A ETAD apresenta uma lista abrangente dessas aminas aromáticas (ETAD, 2012).

Um agravante destes efluentes é a presença de vários aditivos do processo industrial, misturados aos corantes, o que podem dificultar o seu tratamento. Um efluente têxtil tem, como principais características: Sólidos Suspensos (SS), Sólidos Totais Dissolvidos (STD),

³ <http://www.abit.org.br>

⁴ <http://www.abia.org.br>

Demanda Química de Oxigênio (DQO) altamente recalcitrante, alta Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e intensa coloração. Os valores típicos descritos na literatura para esses efluentes são: SS de 15-8.000 mg L⁻¹, STD de 2.900-3.100 mg L⁻¹, DQO de 150-12.000 mg L⁻¹, DBO de 80- 6.000 mg L⁻¹ e pH de 7 - 9 (AL-KDASI et al., 2004). A Tabela 2 apresenta aditivos que podem ser utilizados no processo da indústria têxtil.

Tabela 2 – Aditivos utilizados no processo da indústria têxtil.

Produto	Base Química
Umectante	Nonilfenol etoxilado; Ácidos graxos etoxilados
Antiespumante	Emulsões de silicone; Hidrocarbonetos alifáticos
Umectante de baixa espuma	Álcool graxo etoxilado e propoxilado
Sequestrante	Acrilato; Ácido cítrico
Ajustadores de pH	Carbonatos
Eletrólito	Cloreto de sódio; sulfato de sódio
Igualizante	Éteres poliglicólicos; Naftaleno sulfonato de sódio
Dispersante	Tensoativos em geral

Fonte: Adaptação de ALCANTARA, M. R.; DALTIM, D., 1996, p. 320.

2.1.5 Processos de Tratamento de efluentes corados

Anjaneyulu, Chary e Raj (2005) apresentaram uma revisão sobre alguns tipos de tratamento para efluentes de indústria têxtil. Os autores concluem que os lodos ativados falham na remoção de cor e de outros micropoluentes. A coagulação/floculação é frequentemente usada e tem resultados variáveis. Normalmente remove a coloração, mas a quantidade de lodo gerado ainda é um problema. O ozônio é cada vez mais utilizado em etapas finais de tratamento. A desvantagem é a sua meia-vida curta (tipicamente de 20 min), exigindo a sua aplicação contínua e tornando o processo de custo alto. A filtração por membrana remove todos os tipos de corantes, mas produz lodo e tem alto custo. A adsorção em carvão ativado é eficiente na remoção dos corantes, mas a regeneração do carvão ativado é um motivo de preocupação, pois perdem-se de 10-15% do adsorvente por ciclo de regeneração, o que pode tornar o processo caro. Portanto, cada processo apresenta vantagens e desvantagens no tratamento desse efluente.

Uma preocupação é que a remoção da cor nem sempre indica a mineralização do corante. A complexa estrutura dos corantes tem exigido novas técnicas para o seu tratamento. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm ganhando destaque ao longo dos anos. Alguns autores como Al-kdasi et al. (2004) e Oller et al. (2011) apresentam revisões sobre a aplicação desses processos para o tratamento de efluentes, incluindo os têxteis.

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A oxidação de compostos orgânicos pode resultar em uma mineralização destes, gerando gás carbônico, água e ácidos inorgânicos, sendo isto uma vantagem para o tratamento de efluentes. Os oxidantes convencionais são: o cloro (Cl_2), o permanganato (MnO_4^-) e o ozônio (O_3) (PARSON; WILLIAMS, 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POA são caracterizados pela geração *in situ* de um forte agente oxidante: o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), $E^\circ = 2,8 \text{ V vs EPH}$. Esses processos são eficientes, rápidos e promovem uma oxidação não seletiva. Os POA são classificados em heterogêneos ou homogêneos, dependendo unicamente do método utilizado para a obtenção do radical hidroxila (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). A Tabela 3 exibe alguns dos POAs mais utilizados.

Tabela 3 – Alguns tipos de POAs.

Processos Oxidativos Avançados	
Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton)	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$

Fonte: Adaptação de TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., 2004.

A partir dos anos 70 os POAs começaram a serem difundidos como técnica para a degradação de contaminantes. O crescente número de publicações, patentes e conferências sobre estudos e aplicações dos POAs demonstram o interesse da comunidade acadêmica e industrial (PARSON; WILLIAMS, 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; COMNINELLIS et al., 2008; VILHUNEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Na fotocatalise heterogênea com TiO_2 um grande número de compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos em água pode ser completamente mineralizados. O semicondutor TiO_2 tem baixo custo, podendo ser reciclado e a utilização da luz solar deixa o processo mais econômico (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993;).

Os processos Fenton e foto-Fenton são conhecidos pela remoção eficaz de poluentes orgânicos da água com alta taxa de degradação, mas para uma boa eficiência deste processo o pH deve se manter próximo a 3 (NEYENS; BAEYENS, 2003; GOGATE; PANDIT, 2004a).

O POA $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ vem sendo amplamente estudado na purificação de água e no tratamento de efluentes. Para a sua aplicação, necessita-se apenas de peróxido de hidrogênio, uma fonte de radiação UV e um reator, portanto é um processo simples. Mas para ser um método economicamente viável, é necessária a otimização das condições operacionais e mais estudos com multicomponente próximo a efluentes reais (TUHKANEN, 2004).

2.2.1 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

A radiação ultravioleta (UV) pode produzir a fotólise direta dos contaminantes, caso absorvam esta radiação e sofram degradação a partir do seu estado excitado. A taxa da fotólise dos compostos depende da absorção de luz pelo meio, das absorvidades molares em um determinado comprimento de onda e da quantidade de oxigênio molecular disponível. Normalmente, a fotólise direta é restrita a alguns poluentes com grandes absorvidades molares, dando origem a altos rendimentos quânticos (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; STEFAN; WILLAMSON, 2004).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um oxidante forte ($E^0 = 1,78 \text{ V vs EPH}$) que gera dois radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) ($E^0 = 2,8 \text{ V vs EPH}$) na sua homólise. O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos e é formado pela ação da luz solar na água em presença de substâncias húmicas. Sofre decomposição espontânea, resultando em oxigênio molecular e água. É comumente utilizado no branqueamento de polpas de celulose, fibras, tecidos etc. Na área ambiental, é usado também no controle de odores, na oxidação de sulfeto-

tos, na destruição de cloro residual, na oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos, na desinfecção, na inibição do crescimento de bactérias etc. (MATTOS et al., 2003).

A combinação entre a radiação ultravioleta e o peróxido de hidrogênio é mais eficiente para a degradação de um poluente que a utilização dos processos separadamente. Essa melhora pode ser observada na Figura 6, que ilustra a diminuição da DQO para uma amostra de lixiviado de aterro sanitário em diferentes processos.

Figura 6 – Remoção de DQO para diferentes processos para uma amostra de lixiviado de aterro sanitário.

Fonte: Adaptação de SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. V., 2010, p. 114.

O radical hidroxila é formado a partir da fotólise do peróxido de hidrogênio através da radiação UV. O mecanismo de formação é pela clivagem do H₂O₂ em dois radicais hidroxilas, como pode ser observado pela Equação 1.

O peróxido de hidrogênio absorve radiação UV abaixo de 280 nm, com absorção máxima em 220 nm. O coeficiente de absorção do H₂O₂ é próximo a 20 (mol L⁻¹)⁻¹ cm⁻¹ em lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (254 nm), que são as mais utilizadas para o processo UV/H₂O₂. Portanto, é necessária uma alta concentração de peróxido de hidrogênio para formar quantidades suficientes do radical hidroxila para o processo de degradação. No entanto, uma alta concentração do peróxido diminui a eficiência na formação do radical, pois o H₂O₂ em excesso captura os radicais hidroxila, como mostrado nas Equações 2, 3 e 4. A concentra-

ção ótima de H_2O_2 é uma importante variável a ser estudada para a aplicação do processo (VON SONNTAG, 2008; TUHKANEN, 2004; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Os fatores que mais afetam o sistema UV/ H_2O_2 são: a concentração dos poluentes, a concentração de H_2O_2 , o pH do efluente, a concentração de HCO_3^- e o tempo de reação. A concentração ótima de H_2O_2 depende do tipo de poluente e da sua concentração. Essa concentração pode ser estabelecida por estudos em laboratório. Valores de pH baixos (2,5 - 3,5) são preferíveis para meios que apresentem grandes quantidades de CO_3^{2-} e HCO_3^- , pois estes são sequestrantes de radicais hidroxila (Figura 7) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; AL-KADSI; IDRIS, 2004; GOGATE; PANDIT, 2004b; SERPONE; HORIKOSHI; EMELINE, 2010).

Figura 7 – Remoção de COT em função do pH para uma amostra de lixiviado de aterro sanitário.

Fonte: Adaptação de SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. V., 2010, p. 114-131.

Em pH alto também ocorre a dissociação do peróxido de hidrogênio formando o ânion HO_2^- (Equação 5). No entanto, o valor do pH do efluente a ser degradado dependerá principalmente do pKa do contaminante, ou seja, dependerá da forma protonada ou desprotonada do

poluente (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; GALINDO; KALT, 1998, GOGATE; PANDIT, 2004b).

Adicionalmente, há de se ter um tempo mínimo de reação para se garantir a remoção do poluente até uma concentração permitida por lei e da ecotoxicidade do efluente.

Outro fator importante a ser considerado é a ocorrência de filtros internos, ou seja, compostos (diferentes do poluente-alvo) normalmente em baixas concentrações, mas com altas absortividades molares. Nesse caso torna-se necessária uma grande concentração de H_2O_2 (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; AL-KADSI; IDRIS, 2004; GOGATE; PANDIT, 2004b; SERPONE; HORIKOSHI; EMELINE, 2010).

Cisneros et al. (2002) obtiveram a completa descoloração de uma solução com o corante Direct Black 22 em 35 min e a remoção de 82% de COT em 60 min. Georgiou et al. (2002) conseguiram uma remoção de 70% de COT de um efluente têxtil em 2 h. Estudos como esses comprovam a eficiência deste POA para o tratamento de efluentes corados.

Com o objetivo de melhorar o desempenho de processos baseados na radiação UV, foram desenvolvidas novas fontes de radiação, como por exemplo: lâmpadas pulsadas, lâmpadas excímeras, lâmpadas de descarga sem eletrodos (LDE) e diodos emissores de luz (LED) (VILHUNEN; SILLANPÄÄ, 2010).

2.3 Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos (LDE)

A LDE é composta por um bulbo de vidro preenchido com um gás inerte e uma substância excitável. A radiação UV/Visível é gerada quando a lâmpada é disposta em um campo de micro-ondas: o gás inerte é ionizado e colide com átomos ou moléculas excitáveis que, ao sofrerem relaxação, emitem luz UV/Visível. A Figura 8 ilustra o funcionamento de uma LDE tendo argônio (Ar) como gás inerte e mercúrio (Hg) como elemento excitável. Essa lâmpada é excitada na frequência de 2,45 GHz (CÍRKVA; RELICH, 2011).

Figura 8 – Princípio de funcionamento de uma LDE (Hg – LDE).

Fonte: CÍRKVA, V.; RELICH, S., 2011, p. 248.

As vantagens encontradas nesse tipo de lâmpada são:

- (a) tempo de vida relativamente longo (a ausência de eletrodo elimina a deterioração a eles associada);
- (b) intensidade constante da radiação;
- (c) o tempo de ignição é mais curto do que para uma lâmpada com eletrodo;
- (d) são facilmente usadas em experimentos (operam sem fio);
- (e) a descarga ocupa todo o comprimento do tubo;
- (f) altas temperaturas podem ser utilizadas;
- (g) podem ser utilizados diferentes gases de preenchimento, gerando diferentes espectros de emissão (HORIKOSHI et al., 2011; CÍRKVA; RELICH, 2011).

A Tabela 4 apresenta algumas LDE e o seus principais comprimentos de onda emitidos (HORIKOSHI et al., 2011; CÍRKVA; RELICH, 2011).

Tabela 4 – Tipos de LDE e respectivos comprimentos de onda emitidos (principais).

Material de preenchimento (gás inerte)	Espécie Excitada	Comprimentos de onda emitidos (nm)
AlCl ₃ (Ne)	AlCl ₃ [*] , Al	261, 308, 394, 396
Ar (Ar)	Ar ₂	126, 107–165, 812
FeCl ₂ (Ar)	Fe	248, 272, 358, 372–376
Cl ₂ (Xe)	XeCl [*]	308
I ₂ (Kr)	I + I ₂ [*]	178, 180 183, 188, 206, 342

Fonte: Adaptação de CÍRKVA, V.; RELICH, S., 2011, p. 248.

2.4 Micro-ondas (MO)

As micro-ondas (MO) são radiações eletromagnéticas, não ionizantes, com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, com frequências correspondentes entre 300 MHz a 300 GHz. Dentro desta porção do espectro eletromagnético, existem frequências que são utilizadas para telefones celulares, radar e telecomunicações via satélite. As duas frequências mais utilizadas são 0,915 e 2,45 GHz. Os fornos de micro-ondas domésticos utilizam a frequência 2,54 GHz (THOSTENSON; CHOU, 1999).

A interação das micro-ondas com os dipolos da molécula ou íons gera uma rotação destes que se alinham ao campo. Quando o campo eletromagnético é removido ocorre uma relaxação dissipando a energia absorvida em forma de calor. O aquecimento de diferentes materiais pela radiação micro-ondas difere pela habilidade dos dipolos do material reorientarem-se frente ao campo elétrico. Por essa razão, quanto mais polar o material (maior constante dielétrica) mais micro-ondas serão absorvidas gerando, conseqüentemente, um maior aquecimento do material. Portanto, para comparar a habilidade, do material ou solvente, de gerar calor a partir da irradiação micro-ondas, deve-se levar em consideração a capacidade de absorver energia e depois convertê-la em calor. Isso é expresso pela Equação 6, onde ϵ' , é a constante dielétrica, que representa a habilidade do material dielétrico em absorver energia sobre o campo elétrico e ϵ'' é o fator de perda dielétrica que quantifica a eficiência da energia absorvida ser convertida em calor (ARRUDA; SANTELLI, 1997; THOSTENSON; CHOU, 1999; LINDSTROM et. al, 2001; HORIKOSHI; SERPONE, 2009).

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6)$$

O efeito das micro-ondas em reações químicas é atribuído à combinação dos efeitos térmicos (superaquecimento, hot-spots e aquecimento seletivo) e não térmicos (efeito do campo sobre o material). Mas os efeitos das micro-ondas nas reações ainda não estão totalmente esclarecidos (HORIKOSHI; SERPONE, 2009).

A energia de radiação MO ($E = 0,98 \text{ J mol}^{-1}$ para 2,45 GHz) é consideravelmente mais baixa do que a de radiação UV/Vis ($E = 600\text{-}170 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\lambda = 200 - 700 \text{ nm}$), sendo insu-

ficiente para romper as ligações existentes nas moléculas. Por este motivo, as micro-ondas têm sido utilizadas em combinação com outros processos. Há pesquisas sobre o uso das MO combinadas ao ultrassom, em eletroquímica, fotoquímica e fotocatalise (CÍRKVA; RELICH, 2011).

2.4.1 Forno de MO doméstico

O primeiro uso de um forno de micro-ondas doméstico em laboratório foi em 1974 para secagem de amostras. Desde então, inúmeros artigos têm apresentado o uso das micro-ondas, seja para: preparo de amostras, síntese orgânica ou também degradação de poluentes. Nos anos 80 surgiram os primeiros fornos de micro-ondas para uso exclusivo em laboratórios. Atualmente, diversos fabricantes produzem e comercializam estes fornos; no entanto, o custo é elevado, o que motiva a adaptação de fornos domésticos. Por outro lado, o uso de fornos domésticos em laboratórios não é o mais adequado, pois pode ocorrer um elevado grau de corrosão quando se utilizam ácidos e quando se trabalha com solventes orgânicos voláteis, os vapores podem causar explosões (POUGNET, 1993).

Fornos de micro-ondas domésticos são compostos por três componentes principais: uma *fonte geradora* de micro-ondas (magnetron), o *guia de ondas* que leva a radiação eletromagnética da fonte a *cavidade do forno* onde se encontra o material que irá absorver ou refletir a radiação. A Figura 9 ilustra, simplificada, o funcionamento de um forno de micro-ondas doméstico.

Figura 9 – Esquema de um forno de micro-ondas doméstico.

Fonte: Autoria própria.

As micro-ondas quando entram na cavidade do forno, são refletidas pelas paredes. A reflexão dessas ondas gera um padrão de ondas tridimensional na cavidade que é chamado de modo. A cavidade do forno doméstico normalmente exibe de três a seis modos de aquecimento (multimodo). Há fornos que apresentam cavidades para apenas um modo (monomodo). O tamanho da cavidade de um forno monomodo é aproximadamente igual a um comprimento de onda. Para manter o modo ressonante, esta cavidade requer uma fonte de micro-ondas com pouca variação na frequência de saída. O monomodo é utilizado para concentrar o campo de micro-ondas em determinado local. Esta técnica tem sido explorada para junção de cerâmica. O modelo de monomodo é limitado por ser projetado para fins específicos e por sua geometria. Fornos multimodos são mais versáteis que os de monomodo e assim são mais utilizados nas indústrias (THOSTENSON; CHOU, 1999; LINDSTROM et. al, 2001).

2.4.2 Adaptações dos fornos de micro-ondas domésticos

A utilização de forno de micro-ondas domésticos em laboratório exige algumas adaptações. O tipo de adaptação dependerá do trabalho que será realizado. Em estudos que utilizam micro-ondas e radiação UV, essas adaptações são simples.

As alterações normalmente envolvem a perfuração do forno de micro-ondas para conectar um condensador ao reator. A Figura 10 apresenta o esquema de um forno de micro-ondas modificado, trabalhando em batelada. Foram feitos quatro furos: um para o condensador, outro para o pirômetro de infravermelho ou para uma fonte externa de radiação UV e dois furos para um tubo de vidro onde há circulação de água (KLÁN; HÁJEK; CÍRKVA, 2001).

Há também a possibilidade de adaptação para trabalhos em batelada com reciclo (ZHIHUI; PENG; XIAOHUA, 2005b). A solução é bombeada através do reator e de um condensador externo. Na face superior do forno há uma perfuração para a adição de peróxido de hidrogênio. A Figura 11 esquematiza essa adaptação.

Figura 10 – Forno de micro-ondas modificado: (1) magnetron; (2) Reator com LDE e barra de agitação magnética; (3) placa de alumínio; (4) agitador magnético; (5) pirômetro de infravermelho; (6) circulador de água; e (7) absorvedor sólido.

Fonte: KLÁN, P.; HÁJEK, M.; CÍRKVA, V., 2001, p.185.

Figura 11 – Forno de micro-ondas em batelada com reciclo: (1) magnetron; (2) bomba de ar; (3) bomba peristáltica; (4) condensador; (5) LDE; (6) reator; e (7) amostrador.

Fonte: ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L., 2005b, p. 147.

2.5 Acoplamento UV/H₂O₂/MO

Na atualidade, há uma grande busca por novos métodos de tratamento de efluentes que ajam de maneira rápida e eficaz. A maior eficiência do acoplamento de métodos de tratamento convencionais com as micro-ondas é uma descoberta promissora. A Tabela 5 apresenta alguns trabalhos e seus parâmetros.

Tabela 5 – Desempenho do processo UV/H₂O₂/MO em alguns estudos.

Referência	Poluente	Potência MO (W)	Tempo de tratamento (min)	Concentração inicial de H ₂ O ₂	pH	Degradação (%)
Kunz et al. (2002b)	EDTA (15 mL; 292mg L ⁻¹)	1.050	6	340 mg L ⁻¹	2	90
Han et al. (2004)	Fenol (300 mL; 200 mg L ⁻¹)	1.000	20	600 mg L ⁻¹	—	100
Zhihu et al. (2005a)	4-Clorofenol (500 mL; 30 mg L ⁻¹)	750	120	332 mg L ⁻¹	6	75
Klán et al. (2006)	Fenol (50 mL; 94 mg L ⁻¹)	900	18	170 mg L ⁻¹	—	100
Zhang et al. (2006)	Acid Orange 7 (625 mL; 100 mg L ⁻¹)	700	600	170 mg L ⁻¹	7,2	95
Ferrari et al. (2009)	Acid Orange 7 (120 mL; 30 mg L ⁻¹)	17	8	308 mg L ⁻¹	5 – 7	94
Chen et al. (2011)	Atrazina (120 mL; 20,8 mg L ⁻¹)	30	4	300 mg L ⁻¹	5–7	100
Parolin et al. (2013)	Tartrazina (22 mL; 25 mg L ⁻¹)	244	24	68 mg L ⁻¹	2,6	92

Han, Cha e Yang (2004) (Tabela 5) apresentaram em seu trabalho a decomposição de fenol em solução aquosa a partir de UV/H₂O₂/MO e obtiveram como resultado o aumento de 50% da eficiência para a remoção de Carbono Orgânico Total (COT), comparado com o processo UV/H₂O₂.

Zhihiu, Peng e Xiaohua (2005a) (Tabela 5) estudaram a degradação do 4-clorofenol comparando dois métodos clássicos, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂, e o acoplamento destes com as

micro-ondas. Eles obtiveram o dobro de degradação em experimentos com micro-ondas (Figura 12).

Figura 12 – Comparação entre técnicas de degradação com e sem micro-ondas: PCO – photocatalytic oxidation; MW – microwaves.

Fonte: Adaptação de ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L., 2005a, p. 824.

3 OBJETIVO

Estudar o acoplamento das micro-ondas ao processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ para a degradação de uma mistura de três corantes ácidos: Acid Blue 9, Acid Red 92 e Acid Yellow 23.

3.1 Metas

- ✓ Determinar, por planejamento experimental, os fatores significativos do processo;
- ✓ Obter o máximo descolorimento e a máxima degradação das soluções em estudo;
- ✓ Alcançar a maior mineralização possível;
- ✓ Avaliar o efeito tóxico das soluções antes e após o tratamento;
- ✓ Estimar as constantes cinéticas de degradação;
- ✓ Identificar possíveis produtos formados após a degradação;

3 METODOLOGIA

Os experimentos de degradação foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) entre os anos de 2012 e 2013.

3.1 Corantes

Três corantes foram utilizados para este estudo: Acid Blue 9 (Azul Brilhante FCF), Acid Red 92 (Phloxine B) e Acid Yellow 23 (tartrazina). Cada um dos corantes escolhidos é de classe e coloração diferente.

O Acid Blue 9 (AB9), C.I. 42090, é um triarilmetano com três grupos sulfônicos, sua coloração é azul com máximo de absorção em 629 nm e sua massa é $792,86 \text{ g mol}^{-1}$. É usado na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. É também um corante aniônico, podendo ser empregado na indústria têxtil para a coloração de lã e seda (ZOLLINGER, 1991). A Figura 13 apresenta sua estrutura.

Figura 13 – Estrutura química do corante Acid Blue 9.

Fonte: Autoria própria.

O corante Acid Red 92 (AR92), C.I. 45410, é um xanteno vermelho com máximo de absorção em 548 nm e massa $829,66 \text{ g mol}^{-1}$. É usado na indústria farmacêutica, cosmética e como fotossensibilizador em inseticidas (WANG et al., 2008). A Figura 14 mostra sua estrutura.

Figura 14 – Estrutura química do corante Acid Red 92.

Fonte: Autoria própria.

O Acid Yellow 23 (AY23), C.I. 19140, é um corante monoazo amarelo, com dois grupos sulfônicos, máximo de absorção em 427 nm e massa $534,37 \text{ g mol}^{-1}$. É empregado principalmente na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, mas também na indústria têxtil no tingimento de lã e seda (DANESHVAR et al., 2007). A Figura 15 apresenta sua estrutura.

Figura 15 – Estrutura química do corante Acid Yellow 23.

Fonte: Autoria própria.

Foi estudada a degradação de 1 L de uma mistura contendo 10 mg L^{-1} de cada corante. A Figura 16 apresenta os espectros de absorção na região UV-Vis de cada corante e da mistura deles.

Figura 16 – Espectros de absorção no UV-Vis: (a) corantes AY23, AB9, AR92 (10 mg L^{-1}) e (b) mistura deles (10 mg L^{-1} de cada).

Fonte: Autoria própria.

3.2 Sistema para degradação

O sistema para a degradação, em batelada com reciclo, é composto por um sistema hidráulico, um sistema de resfriamento, um forno de micro-ondas doméstico adaptado, uma LDE e um reator fotoquímico (Figura 17).

Figura 17 – Esquema do sistema reacional.

Fonte: Autoria própria.

Um forno de micro-ondas doméstico da marca Panasonic, modelo Junior Plus Intelligent Chaos com potência de 1.100 W e frequência de 2.450 MHz, foi adaptado para os experimentos de degradação (Figura 18). Foram acopladas duas ventoinhas para o resfriamento da cavidade do forno e um melhor desempenho da LDE. Também foram feitas duas perfurações na parede superior para a entrada e saída do efluente no reator. As adaptações levaram em consideração o risco de vazamento de micro-ondas (PAROLIN; NASCIMENTO; AZEVEDO, 2013). Todos os experimentos foram monitorados por um detector de micro-ondas portátil ICEL Manaus, modelo MW-2020. Nenhum vazamento significativo foi detectado.

Figura 18 – Forno de micro-ondas adaptado.

Fonte: Autoria própria.

A LDE usada foi da marca Fusion UV Systems Inc[®] (Figura 19); seu bulbo é de quartzo, com 15,9 cm de comprimento e 13 mm de largura, contendo vapor de mercúrio, ferro e argônio.

Figura 19 – LDE Fusion UV Systems Inc[®]

Fonte: Autoria própria.

O reator fotoquímico foi produzido em forma de espiral com vidro Pyrex[®] de 1 mm de espessura, comprimento de 15 cm, 3 cm de diâmetro e volume de 18 mL (Figura 20). A Figura 21 mostra a saída espectral da lâmpada e a transmitância do vidro Pyrex[®].

Figura 20 – Reator fotoquímico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 21 – Saída espectral da LDE e a transmitância do vidro Pyrex® (linha contínua) usado no reator (1 mm).

Fonte: PAROLIN, F.; NASCIMENTO, U. M.; AZEVEDO, E. B., 2013, p. 1247.

3.3 *Planejamento Experimental*

A otimização de um processo, seja ele qual for, é o escopo de muitos estudos. Porém, a maioria destes processos tem variáveis que se influenciam mutuamente, e a avaliação dos efeitos conjuntos dessas variáveis pode ser uma dificuldade na realização dos experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Para esses casos, a técnica de planejamento experimental é uma solução que extrai do sistema em estudo o máximo de informações úteis com menor número de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Particularmente, a Metodologia de Super-

fície de Resposta (RSM) é uma técnica bastante empregada para a otimização de experimentos multivariados (BEZERRA et al., 2008).

Alguns estágios são seguidos para a otimização utilizando RSM:

- (1) selecionar as variáveis independentes de maiores efeitos e realizar um estudo de rastreio, que irá definir a região experimental em estudo;
- (2) escolher um planejamento experimental e realizar os experimentos de acordo com este;
- (3) fazer o tratamento estatístico dos dados obtidos;
- (4) avaliar se o modelo é adequado;
- (5) verificar a necessidade de deslocar a região experimental em direção à região ótima, ou seja, com melhores respostas;
- (6) obter os valores ótimos do estudo (BEZERRA et al., 2008).

3.3.1 Planejamento Fatorial (2^k)

O planejamento experimental escolhido dependerá do objetivo que o experimento pretende alcançar (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Para estudos preliminares, normalmente opta-se pelo planejamento fatorial com o intuito de investigar os fatores que têm influência sobre a resposta e posteriormente amplia-se a investigação.

O planejamento fatorial de dois níveis permite um exame de um grande número de fatores em uma pequena quantidade de experimentos. São planejamentos muito simples de executar e permitem estimar os efeitos principais e as interações entre os fatores considerados (DEJAEGER; HEYDEN, 2011).

A etapa inicial para um planejamento experimental consiste em determinar quais são os fatores e respostas de interesse. Os fatores escolhidos neste trabalho através de estudos prévios (Tabela 5) foram: a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH e a vazão da solução a ser degradada. Foi executado um planejamento fatorial 2^3 , gerado pelo software Statistica® 11.0. Os níveis escolhidos para os fatores estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 – Fatores e níveis do planejamento 2³

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
C _{H2O2} inicial (mg L ⁻¹)	50	100
pH	6	8
Vazão (mL min ⁻¹)	300	600

Foram realizados de forma aleatória 8 experimentos e mais 3 repetições no ponto central (PC). A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento realizado. O sinal (+) representa o nível mais alto, (-) o nível mais baixo e (0) o ponto central.

Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial 2³ executado (níveis codificados).

Ensaio	C _{H2O2} inicial (mg L ⁻¹)	pH	Vazão (mL min ⁻¹)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
PC	0	0	0
PC	0	0	0
PC	0	0	0

Os níveis foram codificados em coordenadas dentro de uma escala adimensional, mas proporcional à localização no espaço experimental. Essa codificação permite avaliar variáveis com diferentes ordens de magnitude. As variáveis são codificadas de acordo com a Equação 7, onde x_i é o valor da variável codificada (+1, 0 ou -1), X_i é o nível da variável original, X_{i0} é o valor médio entre os níveis estudados e $A/2$ é a metade da amplitude da variação (diferença entre valor do nível superior e inferior) (BEZERRA et al., 2008).

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (7)$$

Com as réplicas do ponto central podem-se calcular o erro puro e a variância do resultado. Para verificar a eficiência de cada experimento, foi utilizada como variável-resposta a concentração residual dos corantes.

3.3.2 Planejamento Composto Central

Os modelos lineares avaliam efeitos de primeira ordem e em geral são usados para indicar o caminho a se deslocar para atingir as condições ótimas em um estudo, não permitindo a modelagem de curvatura alguma. Para avaliar curvaturas em superfícies de resposta é necessário modelos que avaliem interações de segunda ordem. Os planejamentos mais conhecidos de segunda ordem são: fatorial de 3 níveis, composto central, Box-Behnken e Doehlert (BEZERRA et al., 2008).

O Planejamento Composto Central (PCC) é composto por três partes distintas, que podem ser construídas sequencialmente de acordo com a necessidade: (1) fatorial ou cúbica; (2) axial ou estrela; e (3) ponto central. A parte fatorial pode ser ajustada a um modelo linear e mostrar o caminho a se deslocar para uma região de maior interesse da superfície. O ponto central é utilizado para se avaliar previamente a curvatura da superfície e com isso feito completa-se o planejamento com os pontos axiais para encontrar a região ótima da superfície.

A Figura 22 mostra a representação de um planejamento compostos central com dois níveis e três fatores (n). O número total de experimentos é dado pela expressão: 2^n ($2^3 = 8$ pontos fatoriais) + $2n$ ($2 \times 3 = 6$ pontos axiais) + 3 (ponto central com três réplicas). Portanto, tem-se um total de 17 experimentos.

Figura 22 – Planejamento Composto Central para três fatores: (●) pontos fatoriais; (○) pontos axiais; e (□) ponto central.

Fonte: BEZERRA, A. M.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A., 2008, p. 965.

3.4 Procedimento Operacional

Para a execução de cada experimento, primeiramente efetuou-se a limpeza do sistema com água destilada. Foi utilizado 1 L de uma mistura dos corantes a 30 mg L^{-1} (10 mg L^{-1} de cada corante). Essa solução teve o pH ajustado adicionando-se NaOH ou H_2SO_4 diluídos (pHmetro Marconi 200 PA). A solução foi transferida para o reservatório e ficou sob agitação magnética constante. Com o sistema montado a vazão foi ajustada e aferida usando-se um rotâmetro Dwyer, modelo RMB-83 SSV. No início de cada experimento, adicionou-se certo volume de peróxido de hidrogênio (29% m/m) Synth. A concentração inicial de H_2O_2 , o pH da solução e a vazão foram as definidas no planejamento experimental. O forno de micro-ondas foi então ligado dando-se início à reação, que teve a duração de 3 h.

A potência do forno micro-ondas empregada foi de aproximadamente 250 W, potência na qual se maximiza o uso da LDE (PAROLIN; NASCIMENTO; AZEVEDO, 2013). Nessa potência, o magnetron opera em ciclos de 22 s e a LDE permanece acesa por 5,5 s. Portanto, 3 h de experimento significa 45 min de irradiação.

Os experimentos foram mantidos à $30 \pm 2^\circ\text{C}$ com o auxílio de um sistema de resfriamento constituído por um condensador, um banho de gelo e uma bomba.

3.5 Verificação da Eficiência do Processo

3.5.1 Avaliação da Degradação por CLAE

Para monitorar a degradação dos três corantes empregados no estudo, realizaram-se análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com um equipamento Agilent Technologies com detector de arranjo de diodos (DAD). A separação foi efetuada com uma coluna Zorbax C-18 SB (4,6 mm $\times$ 250 mm, 5 μ m). A fase móvel aplicada consistiu em dois solventes: A (eletrólito contendo 20 mmol de acetato de amônio e 1% v/v de ácido acético) e B (metanol). O gradiente de eluição foi: 0 a 2 min, 10% de B; 2 a 4 min, 10-60% de B; 4 a 7 min, 60% de B; 7 a 9 min, 60-100% de B; 9 a 11 min, 100% de B; 11 a 13 min, 100-10% de B; e 13 a 17 min, 10% de B (Figura 23). A vazão foi de 1 mL min⁻¹ e a temperatura da coluna de 30°C. O volume de injeção da amostra foi de 20 μ L. Os comprimentos de onda monitorados foram: 254 nm (aromáticos), 427, 548 e 629 nm (correspondentes às máximas absorções dos corantes) e 500 nm ($\lambda_{\text{máx}}$ observado para o produto de degradação do corante AY23).

Figura 23 – Gradiente de eluição.

Fonte: Autoria própria.

3.5.2 Mineralização

Foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) com um analisador de carbono TOC-Vcph Total organic Carbon Analyzer da Shimadzu.

3.5.3 Identificação de Intermediários de Degradação por LC- MS/MS

A separação e identificação dos intermediários dos três corantes foram realizadas em um cromatógrafo líquido Agilent equipado com uma bomba quartenária 1200, um injetor automático 1200 e um detector de arranjo de díodos (DAD 1260 Agilent Technologies) acoplado a um espectrômetro de massas (MS) com analisador híbrido do tipo quadrupolo/íon trap linear (3200 QTRAP, AB SCIEX).

A separação cromatográfica foi a mesma descrita no item 3.5.1. A ionização dos compostos foi obtida por *electrospray* (ESI) no modo negativo, onde os íons *quase-moleculares* são detectados a partir da perda de um próton, caracterizados por $[M-H]^-$. As análises iniciais de espectrometria de massas (MS) foram realizadas no modo varredura de íons (*fullscan*) para a detecção dos compostos, sendo a faixa de massa monitorada de 100 a 800 Da. Também foram realizados experimentos de íons fragmentos para algumas massas/cargas (m/z) encontradas. As condições utilizadas nas análises das amostras dos corantes separados e em mistura estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições utilizadas no espectrofotômetro de massas por *electrospray*.

Parameters	AY23	AB9	AR92
<i>Declustering Potential</i> (V)	– 15	– 100	– 70
Potencial de entrada (V)	– 1	– 9.5	– 7
Potencial de Entrada da cela de colisão (V)	– 12	– 86	– 72
<i>Curtain gas</i> (psi)	15	15	15
Ion Spray (V)	– 4500	– 4500	– 4500
Gas 1 (psi)	45	45	45
Gas 2 (psi)	45	45	45
Aquecedor de interface	ON	ON	ON

3.5.4 Análises de Ecotoxicidade

A ecotoxicidade tem como objetivo estudar efeitos provocados por substâncias naturais ou sintéticas sobre a dinâmica de populações e comunidades integrantes de ecossistemas definidos. A ecotoxicologia permite avaliar danos ocorridos nos diversos ecossistemas após contaminação e pode prever impactos futuros do despejo de produtos químicos em determinado ambiente (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Os ensaios de ecotoxicidade determinam o tempo e as concentrações em que o agente químico é potencialmente tóxico. Esses testes são um complemento para avaliação da qualidade da água, uma vez que testes físico-químicos como DQO, DBO e SS não são capazes de discriminar as substâncias que afetam ou são inertes ao meio. Em uma análise ecotoxicológica pode-se observar a interação de uma substância tóxica com um organismo vivo de determinada espécie. Esses ensaios utilizam organismos-teste, podendo ser aquáticos ou terrestres dependendo do tipo de estudo e normalmente são testes de curto prazo para avaliação de efeitos agudos. Conforme o objetivo também pode ser realizado testes de longo prazo (COSTA et al., 2008).

As análises de toxicidade são exigidas por lei ambientais como a Resolução CONAMA nº 357 publicada em 2005 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento dos efluentes e a Resolução CONAMA nº430 de 2011 que complementa e altera a nº357.

- **Ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia similis***

A *Daphnia similis* não é uma espécie nativa brasileira, mas é facilmente cultivada em laboratório e atende os critérios estabelecidos pelos procedimentos padrões da ABNT. O interesse do uso desses organismos em teste de toxicidade é por sua ampla distribuição nos corpos d'água doce, importância em muitas cadeias alimentares e por ser fonte significativa de alimento para peixes (COSTA et al., 2008).

O cultivo dos organismos e a sua manutenção foram efetuados de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009) e mantidos no laboratório do Núcleo de Estudos de Ecossistemas Aquáticos da Universidade de São Paulo, situado no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (Itirapina, SP).

A sensibilidade dos organismos-teste foi avaliada por meio de ensaios com a substância de referência, cloreto de potássio. Foram colocados cinco neonatos em béqueres contendo 10 mL de cloreto de potássio (KCl), em diferentes concentrações: 0 (controle), 150, 300, 450, 600, e 900 mg L⁻¹, em quatro réplicas. Os organismos foram mantidos sem alimentação e após um período de 48 h registrou-se o número de indivíduos imóveis para o cálculo da CE₅₀, a concentração efetiva mediana para 50% dos organismos em 48 h de exposição. Os organismos foram considerados adequados para serem utilizados em testes quando o valor da CE₅₀ estivesse dentro da faixa de sensibilidade estabelecida pela carta-controle do laboratório (ABNT, 2009).

Foram feitos testes de toxicidade agudos, com duração de 48 h, utilizando-se organismos de *Daphnia similis* e a solução da mistura dos corantes. Diferentes diluições foram feitas para verificar a toxicidade dos corantes sem tratamento em água, para estes organismos. As diluições foram feitas com água de cultivo nas concentrações: 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mg de corantes L⁻¹.

Posteriormente, foram realizados testes de ecotoxicidade com a mistura de corantes (concentração inicial de 30 mg corante L⁻¹), após 180 min de degradação pelo processo oxidativo UV/H₂O₂/MO, sem diluição e nas diluições de 75, 50, 25 e 10%. Todas as diluições foram realizadas com água de cultivo.

Em ambos os testes, foi feito um controle no qual os organismos-teste são expostos somente à água de cultivo. Para todas as diluições das soluções-teste e controle foram registrados os valores de oxigênio dissolvido, pH, condutividade e dureza total.

- **Ensaio de Fitotoxicidade com *Lactuca sativa***

Os contaminantes presentes nos efluentes que são despejados em rios podem aderir aos sólidos em suspensão ou sedimentar sendo assim importante a análise desses sedimentos (RODRIGUES et al., 2013). Ensaio de fitotoxicidade são importantes para o reconhecimento de substâncias tóxicas no solo. No caso de irrigação com águas de reúso, esse ensaio contribui para avaliar o grau de poluição sofrido pela área tratada. A *L. sativa* é um organismo bastante utilizado para testes de fitotoxicidade, principalmente por ser uma importante cultura agrícola e ser sensível a produtos químicos (BANKS; SCHULTZ, 2005).

As sementes de alface utilizadas foram da marca Isla Pack® — variedade baba de verão (manteiga). Primeiramente as sementes foram esterilizadas com uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) 0,1% em volume por 20 min e seguida de lavagem em água mineral por 10 min (três vezes).

As sementes foram dispostas em placas de Petri contendo um papel de filtro, embebido com solução-teste ou solução-controle. Cada placa recebeu 10 sementes distribuídas uniformemente e as soluções-teste utilizadas foram a solução inicial e após 3 h de tratamento e água mineral como controle.

O teste foi realizado em cinco concentrações das soluções-teste (10, 30, 50, 70 e 100% em volume), sendo que cada diluição e controle foram testados em quadruplicata. As placas de Petri foram fechadas, lacradas e incubadas a $24 \pm 1^\circ\text{C}$ por 120 h.

Ao término do período de incubação, mediu-se o comprimento do hipocótilo (segmento entre o cotilédono e a raiz) das sementes que germinaram. O princípio de Chauvenet foi usado para rejeitar os valores medidos que extrapolaram a tendência dominante (Bueno; Degreve, 1980).

Calculou-se então o Índice de Germinação, IG(%), conforme mostrado na Equação 9, onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996). O número de sementes que germinam e os

respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra.

$$IG (\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (9)$$

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Estudo e Otimização do Processo

O cromatograma obtido para a amostra inicial (sem tratamento) da mistura dos três corantes está reproduzido na Figura 24.

Figura 24 – Cromatograma de uma solução contendo aproximadamente 10 mg L⁻¹ de AY23 (t_R = 6,0 min), AB9 (t_R = 7,0 min) e AR92 (t_R = 11,0 min).

Fonte: Autoria própria.

Foi construída uma curva analítica (triplicata) para cada corante com a finalidade da quantificação destes. A Figura 25 apresenta estas curvas analíticas, e a Tabela 9 apresenta os valores da equação de regressão linear e o coeficiente de determinação.

Em um primeiro momento, foi realizado um planejamento fatorial 2³ com o objetivo de estudar os efeitos das variáveis (CH₂O₂, pH e vazão) e suas interações. A partir de estudos da literatura e experimentos preliminares, foram determinados quais os níveis (valores) seriam estudados destas variáveis e o tempo necessário para os experimentos. A Tabela 10 apresenta o planejamento fatorial 2³ com as variáveis de interesse, os níveis escolhidos para o estudo e os resultados obtidos.

Figura 25 – Curvas analíticas: AY23, AR92 e AB9.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Parâmetros da equação de regressão linear e o coeficiente de determinação para as curvas analíticas dos corantes.

	AY23	AR92	AB9
R²	0,9982	0,9972	0,9989
a	30,0	125	136
b	5,39	23,0	4,85

Tabela 10 – Planejamento fatorial 2³: Fatores, níveis e resultados.

Planejamento fatorial 2 ³							
Fatores		Nível inferior (–)		Ponto Central (0)		Nível Superior (+)	
x_1 : C _{H2O2} (mg L ⁻¹)		50		75		100	
x_2 : pH		6		7		8	
x_3 : Vazão (mL min ⁻¹)		300		450		600	
Ensaio		x_1	x_2	x_3	Degradação (%)		
					AY23	AB9	AR92
1	–1	–1	–1	37,1	12,6	11,4	
2	+1	–1	–1	61,7	23,9	20,1	
3	–1	+1	–1	62,6	17,0	19,9	
4	+1	+1	–1	66,3	15,8	13,0	
5	–1	–1	+1	54,8	12,4	8,81	
6	+1	–1	+1	82,2	31,0	24,0	
7	–1	+1	+1	61,2	12,1	4,58	
8	+1	+1	+1	70,5	26,7	9,60	
9	0	0	0	68,7	16,5	6,65	
10	0	0	0	64,9	15,7	5,05	
11	0	0	0	60,7	12,9	4,72	

Os resultados mostram claramente que o corante AY23 foi significativamente mais degradado, provavelmente por sua estrutura química mais simples (Figura 15). Devido a este fato, os cálculos feitos a seguir são referentes ao AY23. No entanto, vale ressaltar que a degradação de todos os corantes foi continuamente monitorada.

Com os dados da Tabela 10, calcularam-se os efeitos de cada variável. A concentração de peróxido de hidrogênio foi a variável de maior efeito: quando se passa do nível inferior para o superior, a degradação aumenta 16%, aproximadamente. A Tabela 11 mostra todos os efeitos das variáveis e das interações de 2ª ordem. A Figura 26 apresenta o gráfico de Pareto correspondente, indicando que apenas o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi significativo.

Tabela 11 – Efeitos das variáveis para AY23.

Fatores	Efeitos
(x_1) : CH_2O_2	16,3
(x_2) : pH	6,18
(x_3) Vazão	10,2
x_1x_2	-9,75
x_1x_3	2,10
x_2x_3	-8,88

A literatura relata a importância da concentração de peróxido de hidrogênio a ser adicionada no POA UV/ H_2O_2 . Trabalhos utilizando o processo UV/ H_2O_2 /MO também constataram a importância da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na eficiência das degradações, como Ferrari et al. (2009) que em seus estudos notaram que há uma concentração ótima de H_2O_2 (308 mg L^{-1}) para a degradação de AO7 (30 mg L^{-1}), acima ou abaixo dessa concentração a degradação não seria mais eficaz.

Chen et al. (2011) verificou que a concentração ótima de H_2O_2 para a degradação de atrazina (20,8 mg L^{-1}) seria de 300 mg L^{-1} e Han, Cha e Yang (2004) concluíram que para 200 mg L^{-1} de fenol a concentração ótima de H_2O_2 foi de 1200 mg L^{-1} . Em excesso, o H_2O_2 pode agir como sequestrante do radical hidroxila (Equações 2–4); se a concentração for muito baixa, os radicais não serão formados em concentração suficiente para uma eficiente degradação (TUHKANEN, 2004).

Figura 26 – Gráfico de Pareto da degradação do AY23.

Fonte: Autoria própria.

O experimento com a maior degradação, para todos os corantes, foi o ensaio 6, no qual os níveis foram os referentes à maior concentração de peróxido de hidrogênio, menor pH e maior vazão. Apesar de apenas a concentração inicial de peróxido ter-se mostrado significativa, pode-se observar pela Figura 27, a tendência que leva à maior degradação e que estas são as mesmas para os três corantes:

- (1) Aumentar a concentração inicial de peróxido;
- (2) Diminuir o pH; e
- (3) Aumentar a vazão.

Por meio da Figura 28, fica evidente a tendência para uma melhor degradação (maior concentração inicial de peróxido de hidrogênio, menor pH e maior vazão) e que não se obteve um ponto de máximo nas superfícies. A Tabela 12 apresenta a ANOVA deste planejamento.

Tabela 12 - ANOVA para a variável-resposta (% de degradação) do planejamento fatorial 2^3 para o AY23.

Fonte de Variação	SQ (Soma dos Quadrados)	GL (Graus de Liberdade)	MQ (Média Quadrática)
Regressão	1171,95	6	195,32
Resíduo	49,45	4	12,36
Falta de ajuste	16,78	2	8,39
Erro puro	32,66	2	16,33
Total	1221,39	10	
% de variação explicada	95,95		
% máxima de variação explicável	97,33		

A partir desses resultados chegou-se a um modelo ajustado (Equação 10), obtido com o software Statistica®, e então deslocou-se a região dos níveis experimentais para buscar a máxima inclinação.

$$y = 62,79 + 8,13x_1 + 3,09x_2 + 5,12x_3 - 4,88x_{12} + 1,05x_{13} - 4,44x_{23} \quad (10)$$

Figura 27 – Representação geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2^3 para a mistura dos corantes: (A) AB9; (B) AR92; e (C) AY23.

Fonte: Autoria própria.

Escolheu-se o fator de maior coeficiente em módulo (Equação 10) e deslocou uma unidade na escala codificada. O deslocamento para os outros fatores, em unidades codificadas, foi determinado pela Equação 11, onde b_j/b_i é a razão dos estimadores dos parâmetros do modelo e x_i e x_j representam os fatores codificados. A Tabela 13 apresenta o caminho de máxima inclinação e as respostas obtidas. A Figura 29 ilustra o resultado.

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \Delta x_i \quad (11)$$

Figura 28 – Superfícies obtidas com o planejamento fatorial 2^3 para a degradação do AY23: (A) pH $\times$ H₂O₂; (B) Vazão $\times$ H₂O₂; e (C) Vazão $\times$ pH.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 – Valores calculados para o caminho de máxima inclinação e respectivos resultados (fatores não codificados).

Ensaio	x_1	x_2	x_3	Degradação (%)		
				AY23	AB9	AR92
1	100	6,6	544	94,9	25,9	21,2
2	125	6,2	639	98,9	32,4	31,9
3	150	5,8	733	98,4	21,0	28,9
4	175	5,4	828	98,6	19,6	25,2
5	200	5,0	922	98,5	19,4	21,5

Figura 29 – Degradações (%) obtidas ao longo do caminho de máxima inclinação.

Fonte: Autoria própria.

Realizou-se um novo planejamento fatorial 2^3 utilizando-se o ensaio que apresentou melhor resultado (ao longo do caminho de máxima inclinação) como ponto central (ensaio 2). O novo planejamento e os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Segundo planejamento fatorial 2^3 : Fatores, níveis e resultados.

Planejamento fatorial 2 ³						
Fatores		Nível inferior (–)		Ponto Central (0)		Nível Superior (+)
x ₁ : C _{H2O2} (mg L ⁻¹)		100		125		150
x ₂ : pH		5,8		6,2		6,6
x ₃ : Vazão (mL min ⁻¹)		545		640		735
Ensaio	x ₁	x ₂	x ₃	Degradação (%)		
				AY23	AB9	AR92
1	–1	–1	–1	91,4	15,5	19,8
2	+1	–1	–1	97,4	19,3	25,4
3	–1	+1	–1	91,5	18,2	27,0
4	+1	+1	–1	97,4	17,2	22,3
5	–1	–1	+1	97,3	17,3	18,0
6	+1	–1	+1	80,7	14,9	20,3
7	–1	+1	+1	89,1	13,9	16,4
8	+1	+1	+1	92,8	22,9	30,8
9	0	0	0	96,8	25,3	17,0
10	0	0	0	95,6	23,2	16,7
11	0	0	0	93,0	22,5	20,3

A degradação do AY23 apresentou uma melhora significativa, atingindo mais de 97% em alguns experimentos, o que não aconteceu para o AR92 e o AB9. A partir da análise de variância (ANOVA, Tabela 15), pode-se notar que o modelo linear não se ajustou bem aos dados experimentais, pois a porcentagem de variância explicada ficou muito abaixo da porcentagem máxima de variância explicável. Outra forma de se verificar que o modelo estava mal ajustado, foi a comparação da razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (MQ_R/MQ_r) e a razão da média da falta de ajuste e erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}) com os respectivos F críticos, pois para afirmar que o modelo está ajustado aos dados, deve-se ter $MQ_R/MQ_r > F$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F$. Para este modelo o valor de MQ_R/MQ_r calculado foi igual a 1,46, enquanto $F_{6,4}$ foi igual a 6,16. Já o valor de MQ_{faj}/MQ_{ep} foi de 9,26 e $F_{2,2}$ foi igual a 19. Portanto, optou-se por mudar o planejamento fatorial para um planejamento composto central.

Tabela 15 – ANOVA para a variável-resposta (% de degradação) do segundo planejamento fatorial 2^3 para o AY23.

Fonte de Variação	SQ (Soma dos Quadrados)	GL (Graus de Liberdade)	MQ (Média Quadrática)
Regressão	172,92	6	28,82
Resíduo	79,10	4	19,78
Falta de ajuste	71,39	2	35,70
Erro puro	7,71	2	3,86
Total	250,37	10	
% de variação explicada	69,07		
% máxima de variação explicável	96,92		

Para converter um planejamento fatorial em um planejamento composto central é necessário adicionar alguns pontos, chamados de pontos axiais. Nesse caso, foi preciso somar seis ensaios aos anteriores. Os níveis codificados $-1,68$ e $+1,68$ referem-se aos pontos axiais inferiores e superiores dos fatores. A Tabela 16 mostra os pontos axiais para a ampliação do planejamento e os resultados.

Com os resultados do PCC, foi ajustado um modelo (Equação 12), obtido novamente pelo software Statistica®. Os erros de cada parâmetro foram bem menores que os próprios parâmetros.

$$y = 95,85 + 2,81x_3^3 - 2,56x_1^2 - 1,26x_3^2 + 0,70x_2 - 5,05x_3 + 2,52x_1x_2 - 3,11x_1x_3 + 2,54x_1x_2x_3 \quad (12)$$

$\pm 0,43 \quad \pm 0,30 \quad \pm 0,28 \quad \pm 0,28 \quad \pm 0,27 \quad \pm 0,59 \quad \pm 0,35 \quad \pm 0,35 \quad \pm 0,035$

Tabela 16 – Planejamento Composto Central (PCC): Fatores, níveis e resultados.

Planejamento Composto Central						
Fatores	Nível inferior (-1,68)			Ponto Central (0)		Nível Superior (+1,68)
x_1 : $C_{H_2O_2}$ (mg L ⁻¹)	83			125		167
x_2 : pH	5,5			6,2		6,9
x_3 : Vazão (mL min ⁻¹)	480			640		800
Ensaio	x_1	x_2	x_3	Degradação (%)		
				AY23	AB9	AR92
12	-1,68	0	0	87,3	10,3	14,8
13	+1,68	0	0	89,5	9,1	20,5
14	0	-1,68	0	93,5	11,2	20,4
15	0	+1,68	0	96,8	15,9	24,2
16	0	0	-1,68	87,2	9,3	18,3
17	0	0	+1,68	96,9	13,4	23,8

Realizando-se a ANOVA (Tabela 17) para o PCC executado, chega-se a um modelo bem ajustado. O valor de R^2 explica satisfatoriamente a variância dos dados experimentais. A razão MQ_R/MQ_r é 7 vezes maior que $F_{8,8}$ ($MQ_R/MQ_r = 24,43$ e $F_{8,8} = 3,44$), ou seja, os valores experimentais estão próximos dos estimados e o modelo se ajusta aos dados. E a razão entre a média de falta de ajuste por média de erro puro é pequena, MQ_{faj}/MQ_{ep} igual a 0,27, menor que $F_{6,2}$ (19,33), confirmando que o modelo está bem ajustado.

Tabela 17 – ANOVA para a variável-resposta (% de degradação) do PCC para o AY23.

Fonte de Variação	SQ (Soma dos Quadrados)	GL (Graus de Liberdade)	MQ (Média Quadrática)
Regressão	342,30	8	42,79
Resíduo	14,01	8	1,75
Falta de ajuste	6,30	6	1,05
Erro puro	7,71	2	3,86
Total	356,31		
% de variação explicada (R^2)	96,07		
% máxima de variação explicável	97,84		

Com o modelo ajustado chegou-se a uma região ótima para a degradação dos corantes. Considerou-se, então, as condições $C_{H_2O_2} = 125$ mg L⁻¹, pH = 6,2 e vazão = 800 mL min⁻¹. (Figura 30).

Figura 30 – Região ótima de degradação para o corante AY23 (vazão = 800 mL min⁻¹).

Fonte: Autoria própria.

A vazão de 800 mL min⁻¹ foi a maior testada em todos os ensaios. Por esse motivo, foram realizados mais alguns experimentos variando-se apenas a vazão. A Figura 31 mostra os resultados desses experimentos, comprovando-se que 800 mL min⁻¹ é realmente a melhor vazão.

Figura 31 – Confirmação da melhor vazão para o sistema de degradação (1 h).

Fonte: Autoria própria.

Com os valores do ponto ótimo encontrados, pôde-se então determinar a cinética de degradação para os três corantes.

4.2 Cinética de Degradação

A cinética de degradação para os três corantes na mistura foi acompanhada em 12 pontos com intervalos iniciais (0-60 min) de 10 minutos, aumentando-se depois o intervalo para 20 minutos (60-120 min) e por fim 30 minutos (120-180 min). O modelo cinético ajustado para o AY23 foi ordem 1, com $k = (1,7 \pm 0,041) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,9904$. Como a degradação do AR92 e do AB9 foram muito baixas, não foi possível determinar o modelo de cinética de degradação. Apenas para fins de comparação, ajustaram-se o modelo de 1ª ordem aos dados desses dois corantes. A Tabela 18 apresenta os valores de k e R^2 para todos os corantes.

Tabela 18 – Constante cinética de degradação (k) e coeficiente de determinação (R^2) dos corantes.

Corante	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
AY23	$(1,7 \pm 0,041) \times 10^{-2}$	0,9904
AR92	$(1,3 \pm 0,065) \times 10^{-3}$	0,9302
AB9	$(1,6 \pm 0,096) \times 10^{-3}$	0,9063

Pode-se observar que a taxa de degradação do AY23 é uma ordem de grandeza maior que as do AR92 e do AB9. A Figura 32 mostra as curvas de degradação obtidas (experimentos em triplicata).

A Figura 33 ilustra a redução do pico do corante AY23, devido a degradação ao longo do tempo e o surgimento de outro pico com, t_R de 2,0 min, relacionado à formação de produto de degradação.

Figura 32 – Curvas de degradação dos corantes.

Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Cromatogramas do AY23 para diferentes tempos de degradação ($\lambda = 427$ nm).

Fonte: Autoria própria.

4.3 Eficiência do Processo

Alcançado o ponto ótimo para a degradação dos corantes, procedeu-se à determinação da mineralização, à identificação de produtos por LC-MS/MS e o ensaios de toxicidade, para avaliar a eficiência do processo empregado.

4.3.1 Mineralização

Análises de COT foram realizadas para determinar o grau de mineralização. Após 180 min de degradação (45 min de irradiação) não foi observada mineralização significativa para a solução da mistura dos corantes.

Esse fato é coerente, pois sabe-se que o descoramento ocorre muito mais rapidamente do que a mineralização de soluções de corantes (OZEN; AVIYENTE, 2003).

Zhang et al. (2006), utilizando o processo UV/H₂O₂/MO, notaram que a mineralização do corante AO7 ocorreu em dois estágios: nos primeiros 30 min, houve alta remoção de cor, praticamente 95%, contra apenas 7% de remoção de COT; em seguida, de 30 a 60 min, houve a completa descoloração da solução e aceleração da remoção de COT.

Empregando o processo UV/H₂O₂/MO, Parolin, Nascimento e Azevedo (2013), em 24 min de degradação, obtiveram 92% de descoloração do corante AY23, mas não obtiveram uma mineralização significativa.

4.3.2 Identificação dos produtos de degradação por LC-MS/MS

Primeiramente analisaram-se as amostras de cada corante puro sem tratamento, em seguida foram analisadas as amostras dos corantes puros após um tempo de tratamento e por ultimo foi analisada a amostra da mistura dos corantes após 180 min de tratamento.

As análises foram realizadas em um analisador de massa QTrap que apresenta normalmente poder de resolução 2000, sendo de baixa resolução, portanto as estruturas que serão expostas e discutidas nos resultados que aqui seguem são apenas proposições, para afirmar certamente precisar-se-ia de um analisador de alta resolução (WESTMAN-BRINKMALM; BRINKMALM, 2009).

O corante AB9 apresentou um tempo de retenção de 7,3 min que pode ser observado no cromatograma (Figura 34a) e o íon molecular m/z 747 (Figura 34b) que corresponde à massa molecular do AB9 com a ausência de dois íons sódio e a adição de um hidrogênio (Figura 35).

Figura 34 – Análise cromatográfica da solução inicial de AB9: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 7,3 min.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Estrutura correspondente a m/z 747.

Íon principal
 $[M - 2Na^+ + 1H]^-$ m/z 747

Fonte: Autoria própria.

O corante AR92 apresentou tempo de retenção de 11,3 min, que pode ser observado no cromatograma (Figura 36a). Por apresentar uma instabilidade perante aos potenciais aplicados para sua ionização, o corante AR92 apresentou vários fragmentos característicos que puderam ser utilizados para sua identificação. Foram eles: m/z 659, 705, 740 e 784 (Figura 36b). O íon m/z 784 corresponde à massa molecular do corante AR92 com a ausência de dois íons sódio (Figura 37).

O cromatograma do corante AY23 (Figura 38a) apresentou tempo de retenção de 6,0 min, confirmando a sua presença pelo aparecimento íon molecular de m/z 467 (Figura 38b), no respectivo espectro de massa, que corresponde à massa molecular do AY23 sem os três íons sódio e com a entrada de dois hidrogênios (Figura 39).

Figura 36 – Análise cromatográfica da solução inicial de AR92: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 11,3 min.

Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Íon do AR92 m/z 784.

Íons principais

$[M - 2Na^+ + 1H]^-$ m/z 784

$[M - 2Na^+ + 1H - CO_2]^-$ m/z 740

$[M - 2Na^+ + 1H - CO_2 - Cl]^-$ m/z 705

$[M - 2Na^+ + 1H - CO_2 - Cl - C-Cl]^-$ m/z 659

Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Análise cromatográfica da solução inicial de AY23: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 6,0 min.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Íon AY23 correspondente a m/z 467.

Íon principal
 $[M - 3Na^+ + 2H]^-$ m/z 467

Fonte: Autoria própria.

Com os corantes identificados, prosseguiu-se à análise de massas para as amostras após tratamento. Para os corantes AB9 e AR92, as amostras não apresentaram nenhum pico que fosse potencialmente um produto de degradação, enquanto que para o corante AY23, a partir de 30 min de tratamento, aparece uma nova banda cromatográfica em t_R 2,2 min (Figura 40).

Figura 40 – Análise cromatográfica da solução de AY23 após 30 min de tratamento: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 2,2 min.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Esse pico é mais aparente na amostra de AY23 após 180 min de tratamento, como já esperado, pois há maior quantidade de produto de degradação (Figura 41a).

Figura 41 – Análise cromatográfica da solução AY23 após 180 min de tratamento: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 2,2 min.

Fonte: Autoria própria.

O principal íon detectado em $t_R = 2,2$ min tem m/z 241 (Figura 41b), que se refere à possível entrada de uma hidroxila na molécula. A degradação de compostos orgânicos via radical hidroxila pode se dar normalmente de três formas:

- (a) Abstração de hidrogênio para compostos orgânicos saturados, tais como alcoóis;
- (b) Adição à dupla ligação para compostos orgânicos insaturados, tais como anéis aromáticos;
- (c) Transferência de elétrons, reduzindo o radical hidroxila a anion hidróxido (OH^-). Só ocorre quando as reações a e b são desfavorecidas (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; OZEN; AVIYENTE, 2003).

Para corantes, normalmente ocorre a adição do radical hidroxila ao grupo cromóforo ou ao anel aromático. Para corantes azoicos, em 60% dos casos ocorre a adição ao grupo cromóforo ($-N=N-$) resultando na rápida perda de cor. Nos restantes, a adição ocorre no anel aromático (OZEN; AVIYENTE, 2003).

Para tentar identificar o produto formado, procedeu-se à fragmentação (MS^2), Figura 42, sugerindo-se então o possível produto (Figura 43). O mecanismo de fragmentação está apresentado na Figura 44.

Figura 42 – Espectro de íons fragmentos do produto formado após tratamento (m/z 241).

Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Proposta do produto formado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Mecanismo de fragmentação proposto para o produto formado.

Fonte: Autoria própria.

Outra evidência de que o radical hidroxila foi adicionado ao anel aromático e não ao grupo cromóforo foi o fato de que não houve descoloramento da solução, apenas uma variação de cor, que pode-se observar pela comparação dos espectros UV-Vis da solução do corante AY23 antes e após tratamento (Figura 45).

Figura 45 – Comparação entre os espectros UV-Vis da solução do corante AY23 antes e após tratamento.

Fonte: Autoria própria.

A amostra da mistura dos corantes após 180 min de tratamento também apresentou em seu cromatograma um pico em $t_R = 2,2$ min, com respectivo espectro de massa apresentando um íon principal de m/z 241, referente ao produto do AY23 (Figura 46).

Os POA normalmente não propiciam uma rápida mineralização e muitas vezes formam produtos intermediários que podem vir a ser mais tóxicos que o poluente de origem. Os principais intermediários identificados na degradação de corantes azóicos em solução aquosa são compostos aromáticos hidroxilados, aminas aromáticas, naftoquinonas, compostos fenólicos e vários ácidos orgânicos (RIZZO, 2011).

Galindo, Jacques e Kalt (2000) investigaram os produtos da degradação por UV/H₂O₂ do corante azo Acid Orange 52 e observaram a formação de compostos aromáticos hidroxilados e derivados de benzeno como o fenol. Mesmo após um elevado tempo de degradação (37 h), não houve a completa mineralização da matéria orgânica, restando alguns ácidos alifáticos.

Figura 46 – Análise cromatográfica da mistura dos corantes com 180 min de tratamento: (a) cromatograma e (b) espectro de massas do composto com tempo de retenção de 2,2 min.

Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Ensaios de Ecotoxicidade

- *Daphnia similis*

Todas as concentrações testadas da amostra inicial da mistura dos corantes, não apresentaram toxicidade aguda para o organismo-teste *D. similis*, sendo que os corantes não causaram imobilidade para nenhum organismo.

As amostras após 180 min de degradação apresentaram alta toxicidade para a *D. similis*. Houve 100% de imobilidade dos organismos até para as amostras com diluição mais baixa (10%). Essa toxicidade é provavelmente devida ao produto de degradação formado, observado por cromatografia no $t_R = 2,2$ min e por LC-MS/MS com massa de 241 Da.

- *Lactuca sativa*

As amostras antes do tratamento não apresentaram toxicidade para o organismo-teste *L. sativa*, e os índices de germinação foram relativamente bons comparados ao controle (água mineral) (Figura 47). Já o índice de germinação diminuiu para 74% na amostra tratada (degradação por 180 min), como não houve diminuição de 50% do IG não se pode calcular CE_{50} para a amostra.

Figura 47 – Índice de germinação (%) nas diferentes amostras testadas.

Fonte: Autoria Própria.

4.4 Avaliação dos processos H_2O_2 , H_2O_2/MO , UV/MO e MO

A mistura dos três corantes foi submetida aos processos (1) H_2O_2 , (2) H_2O_2/MO , (3) UV/MO e (4) MO com o propósito de se avaliar seus efeitos na degradação dos corantes. Nota-se que a degradação utilizando apenas o H_2O_2 e H_2O_2/MO é bastante evidente, chegando a degradar 60% do corante AY23 e aproximadamente 15% dos corantes AR92 e AB9, em ambos os processos (Figuras 48 e 49). Portanto conclui-se que apenas o H_2O_2 é capaz de oxidar os corantes presentes na solução. A importância do H_2O_2 para este processo de degradação já estava clara a partir do resultado dos efeitos significativos (item 4.1).

O H_2O_2 é um oxidante forte, $E^0 = 1,78 \text{ V}$ (EPH), sendo capaz de oxidar diretamente alguns compostos orgânicos e inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; MATTOS, 2003). Zeng et al. (2012) obtiveram uma degradação de 26% de nitrobenzeno ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) utilizando apenas H_2O_2 (20 mg L^{-1}). Prasannakumar, Regupathi e Murugesan (2008) notaram que apenas o H_2O_2 ($7,5 \text{ g L}^{-1}$) degradou aproximadamente 60% de fenol (300 mg L^{-1}). Remya e Lin (2011) observaram a degradação de 14% de carbofurano (100 mg L^{-1}) utilizando apenas H_2O_2 (300 mg L^{-1}).

Figura 48 – Degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 para o processo H_2O_2 .

Fonte: Autoria própria.

Figura 49 – Degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MO}$.

Fonte: Autoria própria.

Para esses processos também se observou a formação de um produto no tempo de retenção 2,2 min, assim como para o processo UV/H₂O₂/MO.

Nos processos UV/MO e MO a degradação praticamente não ocorreu. No experimento utilizando-se apenas micro-ondas (Figura 50), as degradações dos corantes AY23, AR92 e AB9 foram de aproximadamente 2, 0,5 e 0,5%, respectivamente. Como previsto, as micro-ondas não têm energia suficiente para romper as ligações das moléculas (CÍRKVA; RELICH, 2011).

Figura 50 – Resultados da degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 com MO.

Fonte: Autoria própria

Uma pequena degradação foi observada com o processo UV/MO: 4, 8 e 3% para o AY23, o AR92e o AB9, respectivamente (Figura 51).

Figura 51 – Resultados da degradação dos corantes AY23, AR92 e AB9 com UV/MO.

Fonte: Autoria própria.

Comparando-se os 4 processos com o UV/H₂O₂/MO, nota-se a superioridade da degradação para este ultimo. A Figura 52 ilustra o resultado.

Figura 52 – Comparação entre os processos H₂O₂, H₂O₂/MO, UV/MO, MO e UV/H₂O₂/MO, para o corante AY23.

Fonte: Autoria própria.

Por se usar uma lâmpada LDE de mercúrio com ferro, não foi possível realizar experimentos utilizando-se apenas UV/H₂O₂, pois não havia à disposição uma lâmpada de mesmo espectro com eletrodo. Portanto, neste caso em particular, não se pode afirmar se as micro-

ondas tiveram alguma influência na degradação. No entanto, na literatura existem estudos que fizeram a comparação da degradação UV/H₂O₂ e o acoplamento UV/H₂O₂/MO, utilizando outras lâmpadas, que mostram claramente a eficiência das micro-ondas.

Han, Cha e Yang (2004) compararam a degradação do fenol utilizando um sistema com e sem micro-ondas com uma lâmpada convencional de mercúrio de baixa pressão (8 W). O acoplamento das micro-ondas ao processo UV/H₂O₂ possibilitou que a constante cinética fosse 60% maior e que se alcançasse 95% de mineralização, contra 40% sem micro-ondas.

Há também uma comparação do desempenho da lâmpada convencional de mercúrio com a de descarga sem eletrodo Hg (Ar) para o POA UV/H₂O₂. Zhang et al. (2006) demonstraram que a LDE (e as micro-ondas) foi 32% mais efetiva que a lâmpada convencional sem a radiação MO na degradação do corante Acid Orange 7.

5. CONCLUSÃO

O planejamento experimental foi uma ferramenta útil para se alcançar uma região de máxima degradação, pelo método UV/H₂O₂/MO, para os corantes e se obter a influência de alguns parâmetros envolvidos nesse tratamento, possibilitando ainda, a minimização dos erros sistemáticos e a quantidade de experimentos.

A cromatografia líquida foi utilizada para se determinar as concentrações dos corantes antes e após o tratamento. Apesar de os corantes poderem ser facilmente monitorados por espectrofotometria no visível, neste caso o emprego da cromatografia foi fundamental, pois o produto gerado na degradação também era colorido, o que tornaria a análise espectrofotométrica muito difícil.

Ao longo deste estudo, notou-se que o corante AY23, azóico, apresentou uma degradação superior comparado aos corantes AB9 e AR92, provavelmente por sua estrutura menos complexa. No entanto, apesar de se ter alcançado 98% de degradação do AY23, não houve mineralização dos compostos por esse tratamento. Apenas o H₂O₂ é capaz de degradar 60% do AY23. Não foi possível avaliar o processo UV/H₂O₂ sem as micro-ondas por não se ter disponível uma lâmpada convencional com o mesmo espectro de emissão da LDE.

O processo de degradação observado caracterizou-se pela hidroxilação dos corantes, gerando apenas um produto após o tratamento. Esse produto formado foi observado por cromatografia no t_R de 2,2 min. Através da técnica de LC-MS/MS foi proposta a estrutura deste produto como sendo o corante AY23 monohidroxilado.

O produto gerado pela degradação diminuiu o IG para o organismo teste *L. sativa*, mas não gerou toxicidade expressiva. No entanto, para o organismo teste *D. similis* a toxicidade foi bastante significativa, causando 100% de imobilização dos microcústeos em todas as concentrações testadas. Portanto, mesmo que a concentração do AY23 tenha diminuído, o produto formado a partir deste apresentou ecotoxicidade, mostrando que o processo não foi eficaz nesse contexto.

Conclui-se que o tempo de tratamento não foi suficiente para a mineralização dos corantes e por este motivo observou-se o produto tóxico que foi formado.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2012**. Ed. Especial. Brasília: ANA, 2012. 215p.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 3, n. 19, p. 320-330, 1996.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; CUAN, C. T. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review. **Global Nest Journal**, v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004.

ANLIKER, R.; CLARKE, E. A. The Ecology and Toxicology of Synthetic Organic Pigments. **Chemosphere**, v. 9, n. 10, p. 595-609, 1980.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, n. 4, p. 245-273, 2005.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: O estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO (ABIA). **O setor em Números**. 2012. Disponível em: < http://abia.org.br/vst/o_setor_em_numeros.html>. Acesso em: 21 jan. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). **Corantes e pigmentos: Definição**. Disponível em: < <http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 20 abr. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Estatísticas**. 2012. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/adm/Editor/Document/DADOS%20SITE.pdf>>. Acesso em 24 maio 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática. Toxicidade aguda. Método de ensaio de toxicidade com *Daphnia* spp. (crustacea, cladocera)**. Rio de Janeiro, 2009. p. 1-27.

BANKS, M. K.; SCHULTZ, K. E. Comparasion of plants for germination toxicity test in petroleum-contaminated soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 167, n. 1-4, p. 211-219, 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

BEZERRA, A. M.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BUENO, W. A.; DREGRÈVE, L. **Manual de laboratório de físico-química**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1980. 287p.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999. **Diário Oficial da União**, Brasília 09 de agosto de 1999. Seção 1, p. 69.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução nº 388, de 05 de agosto de 1999. **Diário Oficial da União**, Brasília 09 de agosto de 1999. Seção 1, p. 77.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução-RDC nº 39, de 30 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1 de setembro de 2010. Seção 1, p. 54.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, de 18 de março de 2005, nº 053, p. 58-63.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, de 16 de maio de 2011, nº 92, p. 89.

CHEN, H.; BRAMANTI, E.; LONGO, I.; ONOR, M.; FERRARI, C. Oxidative decomposition of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1808-15, 2011.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-9, 2002.

CÍRKVA, V.; RELICH, S. Microwave photochemistry and photocatalysis. Part 1: Principles and overview. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 248-264, 2011.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; AMANI GHADIM, A. R.; RASOULIFARD, M. H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 566-72, 2007.

DEJAEGHER, B.; HEYDEN, Y. V. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 56, n. 2, p. 141-58, 2011.

ECOLOGICAL AND TOXICOLOGICAL ASSOCIATION OF THE DYESTUFF MANUFACTURING INDUSTRY (ETAD). **ETAD Information on the 19th Amendment of the Restrictions on the Marketing and Use of certain azocolourants**. 2002. Disponível em: <<http://www.etad.com/lang-en/publications/information-notice.html?start=5>>. Acesso em: 24 maio 2012.

FERRARI, C.; LONGO, I.; TOMBARI, E.; BRAMANTI, E. A novel microwave photochemical reactor for the oxidative decomposition of Acid Orange 7 azo dye by MW/UV/H₂O₂ process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, n. 2-3, p. 115-121, 2009.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes : UV/H₂O₂ , UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 35-47, 2000.

GALINDO, C.; KALT, A. UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. **Dyes and Pigments**, v. 40, n. 1, p. 27-35, 1998.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, n. 2, p. 69-78, 2002.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004b.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HAN, D.-H.; CHA, S.-Y.; YANG, H.-Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study. **Water Research**, v. 38, n. 11, p. 2782-90, 2004.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Photochemistry with microwaves. Catalysts and environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 10, n. 2, p. 96-110, 2009.

HORIKOSHI, S.; TSUCHIDA, A.; SAKAI, H.; ABE, M.; SERPONE, N. Microwave discharge electrodeless lamps (MDELs). VI. Performance evaluation of a novel microwave discharge granulated electrodeless lamp (MDGEL) — Photoassisted defluorination of perfluoroalkoxy acids in aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 222, n. 1, p. 97-104, 2011.

JOHNSTON, B. R.; HIWASAKI, L.; KLAVER, I. J.; CASTILLO, A. R.; STRANG, V. **Water, cultural diversity, and global environmental change: Emerging trends, sustainable future?** Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. 560p.

KLÁN, P.; HÁJEK, M. CÍRKVA, V. The electrodeless discharge lamp: prospective tool for photochemistry Part 3 . The microwave photochemistry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 140, n. 3, p. 185-189, 2001.

KLÁN, P.; VAVRIK, M. Non-catalytic remediation of aqueous solutions by microwave-assisted photolysis in the presence of H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 1, p. 24-33, 2006.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p 78-82, 2002a.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Hydrogen peroxide assisted photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetic acid. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 1, p. 197-202, 2002b.

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

LINDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9225-9283, 2001.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination — a review. **The Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-66, 2011.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

OZEN, A. S.; AVIYENTE, V. Modeling the oxidative degradation of azo dyes: a density functional theory study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 24, p. 4898-4907, 2003.

PAROLIN, F.; NASCIMENTO, U. M.; AZEVEDO, E. B. Microwave-enhanced UV/H₂O₂ degradation of an azo dye (tartrazine): optimization, colour removal, mineralization and ecotoxicity. **Environmental Technology**, v. 34, n. 9-12, p. 1247-1253, 2013.

PARSON, S. A.; WILLIAMS, M. Introduction. In: PARSON, S. (Ed). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 1-6.

POUGNET, M. A. B. Modification of a commercial microwave oven for applications in the chemical laboratory. **Review of Scientific Instruments**, v. 64, n. 2, p. 529, 1993.

PRASANNAKUMAR, B. R.; REGUPATHI, I.; MURUGESAN, T. An optimization study on microwave irradiated decomposition of phenol in the presence of H₂O₂. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 83-91, 2009.

REMYA, N.; LIN, J.-G. Carbofuran degradation by the application of MW-assisted H₂O₂ process. **Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 46, n. 4, p. 350-359, 2011.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water research**, v. 45, n. 15, p. 4311-4340, 2011.

RODRIGUES, L. C. D. A.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B. S.; BEIJO, L.A.; KUMMROW, F. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 35, p. 1099-1108, 2013.

SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. V. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 2-3, p. 114-131, 2010.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS (SDC). **Introduction to the colour index: Classification System and Terminology**. 2013. Disponível em: < <http://www.colour-index.com/assets/files/upl/Introduction-to-the-Colour-Index-classification-system%20and%20terminology-April-2013.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2013.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS (SDC); AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS (AATCC). **Colour index**, 3. ed. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1971, v. 4, 6418 p.

STEFAN, M. I.; WILLAMSON, C. T. UV light-based applications. In: PARSON, S. (Ed). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 49-85.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP, 2004. v. 3. (Caderno Temático). Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 16 abr. 2012.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999.

TUHKANEN, A. T. UV/H₂O₂ processes. In: PARSONS, S. (Ed). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 86-110.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION - INTERNATIONAL HYDROLOGICAL PROGRAM (UNESCO-IHP). **Policy Brief on Mainstreaming cultural diversity in water resources management**. 2009. Disponível em: <http://www.unesco.org/water/ihp/pdf/CDW_FINAL_WEB.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2013.

VILHUNEN, S.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 9, n. 4, p. 323-330, 2010.

VON SONNTAG, C. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. **Water science and technology**, v. 58, n. 5, p. 1015-21, 2008.

WANG, H.; WANG, W. -X.; YANG, Y.; CAI, W. -M. Visible light induced photodegradation and phototoxicity of phloxine B and uranine. **Biomedical and Environmental Sciences : BES**, v. 21, n. 5, p. 438-41, 2008.

WESTMAN-BRINKMALM, A. M.; BRINKMALM, G. A mass spectrometer's building blocks. In: EKMAN, R.; SILBERRING, J.; WESTMAN-BRINKMALM, A. M.; KRAJ, A.(Ed.). **Mass spectrometry: instrumentation, interpretation, and applications**. New Jersey: John Wiley, 2009. v.1, p. 15-71.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2006. 478p.

ZENG, H.; LU, L.; LIANG, M.; LIU, J.; LI, Y. Degradation of trace nitrobenzene in water by microwave-enhanced H₂O₂-based process. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 6, n. 4, p. 477-483, 2012.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G.; QU, J. Oxidative decomposition of azo dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 183-189, 2006.

ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 60, n. 6, p. 824-827, 2005a.

ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L. Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 147-152, 2005b.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organics dyes and pigments**. New York: VCH, 1991. 475p.